

# UNIVERSITE SAAD DAHLAD DE BLIDA

**Faculté des Sciences**  
Département de Physique

## THESE DE DOCTORAT

En physique

Spécialité : Matériaux et composants

### ELABORATION ET CARACTERISATION DE L'OXYDE D'ETAIN EN COUCHES MINCES CONTENANT DES IMPURETES DE $Sb_{\gamma}$ , $Sb^{+3}$ ET $Sb^{+5}$

Par :

**HAIRECHE Sofiane**

Devant le jury composé de :

O. Mohammedi	Professeur, U. de Blida	Présidente
M. A. Benamar	Professeur, U. de Blida	Examineur
M. Derbal	Maitre de conférences, U. de Blida	Examineur
D. Ouadjaout	Directeur de recherche, CRTSE. Alger	Examineur
A. El Hdiy	Professeur, U.de Reims. France	Examineur
A. Boufelfel	Professeur, U. de Guelma	Rapporteur

Blida, janvier 2014

# Dédicace

Je dédie ce travail :

A ma très chère mère et mon très cher père.

A ma femme et mon fils LOUAY

A mes chers frères et mes très chères sœurs

A mon beau-père et ma belle-mère

A mes chers neveux, nièces et particulièrement Hamza

A mes très chers amis

Enfin, à tous ceux que j'aime

## ملخص

خلال هذا العمل التجريبي تم الوضع الطبقي لأكسيد القصدير النقي أو المحتوي على شوائب الأنتيموان على صفائح من الزجاج أو الكوارتز باستعمال طريقة التفاعل الكيميائي في وسط غازي بضغط عادي. على مستوى مخبر السطوح، السطوح البينية و الطبقات الرقيقة (LASICOM) في كلية العلوم بجامعة سعد دحلب بالبيدة تم تركيب جهاز الوضع الطبقي باستعمال الطريقة APCVD.

كل الشروط التجريبية وخصوصا درجة الحرارة و زمن الوضع الطبقي، تدفق الأكسجين وكمية الأنتيموان تم الاخذ بأحسنها اعتبارا للخصائص الكهربائية و الضوئية. هاته الخصائص هي التي جعلت من أكسيد القصدير النقي أو المحتوي على شوائب الأنتيموان الإختيار الأمثل في هاته الدراسة.

كل الخصائص الكهربائية، المورفولوجية، البنيوية و الضوئية تم الحصول عليها في احسن الشروط التجريبية. تمت كذلك معاينة سطح الرقائق باستعمال الميكروسكوب الضوئي، الالكتروني والمستعمل للقوى الذرية. تحصلنا من خلال هذا العمل على نتائج جيدة فيما يخص المقاومة السطحية  $8.33 \Omega/\square$  و الشفافية الضوئية 72 % للطيف المرئي، هاته النتائج تجعل من اكسيد القصدير اكثر المواد استعمالا في عائلة TCO. تحصلنا كذلك على متساويات المقاومة السطحية، طاقة المنع والصورة المثلى لرقائق اكسيد القصدير النقي و المحتوي على شوائب الأنتيموان من أجل أحسن الشروط التجريبية المذكورة أعلاه.

النتائج المحصل عليها يمكن تطبيقها في العديد من الميادين الكهروضوئية وميادين الكشف عن الغازات السامة.

**كلمات مفتاحية :** أكسيد القصدير، الأنتيموان، الطبقات الرقيقة ، نمو البلورات ، طاقة المنع، متساويات المقاومة، APCVD، الامتصاصية.

## RESUME

Dans ce travail, nous avons déposé l'oxyde d'étain non dopé et dopé à l'antimoine en couches minces sur des substrats en verre et en quartz en utilisant la technique de la croissance cristalline APCVD (déposition chimique en phase vapeur sous pression atmosphérique). Le dispositif expérimental de la technique APCVD a été mis au point au sien du laboratoire LASICOM de l'université Saad Dahlab de Blida.

Les conditions expérimentales, notamment la température et le temps de déposition ainsi que le débit d'oxygène et la concentration de dopage, sont choisies dans le but d'obtenir les meilleures propriétés électriques et optiques. Ces propriétés font de l'oxyde d'étain un matériau de choix dans cette étude.

Les propriétés structurales, morphologiques, électriques et optiques sont étudiées en fonction des conditions expérimentales. L'aspect microscopique et structural est étudié au moyen de microscopes optique, électronique, et à force atomique. Une résistance carrée de  $8.33\Omega/\square$  et une transmission optique de 72% obtenues dans ce travail font de l'oxyde d'étain en couches minces un matériau très compétitif dans la famille des TCO. Les courbes d'isoresistances, l'énergie de gap et la figure de mérite sont obtenues en fonction des conditions expérimentales citées plus haut.

Les propriétés physiques de l'oxyde d'étain dopé à l'antimoine en couches minces font l'objet de plusieurs applications notamment dans le domaine photovoltaïque et la détection des gaz polluants.

**Mots clés :** Oxyde d'étain, Antimoine, Couches minces, Croissance cristalline, Energie de gap, Isoresistance, APCVD, Absorbance.

## **Abstract**

In this work, the undoped and antimony-doped tin oxide thin films are deposited on glass and quartz substrates using the technique of crystal growth APCVD (Atmospheric pressure chemical vapor deposition). This technique was developed at the LASICOM laboratory in the Saad Dahlab University of Blida.

The experimental conditions including deposition temperature and time, the flow of oxygen and doping concentration are optimized according to the best electrical and optical properties.

These properties make the tin oxide material a good choice for this study. The structural, morphological, electrical and optical properties obtained are based on experimental parameters. The structural and microscopic appearance are observed using optical, electronic microscopy, and atomic force microscopy. A sheet resistance of  $8.33\Omega/\square$  and optical transmission of 72% make tin oxide thin films material a very competitive among the TCO family. Isoresistance curves, gap energy and the figure of merit are presented depending on experimental conditions mentioned above. These physical properties of tin oxide doped with antimony thin films are the subject of several applications especially in photovoltaic and gas detection.

**Keywords:** Tin oxide, Antimony, Thin films, Crystal Growth, Energy gap, Isoresistance, APCVD, Absorbance.

## Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire LASICOM (Surfaces, Interfaces et couches minces) du département de physique de la faculté des sciences à l'université Saâd Dahlab de BLIDA sous la direction de Mr. Derbal Morad. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé ainsi que pour sa participation active, ses conseils et sa disponibilité.

Je remercie tout particulièrement Mr. A. Boufelfel Professeur et directeur du laboratoire de Physique à l'université de Guelma, pour avoir encadré ma thèse. J'ai pu bénéficier de son aide scientifique valeureuse, de ses nombreux conseils, de sa confiance et de sa disponibilité. Je lui en suis très reconnaissant.

Je remercie le Professeur O. Mohammedi de la faculté des Sciences de l'université Saâd Dahlab de Blida qui a bien voulu présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent à l'ensemble des membres examinateurs du Jury, monsieur Pr. A. El Hdiy de l'université Champagne-Ardenne de Reims (France), monsieur M. A. Benamar Professeur à l'université Saad Dahlab de Blida, Monsieur D. Ouadjaout, directeur de recherche au CRTSE à Alger et monsieur M. Derbal maître de conférences (A) à l'université Saad Dahlab de Blida pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de ce travail et pour les critiques qu'ils ont apportées en tant que membres du jury.

Je tiens à remercier particulièrement Mr. A. Boumeddiene, enseignant à l'université Saâd Dahlab de Blida pour les conseils et les orientations fournis au cours de ce travail, sans oublier son soutien moral et psychologique qui m'a permis de mener à bien ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à Mr. Michel TROYON, Professeur et directeur de Laboratoire LMEN à l'université Champagne-Ardenne (Reims) de France, Mr R. Belal, directeur de Laboratoire Chimie physique moléculaire et macromoléculaire (LCPMM) à l'université Saâd Dahlab de BLIDA et Mr A. Abdellah Elhaj, directeur de Laboratoire de Mécanique Physique et Modélisation

Mathématique à l'université Dr. Yahia Farès de Médéa, pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires respectifs et aider à réaliser ce travail.

Je remercie tous les membres du laboratoire LASICOM : A. Demai, A. Alimessaoud, S. Ouir, F. Bouamra, B. Rekik, B. Boutahraoui, H. ouldarab pour m'avoir aidé à réaliser ce travail.

Je voudrais aussi remercier Mrs. S. Kouadik, M. Hamdache, E. Toubel, S. Flici, H. Mekhtiche, O. Cherroud, M. Bachen, D. Houatis, H. Zitouni enseignants à la Faculté des sciences et de technologies de l'université Dr. Yahia Farès de Médéa pour leurs conseils et remarques bénéfiques.

Mes reconnaissances et remerciements vont également à l'ensemble du personnel administratif et aux enseignants de la Faculté des sciences de l'université Saad Dahlab de Blida et de la Faculté des sciences et de la technologie de l'université Dr. Yahia Farès de Médéa.

Enfin, j'adresse mes remerciements à toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail.

# TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENT

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES

LISTE DES TABLEAUX

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE.....	18
1 ETAT DE L'ART DE L'OXYDE D'ETAIN EN COUCHES MINCES.....	21
1.1 Introduction.....	21
1.2 Domaines d'application de l'oxyde d'étain en couches minces.....	21
1.2.1 Conversion photovoltaïque.....	21
1.2.2 Détection des gaz.....	26
1.2.3 Filtre thermique.....	28
1.2.4 Stockage d'informations.....	29
1.2.5 Autres domaines d'applications.....	30
1.3 Propriétés physiques de l'oxyde d'étain .....	30
1.3.1 Propriétés structurales.....	31
1.3.2 Propriétés électriques.....	34
1.3.3 Propriétés optiques.....	37
1.3.4 Propriétés électroniques.....	39
1.3.5 Propriétés thermodynamiques.....	42
1.3.6 Quelques grandeurs physiques de l'oxyde d'étain.....	42
1.4 Dopage de l'oxyde d'étain en couches minces.....	43
1.5 Défauts en surface.....	44
1.6 Conclusion.....	46
2 CROISSANCE CRISTALLINE DES MATERIAUX.....	52
2.1 Introduction.....	52
2.2 Croissance cristalline des matériaux.....	52
2.2.1 Croissance cristalline des monocristaux. ....	53
2.2.1.1 La méthode de la zone fondue.....	53
2.2.1.2. La méthode de Bridgman-Stockbarger.....	54



2.2.1.3	La méthode de Czochralski (CZ).....	56
2.2.2	Croissance cristalline de couches minces.....	57
2.2.2.1	Méthodes physiques.....	57
2.2.2.2	Méthodes chimiques.....	61
2.3	Technique de croissance cristalline par la méthode CVD.....	64
2.3.1	Principe de la croissance cristalline par la méthode CVD.....	64
2.3.2	Mécanisme de formation des couches minces par CVD.....	67
2.3.3	Thermodynamique et cinétique de la technique CVD.....	68
2.3.4	Modes de la croissance cristalline.....	71
2.4	Croissance cristalline des TCO .....	71
2.5	Traitement thermique.....	74
2.5.1	Introduction.....	74
2.5.2	Types de traitement thermique.....	75
2.6	Conclusion.....	76
3	TECHNIQUES D'ANALYSE.....	77
3.1	Introduction.....	77
3.2	Paramètres caractéristiques.....	78
3.2.1	Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) .....	78
3.2.1.1	Introduction.....	78
3.2.1.2	Identification des atomes cibles.....	78
3.2.1.3	Sensibilité de la méthode.....	81
3.2.1.4	Mesure de l'épaisseur des couches.....	82
3.2.1.5	Dispositif expérimental.....	84
3.2.1.6	Calibrage de la chaîne.....	84
3.2.1.7	Procédure de simulation.....	86
3.2.2	Ellipsométrie.....	86
3.2.2.1	Introduction.....	86
3.2.2.2	Principe.....	87
3.2.2.3	Appareillage .....	89
3.3	Analyse structurale et morphologique.....	90
3.3.1	La diffraction des rayons X (XRD).....	90
3.3.1.1	Introduction.....	90
3.3.1.2	Conditions de diffraction.....	91
3.3.1.3	Taille des grains (formule de Debye Scherrer).....	92
3.3.1.4	Paramètres de diffractomètre.....	92
3.3.2	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	94
3.3.2.1	Introduction.....	94

3.3.2.2	Principe.....	95
3.3.2.3	Préparation des échantillons et appareillage.....	97
3.3.2.4	Traitement des images MEB.....	97
3.3.2.5	Analyse EDS .....	97
3.3.3	La microscopie à force atomique (AFM) .....	99
3.3.3.1	Généralités.....	99
3.3.3.2	Principe de fonctionnement.....	100
3.3.3.3	Dispositif expérimental.....	105
3.3.3.4	Interprétation des images obtenues.....	106
3.4	caractérisations électrique et optique.....	108
3.4.1	Résistance en surface.....	108
3.4.1.1	Principe de mesure de la résistance en surface.....	108
3.4.1.2	Description du dispositif expérimental de la mesure de la résistance carrée $R_{\square}$ .....	110
3.4.1.3	Courbes d'isorésistance carrée.....	111
3.4.2	Caractérisation optique.....	111
3.4.2.1	Théorie de l'absorbance.....	111
3.4.2.2	Appareillage.....	113
3.5	Conclusion.....	116
4	ELABORATION DE L'OXYDE D'ETAIN EN COUCHES MINCES.....	117
4.1	Introduction.....	117
4.2	Déposition de l'oxyde d'étain en couches minces par la technique APCVD.....	117
4.2.1	Préparation des substrats.....	118
4.2.2	Préparation des solutions.....	120
4.2.3	Déposition de l'oxyde d'étain non dopé et dopé Sb en couches minces... ..	121
4.2.3.1	Principe.....	121
4.2.3.2	Dispositif expérimental.....	124
4.2.3.3	Stabilisation de la température de déposition.....	125
4.2.4	Conditions expérimentales.....	126
4.3	Traitement thermique.....	128
4.4	Tests préliminaires.....	129
4.5	Paramètres caractéristiques.....	130
4.6	Conclusion.....	133
5	PROPRIETES STRUCTURALE ET MORPHOLOGIQUE.....	134
5.1	Introduction.....	134
5.2	Propriétés structurales.....	135
5.2.1	Effet des conditions d'élaboration.....	135

5.2.1.1	Effet du temps et de la température de déposition.....	135
5.2.1.2	Dépôts de l'oxyde d'étain non dopé.....	138
5.2.1.3	Dépôts de l'oxyde d'étain en couches minces dopé à l'antimoine..	141
5.3	Propriétés morphologiques.....	146
5.3.1	Mode et mécanisme de la croissance cristalline.....	147
5.3.2	Energie de formation de couches minces.....	149
5.3.3	Force d'adhérence de couches minces.....	150
5.3.4	Morphologie du dépôt de l'oxyde d'étain non dopé et dopé à l'antimoine	152
5.3.5	Taille des grains.....	159
5.4	Conclusion.....	160
6	CARACTERISATIONS ELECTRIQUE ET OPTIQUE.....	162
6.1	Introduction.....	162
6.2	Résistance carrée en surface.....	163
6.2.1	Résistance carrée en fonction des conditions d'élaboration.....	163
6.2.2	Courbes d'isoresistance carrée.....	169
6.2.3	Influence de la température du milieu.....	171
6.2.4	Energie d'activation.....	173
6.3	Caractérisation optique.....	174
6.3.1	Spectres d'absorbance et de transmission optique.....	175
6.3.2	Gap d'énergie.....	180
6.3.3	Application : conversion photovoltaïque .....	185
6.4	Conclusion.....	189
	CONCLUSION GENERALE.....	192
	ANNEXES.....	194
	REFERENCES.....	197
	ARTICLE DE LA PUBLICATION INTERNATIONALE	

## Liste des illustrations graphiques

<b>Chapitre 1 : Etat de l'art de l'oxyde d'étain en couches minces</b>	<b>Page</b>
Figure 1.1 Diagramme de différentes sources d'énergie dans le monde.....	22
Figure 1.2 Sources d'énergie dans le monde.....	23
Figure 1.3 Principe de fonctionnement de la cellule solaire.....	24
Figure 1.4 (a) Détecteur TGS de gaz CO <sub>2</sub> à base de ZnO (b) pays constructeurs de détecteurs de gaz.....	28
Figure 1.5 Statistique sur le marché des détecteurs de gaz en projection future.....	28
Figure 1.6 Transmission de l'oxyde d'étain en couches minces en fonction de la concentration de dopage Sb/Sn.....	29
Figure 1.7 Cellule élémentaire de l'oxyde d'étain.....	31
Figure 1.8 Mailles élémentaires primitives des plans atomiques (110) et (002) .....	32
Figure 1.9 Zone de Brillouin du réseau tétragonal simple.....	32
Figure 1.10 Famille du plan (110) de l'oxyde d'étain formé par 7 couches atomiques et une cellule élémentaire (1x1) P optimisées .....	33
Figure 1.11 Spectre XRD de l'oxyde d'étain (SnO <sub>2</sub> _JCPDS, Card no. 41-1445.1989).....	34
Figure 1.12 Etat énergétique des donneurs .....	35
Figure 1.13 Résistivité en fonction de la concentration de dopage Sb/Sn.....	36
Figure 1.14 Concentration des porteurs de charges n en fonction de la concentration de dopage Sb/Sn.....	36
Figure 1.15 Structure de bandes d'énergie de SnO <sub>2</sub> stœchiométrique non dopé (a) et dopé à l'antimoine(b).....	40
Figure 1.16 Structure de bandes d'énergie de la surface du SnO <sub>2</sub> (SLAB) non dopé (a) et dopé à l'antimoine (b) (20%.atm).....	40
Figure 1.17 Densité d'état de l'oxyde d'étain (a) non dopé et (b) dopé à l'antimoine.....	41
Figure 1.18 Types de défauts en surface d'un matériau solide.....	45
<b>Chapitre 2 : Croissance cristalline des matériaux</b>	
Figure 2.1 Schéma de principe de la méthode de la zone fondue.....	54
Figure 2.2 Schéma de principe de la méthode de tirage Bridgman.....	55
Figure 2.3 Schéma de principe de la méthode de tirage Czochralski(CZ).....	56
Figure 2.4 Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.....	59
Figure 2.5 Schéma de principe de la croissance cristalline par la technique MBE.....	60
Figure 2.6 Schéma de principe de la croissance cristalline par spray pyrolyse.....	62
Figure 2.7 Diagramme de la technique de la croissance cristalline RGTO.....	63
Figure 2.8 Schéma de principe de la croissance cristalline par la technique CVD.....	64
Figure 2.9 Zones réactives dans la chambre de déposition de la technique CVD.....	65
Figure 2.10 Réacteurs utilisés dans la technique APCVD.....	66

Figure 2.11	Sites d'adsorption présents à la surface du substrat (a) adsorption et absorption d'atomes. (b) adsorption de molécules. (c) adsorption de dimères.....	67
Figure 2.12	Phénomènes de la croissance cristalline à la surface du substrat.....	68
Figure 2.13	Etapes chronologiques de la formation de couches minces par la technique CVD....	70
Figure 2.14	Modes de croissance (a) Frank-van der Merwe (b) Volmer Weber (c) Stranski Krastanov.....	72

### Chapitre 3 : Techniques d'analyse

Figure 3.1	Collision d'un projectile avec un ion cible.....	79
Figure 3.2	Résolution en masse.....	80
Figure 3.3	Schéma expliquant la rétrodiffusion d'une particule par un ion profond.....	83
Figure 3.4	Dispositif expérimental de la RBS.....	85
Figure 3.5	Interaction champ électromagnétique – surface de la matière .....	88
Figure 3.6	Schéma de base de l'ellipsomètre ELXO2-C à laser He-Ne (6328 Å ).....	90
Figure 3.7	Schéma du principe de la diffraction des RX par les cristaux.....	91
Figure 3.8	Configuration du montage $\theta$ - $\theta$ .....	93
Figure 3.9	Diffraction des RX par les plans réticulaires d'indice de Miller (hkl).....	94
Figure 3.10	Principe du microscope électronique à balayage (SEM).....	95
Figure 3.11	Phénomènes physiques produit de l'interaction électrons-matière.....	96
Figure 3.12	Schéma de principe de l'émission de RX.....	98
Figure 3.13	Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM).....	101
Figure 3.14	(a) courbe type d'approche-retrait ; mesure de la force d'adhésion. (b) Mode LFM ; mesure des forces latérales (forces de friction) à l'aide d'une photodiode coupée en quatre quadrants.....	102
Figure 3.15	Principe d'imagerie de la topographie en mode "tapping" à amplitude maintenue constante.....	103
Figure 3.16	Principe de mesure de la force latérale par AFM.....	104
Figure 3.17	Modélisation de la force latérale .....	105
Figure 3.18	Principe d'imagerie de la force latérale par AFM.....	105
Figure 3.19	Microscope à forces atomiques AFM (laboratoire de recherche en nanosciences LRN de l'université de REIMS Champagne-Ardenne (France).....	106
Figure 3.20	Disposition des deux pointes pour la mesure de la résistance en surface.....	109
Figure 3.21	Disposition des quatre pointes (modèle de Valdès).....	109
Figure 3.22	Dispositif expérimental de la mesure de la résistance carrée en surface par la méthode des 4 pointes (laboratoire microélectronique-université de Sidi Belabess)..	110
Figure 3.23	Résistivimètre CMT-SR 2000N (UDTS) .....	111
Figure 3.24	Transitions optiques dans les matériaux semi-conducteurs à (a) gap direct et (b) gap indirect.....	112
Figure 3.25	Spectrophotomètre UV-Visible, Modèle : UV-1201-SHIMADZU (Laboratoire LCPMM-USDB) .....	113
Figure 3.26	Techniques d'analyse utilisées dans le domaine des matériaux.....	115

## Chapitre 4 : Elaboration de l'oxyde d'étain en couches minces

Figure 4.1	Etats de la surface des substrats en verre obtenu par microscope optique(x400), (a) sans nettoyage (b) avec nettoyage.....	118
Figure 4.2	Etapes de nettoyage des substrats et leurs supports substrat (a) acide chlorhydrique (b) dichlorométhane (c) éthanol (d) eau distillée.....	119
Figure 4.3	Disposition des substrats dans la deuxième zone du four.....	119
Figure 4.4	Dispositif expérimental de la technique de croissance cristalline APCVD.....	125
Figure 4.5	Evolution de la température de chauffage en fonction du temps pour une vitesse de 3°C/min .....	126
Figure 4.6	Test électrique de mesure de la résistance en surface.....	129
Figure 4.7	Variation de l'épaisseur de l'oxyde d'étain en couches minces déposé sur des substrats en verre en fonction (a) du temps et (b) de la température de déposition....	131
Figure 4.8	Spectre RBS de dépôt de l'oxyde d'étain non dopé en couches minces .....	131
Figure 4.9	Epaisseur de l'oxyde d'étain en fonction de la concentration massique Sb/Sn.....	132
Figure 4.10	Variation de l'indice de réfraction(a) coefficient d'extinction (b) en fonction de la température de déposition pour une longueur d'onde incidente $\lambda_{\text{He-Ne}} = 6328\text{\AA}$ .....	132
Figure 4.11	Variation de l'indice de réfraction (a) coefficient d'extinction(b) en fonction du temps de déposition pour une longueur d'onde incidente $\lambda_{\text{He-Ne}} = 6328\text{\AA}$ .....	133

## Chapitre 5 : Propriétés structurale et morphologique

Figure 5.1	Spectre XRD normalisé de couches minces d'oxyde d'étain non dopés en fonction du temps(a) et de la température (b) de déposition.....	137
Figure 5.2	(a)Spectre de diffraction des RX normalisé de l'oxyde d'étain en couches minces non dopé déposé à $t=10\text{min}$ , $T=400^\circ\text{C}$ et $r=5\text{ml/min}$ . (b) SnO <sub>2</sub> _JCPDS, Card no. 41-1445.1989.....	139
Figure 5.3	Maille élémentaire de dépôt de l'oxyde d'étain en couches minces obtenue par la technique APCVD.....	141
Figure 5.4	Spectres de diffraction des RX normalisés de l'oxyde d'étain en couches minces dopé à l'antimoine de 0 à 6% et déposé à $t_d = 10\text{ min}$ , $T_d=400^\circ\text{C}$ et $r=5\text{ml/min}$ .....	143
Figure 5.5	Spectres EDS normalisés de l'oxyde d'étain dopé à l'antimoine en couches minces...	145
Figure 5.6	Image MEB de la surface de SnO <sub>2</sub> non dopé déposé à une température 400°C et un temps de déposition de (a) 7.5min (b) 10min (c)12.5 min.....	147
Figure 5.7	Morphologie en fonction de l'agrandissement de la surface du dépôt de l'oxyde d'étain non dopé en couches minces déposées à $T= 425^\circ\text{C}$ , $t =10\text{min}$ et $r=5\text{ml/min}$ ....	148
Figure 5.8	Energie de formation en fonction de la température de déposition.....	149
Figure 5.9	Energie de formation en fonction de la pression d'oxygène.....	150
Figure 5.10	Images AFM de la force latérale de la surface de l'oxyde d'étain en couches minces déposé à 10min, 400°C et dopé à (a) 0%, (b) 3% et (c)6%.....	151
Figure 5.11	Image MEB de la surface de l'oxyde d'étain non dopé en couches minces déposé à $T_d = 400^\circ\text{C}$ et $t_d = 10\text{ min}$ .....	152

Figure 5.12	Image MEB de la surface de l'oxyde d'étain en couches minces déposé avec les conditions (10min, 400°C, 5%) avant recuit (a) après recuit (b).....	153
Figure 5.13	Image MEB de la surface de l'oxyde d'étain en couches minces déposé à 10min, 400°C et dopé à l'antimoine de $x=0$ à 6 %.....	156
Figure 5.14	Analyse par AFM d'un dépôt de l'oxyde d'étain non dopé déposé à 400°C, 10min et 5 ml/min (a) Image AFM à 2D et (b) 3D (c) évaluation statistique de la rugosité.....	157
Figure 5.15	Images AFM de la surface de l'oxyde d'étain en couches minces élaboré à 10min, 400°C et dopé (a) 0%, (b) 3% (c)6%.....	158

## Chapitre 6 : Caractérisation électrique et optique

Figure 6.1	Variation de la résistance carrée en fonction de la température et du temps de déposition.....	164
Figure 6.2	Influence du traitement thermique sur la résistance carrée (a)en fonction de la température et (b) en fonction du temps de déposition.....	164
Figure 6.3	Figure 6.3: Variation de la résistance carrée en surface de l'oxyde d'étain déposé sur des substrats en quartz en fonction de la température de déposition.....	165
Figure 6.4	Variation de la résistance carrée en fonction de la concentration de dopage $x$ (%) de couches mince d'oxyde d'étain dopé à l'antimoine.....	166
Figure 6.5	Variation de résistance carrée en fonction du flux d'oxygène $r$ (ml/min) de couches minces d'oxyde d'étain dopé à 3% d'antimoine.....	168
Figure 6.6	Courbes d'isoresistance carrée en surface des couches minces d'oxyde d'étain obtenues avec un temps de déposition de 15 min et des températures de déposition de 325 °C (a) et 400 °C (b). X et Y sont les dimensions géométriques de l'échantillon.....	170
Figure 6.7	Courbes d'isoresistance carrée en surface des couches minces d'oxyde d'étain déposées à une température $T = 350$ °C et des temps de déposition de 5min (a) et 10 min(b). X et Y sont les dimensions géométriques de l'échantillon.....	171
Figure 6.8	Variation de la résistance carrée en fonction de la température de mesure pour des couches minces de l'oxyde d'étain déposées à 10 min , 400°C, $x=3\%$ et $r =5\text{ml/min}$ .....	172
Figure 6.9	Variation de la résistance carrée dans la région I et II de la figure 6.8.....	172
Figure 6.10	Variation de $\text{Ln}(R)$ en fonction de l'inverse de la température.....	174
Figure 6.11	Spectres de l'absorbance et de la transmission de couches minces d'oxyde d'étain en fonction de la température et le temps de déposition.....	175
Figure 6.12	Spectres de l'absorbance et de la transmission de couches minces d'oxyde d'étain obtenues avec un temps de déposition de 10 min.....	176
Figure 6.13	Influence de traitement thermique sur les spectres d'absorbance et de transmission	176

Figure 6.14	Spectres de l'absorbance et de la transmission des couches minces d'oxyde d'étain déposées sur des substrats en quartz avec un temps de déposition de 10 min.....	177
Figure 6.15	Spectre de transmission en fonction de la concentration de dopage $x=\text{Sb}/\text{Sn}$ de l'oxyde d'étain en couches minces ( $T_d=400$ , $t_d=10\text{min}$ ).....	178
Figure 6.16	Spectre de transmission en fonction du flux de l'oxygène de l'oxyde en couches minces ( $T_d=400$ , $t_d=10\text{min}$ ).....	179
Figure 6.17	Spectres $(\alpha \cdot hv)^2$ en fonction ( $hv$ ) de couches minces d'oxyde d'étain déposées avec des conditions expérimentales différentes : (a) 5 min (b) 10 min.....	180
Figure 6.18	Spectres $(\alpha \cdot hv)^2$ en fonction de l'énergie incidente ( $hv$ ) de couches minces d'oxyde d'étain déposées avec des conditions expérimentales différentes : (a) $325^\circ\text{C}$ (b) $400^\circ\text{C}$ .....	181
Figure 6.19	Spectre de $(\alpha \cdot hv)^2$ en fonction de l'énergie de l'onde incidente et en fonction de la concentration de dopage $x=\text{Sb}/\text{Sn}$ .....	182
Figure 6.20	Energie de gap en fonction de la concentration de dopage $\text{Sb}/\text{Sn}$ .....	183
Figure 6.21	Spectre de $(\alpha \cdot hv)^2$ en fonction de l'énergie de l'onde incidente pour différentes valeurs de flux d'oxygène.....	183
Figure 6.22	Figure de mérite en fonction de la température(a) et du temps de déposition (b) de l'oxyde d'étain non dopé.....	186
Figure 6.23	Courbes représentatives de la variation de la figure de mérite en fonction de $y$ .....	186



## Liste des tableaux

	<b>Page</b>
<b>Chapitre 1 : Etat de l'art de l'oxyde d'étain en couches minces</b>	
Tableau 1.1 Propriétés de quelques matériaux de la famille TCO en couches minces.....	25
Tableau 1.2 Propriétés thermodynamique de l'oxyde d'étain ( <sup>(*)</sup> $z = \alpha^2/K$ . $\rho$ ) .....	42
Tableau 1.3 Propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'étain.....	43
Tableau 1.4 Propriétés physiques de l'oxyde d'étain en couches minces.....	47
 <b>Chapitre 2 : Croissance cristalline des matériaux</b>	
Tableau 2.1 Techniques de la croissance cristalline .....	73
Tableau 2.2 Techniques dérivables de la croissance cristalline par CVD .....	74
 <b>Chapitre 4 : Elaboration de l'oxyde d'étain en couches minces</b>	
Tableau 4.1 Différents techniques et modes d'incorporation de l'antimoine .....	123
Tableau 4.2 Conditions expérimentales de la déposition d'oxyde d'étain non dopé et dopé à l'antimoine .....	128
 <b>Chapitre 5 : Propriétés structurale et morphologique</b>	
Tableau 5.1 Indexation des raies caractéristiques de la figure 5.2.....	140
Tableau 5.2 Valeurs comparatives des paramètres de maille (a et c) de l'oxyde d'étain en couches minces avec d'autres travaux expérimentaux et théoriques.....	140
Tableau 5.3 Intensité des orientations préférentielles en fonction du rapport de concentration massique Sb/Sn.....	143
Tableau 5.4 variation en fonction de la concentration de dopage des paramètres de maille.....	144
Tableau 5.5 valeurs comparatives du rapport de concentration massique Sb/Sn en solution et en couches minces.....	146
Tableau 5.6 propriétés microstructurales de l'oxyde d'étain en fonction du rapport de concentration massique Sb/Sn (%).....	155
Tableau 5.7 Valeurs de la rugosité de l'oxyde d'étain en surface en fonction du rapport de concentration massique Sb/Sn (%). .....	159
Tableau 5.8 Taille des grains en fonction du rapport de concentration massique Sb/Sn (%). .....	160
 <b>Chapitre 6 : Caractérisation électrique et optique</b>	
Tableau 6.1 Valeurs comparatives de la résistance carrée avec d'autres travaux expérimentaux et théoriques.....	169
Tableau 6.2 Valeurs comparatives du coefficient de transmission en fonction des conditions expérimentales pour des techniques de déposition différentes.....	178
Tableau 6.3 Valeurs d'Eg (eV) en fonction du temps et de la température de déposition.....	181
Tableau 6.4 Valeurs comparatives de l'énergie de gap Eg (eV) avec d'autres travaux expérimentaux et théoriques.....	184

Tableau 6.5	Figure de mérite en fonction du temps et de la température de déposition pour une longueur d'onde incidente de 600 nm.....	187
Tableau 6.6	Figure de mérite en fonction de la concentration de dopage pour une longueur d'onde incidente de 600 nm.....	187
Tableau 6.7	Figure de mérite en fonction de la pression d'oxygène pour une longueur d'onde incidente de 600 nm.....	188
Tableau 6.8	Valeurs comparatives de la figure de mérite avec d'autres travaux expérimentaux (a)méthode de Haacke (*)molaire .....	189
Tableau 6.9	Caractéristiques électriques et optiques optimales de couches minces d'oxyde d'étain non dopé et dopé à l'antimoine déposées sur des substrats en verre.	191

## SYMBOLES ET ABREVIATIONS

A	ABS	Absorbance
	AFM	Atomic forces microscope
	APCVD	Atmospheric pressure chemical vapor deposition
B	BC	Bande de conduction
	BV	Bande de valence
C	CRNA	Centre de Recherche Nucléaire d'Alger
	CVD	Chemical vapor deposition
	CZ	Czochralski
D	DFT	Density functional theory
	DRX	Diffraction des rayons X
E	EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
	E <sub>g</sub>	Energie de gap
	EJM	Epitaxie par jets moléculaires
F	FMM	Force Modulation Microscopy
	FTO	Fluor doped tin oxide
I	ITO	Indium doped tin oxide
L	LEED	Low-energy electron diffraction
	LFM	Lateral Force Microscopy
M	MBE	Molecular Beam Epitaxy
	MCA	Analyseur multicanaux
	MEB	Microscope électronique à balayage
	MET	Microscope électronique à transmission
	MFM	Magnetic Force Microscopy
N	NSOM	Microscopie optique en champ proche
P	PDM	Phase Detection Microscopy
	PVD	Physical vapor deposition
R	RBS	Rutherford Backscattering Spectrometry
	RGTO	Croissance rhéotaxial d'oxydation thermique
	RHEED	Reflection high-energy electron diffraction
S	SEM	Scanning Electron Microscopy
	STM	Microscopie à effet tunnel
T	TCO	Transparent Conducting Oxide
	TGS	Taguchi Gas Sensors
U	UDTS	Unité de développement de la technologie du Silicium
	UHV	Ultra High vacuum
X	XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

## INTRODUCTION GENERALE

Au cours des dernières années, les questions énergétiques et les problèmes liés à la pollution atmosphérique sont au cœur des préoccupations politiques, économiques et environnementales. Les sources d'énergie renouvelable sont amenées à prendre une part croissante de notre production globale d'énergie, afin de répondre aux défis liés à l'épuisement de la matière première (pétrole), les déchets nucléaires et la pollution atmosphérique [1-3]. Le développement de ces deux volets de recherches (énergie renouvelable et détection des gaz) s'explique à la fois par l'étude intensive des propriétés des matériaux aussi bien du point de vue fondamental que du point de vue application et par le progrès des techniques de déposition des matériaux en couches minces ou massifs [4-6].

L'élaboration des matériaux métalliques, semi-conducteurs ou céramiques en couches minces ou massif occupe avec les procédés de dopage l'essentiel de la technologie de fabrication des composants électroniques [7-10]. Les structures multicouches, les capacités MOS, les cellules photovoltaïques ou les détecteurs de gaz sont à base de couches minces [11-15].

Parmi les matériaux semi-conducteurs, les oxydes de métaux transparents et conducteurs TCO tels que  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuAlO}_2$ ,  $\text{CuInO}_2$ ,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{InSbO}_4$ ,  $\text{CdSnO}_{22}$ ... etc. sont très remarquables par leurs propriétés physico-chimiques et notamment leurs propriétés électrique et optique. Ces dernières sont représentées respectivement par une faible résistivité électrique de l'ordre  $(1-5)10^{-4}\Omega.\text{cm}$  et une bonne transmission optique dans le visible ( $\approx 85\%$ ) [16-33].

Le dioxyde d'étain est facilement obtenu sous forme de couches minces par les différentes techniques de croissances cristallines telles que la pyrolyse par spray, la CVD, la pulvérisation cathodique, la RGTO, le Sol-Gel...etc [34-40]. Actuellement, le dioxyde d'étain est très compétitif dans des multiples domaines de l'industrie optoélectronique et ses propriétés électriques et optiques sont modifiées selon le domaine d'application par le dopage aux éléments métalliques

[41-43]. Avec une résistivité de  $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ , une transmission de 90% dans le visible et un gap de 3.51 eV, les couches minces de l'oxyde d'étain présentent un intérêt particulier parmi les autres matériaux TCO. Utilisé comme couche antireflet, l'oxyde d'étain permet, en réduisant les pertes par réflexion, d'améliorer le rendement photovoltaïque. En plus, l'incorporation des éléments métalliques avec de faibles quantités améliore considérablement la sensibilité électrique de l'espèce gazeuse [44-50].

Le contrôle des propriétés électrique et optique de couches minces est donc un paramètre clef afin de pouvoir utiliser l'oxyde d'étain dans les différents domaines industriels. L'amélioration de la conductivité en surface est liée aux déficits d'oxygène et aux concentrations de dopage aux éléments métalliques, tandis que cette amélioration provoque une diminution de la transmission optique [51-57]. Plusieurs travaux expérimentaux et théoriques se sont intéressés par l'obtention d'une conductivité élevée en gardant la bonne transmission au visible. Pour ce faire, deux thèmes de recherche sont lancés dans le présent contexte. Le premier concerne l'optimisation de la concentration de dopage pour gérer le compromis entre la transmission et la conductivité. Tandis que le deuxième, cherche de nouveaux matériaux dopants dits « matériaux lights » dont leurs conductivités varient en fonction de dopage en préservant la bonne transmission optique [58-61].

Notre sujet de thèse s'inscrit dans cette perspective qui consiste à déposer et caractériser des couches minces d'oxyde d'étain non dopé et dopé à l'antimoine par la technique APCVD (Déposition Chimique en phase Vapeur sous Atmosphère libre). Nous avons mis en point au laboratoire Surfaces, Interfaces et Couches Minces (LASICOM) un procédé d'élaboration de couches minces basé sur la technique de la croissance cristalline CVD. De plus, nous présentons dans ce travail une contribution originale à l'amélioration des propriétés électriques et optiques de l'oxyde d'étain dopé à l'antimoine en couches minces. L'optimisation des paramètres expérimentaux nous a permis d'obtenir des dépôts de l'oxyde d'étain de faible résistivité en surface et de bonne transmission optique dans le domaine du visible.

Le premier chapitre présente un état de l'art sur les matériaux TCO et en particulier le dioxyde d'étain et ces applications. Nous présenterons également une synthèse sur les propriétés physiques de l'oxyde d'étain non dopé et dopé

aux éléments métalliques. Au second chapitre, nous décrivons brièvement les techniques de la croissance cristalline de couches minces et de massifs. Les techniques d'analyse, les théories physiques correspondantes et les appareillages utilisés dans ce travail sont présentés dans le troisième chapitre. Le 4<sup>ème</sup> chapitre décrit en détail la procédure expérimentale d'élaboration (APCVD) de l'oxyde d'étain non dopé et dopé à l'antimoine ainsi que les conditions expérimentales et les paramètres caractéristiques. Le noyau du travail est présenté dans le cinquième chapitre où on discutera les propriétés structurale, microstructurale et morphologique. Ainsi, le mode et le mécanisme de la croissance cristalline par APCVD sont évoqués. Le sixième chapitre, comprend les propriétés électriques et optiques de l'oxyde d'étain regroupées et comparées aux autres travaux expérimentaux et théoriques. Enfin, nous avons retenu en conclusion générale les propriétés électriques et optiques optimales obtenues dans les meilleures conditions d'expérience.

# CHAPITRE 1

## ETAT DE L'ART DE L'OXYDE D'ETAIN EN COUCHES MINCES

### 1.1 Introduction

Les matériaux TCO (Transparent Conducting Oxide) en couches minces présentent actuellement un intérêt industriel très important du fait de leurs propriétés électriques et optiques particulières. L'intérêt s'est multiplié dans les applications de la conversion photovoltaïque, la détection des gaz, le stockage d'information, l'isolation thermique et dans d'autres domaines d'applications en microélectronique. Ces applications créent une concurrence entre les sociétés productrices d'énergie et entre celles des systèmes de surveillance notamment dans le domaine militaire. Le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) est parmi les matériaux les plus utilisés de la famille TCO grâce à ses propriétés physiques et notamment sa stabilité thermodynamique, chimique et mécanique [62-64].

Dans ce premier chapitre, une synthèse sur les propriétés physiques de l'oxyde d'étain est présentée selon les principaux domaines d'applications notamment la conversion photovoltaïque et la détection des gaz. Nous présenterons également un état d'art sur les différentes techniques et mécanismes de dopage. Enfin, les défauts cristallins existants au niveau de la surface sont rappelés.

### 1.2. Domaines d'application de l'oxyde d'étain en couches minces

#### 1.2.1. Conversion photovoltaïque

Les énergies renouvelables jouent un rôle très important dans les vies individuelle et industrielle des personnes dans le monde actuel [65-66]. Cela, peut-être dû aux inconvénients qui ont limité la production de l'énergie électrique par la

voie nucléaire et aux limites de la matière première épuisable et coûteuse comme le pétrole et le gaz (figure. 1.1).

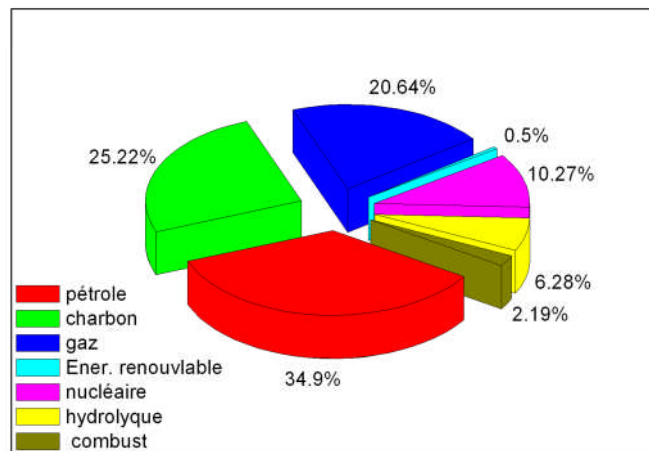


Figure 1.1 : Diagramme de différentes sources d'énergie dans le monde [67]

Les déchets nucléaires, les moyens humains et le savoir-faire ainsi que la complication de la technologie utilisée constituent les limites de la production de l'électricité par la voie nucléaire. Maintenant, les axes de recherche sont orientés vers l'énergie photovoltaïque, une énergie inépuisable, propre et durable malgré son coût de départ qui reste important [68-70].

La demande intensive de l'énergie électrique dans le monde oblige les chercheurs à trouver des solutions énergétiques avant l'épuisement total de l'énergie obtenue de la matière première [71-76]. Il est clair que l'énergie solaire prend une place axiale dans les pensées des chercheurs et les pouvoirs des états dans le monde (figure 1.2).

Le rayonnement solaire sur l'ensemble de la planète terre représente une énergie de l'ordre de 200 mille TWh tandis que notre consommation de l'énergie est 1/5000 fois l'énergie solaire arrivant à la terre selon les statistiques publiées par l'office international de statistique en France [67,77]. Donc, le développement de l'énergie photovoltaïque devient une nécessité actuelle dans les laboratoires de recherche. Ceci, nous a convaincu à travailler selon deux axes [78-86]:

- L'augmentation du rendement des cellules photovoltaïques.



- La minimisation du coût de construction des panneaux solaires

La maîtrise de la technologie de fabrication des panneaux photovoltaïques prend aussi une place dans le contexte précédent.

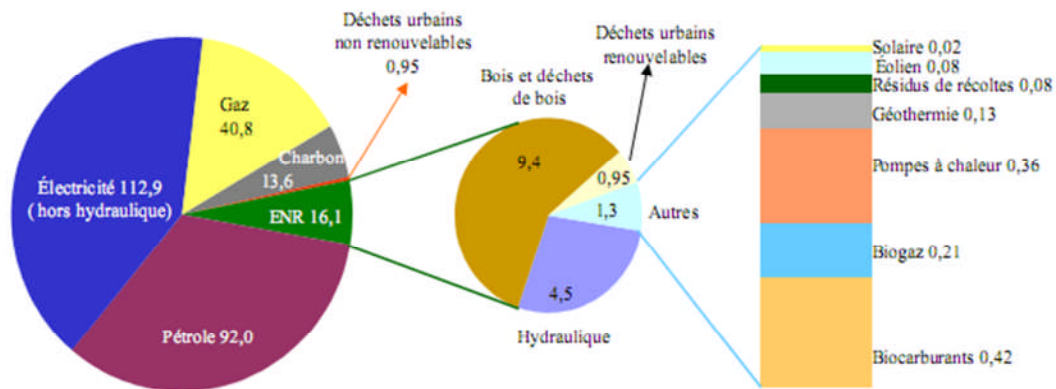


Figure 1.2: Sources d'énergie dans le monde [67]

Le principe de la conversion photovoltaïque se manifeste quand un photon est absorbé dans un matériau composé de semiconducteurs dopés p et n, dénommé comme jonction pn (dans notre exemple Si(P) et SnO<sub>2</sub>(n)). Sous l'effet du dopage, un champ électrique est présent dans le matériau de manière permanente. Quand un photon incident d'énergie  $h\nu$  interagit avec les électrons du matériau, il cède son énergie  $h\nu$  à l'électron qui se retrouve libéré de sa bande de valence et subit donc le champ électrique intrinsèque (Figure 1.3). Sous l'effet de ce champ, l'électron migre vers la face supérieure laissant place à un trou qui migre en direction inverse. Des électrodes placées sur les faces supérieure et inférieure permettent de récolter les électrons et de leur faire réaliser un travail électrique pour rejoindre le trou de la face antérieure. Ce mécanisme de déplacement des électrons et des trous produit un courant électrique et par conséquent une énergie électrique.

Les cellules Si / TCO sont les plus utilisées parmi celles qui existent dans le marché microélectronique pour fabriquer des panneaux solaires, dont le développement de la couche TCO reste jusqu'aujourd'hui très mal connu. Le tableau 1.1 montre le nombre important des publications sur les couches antireflets de la famille TCO.

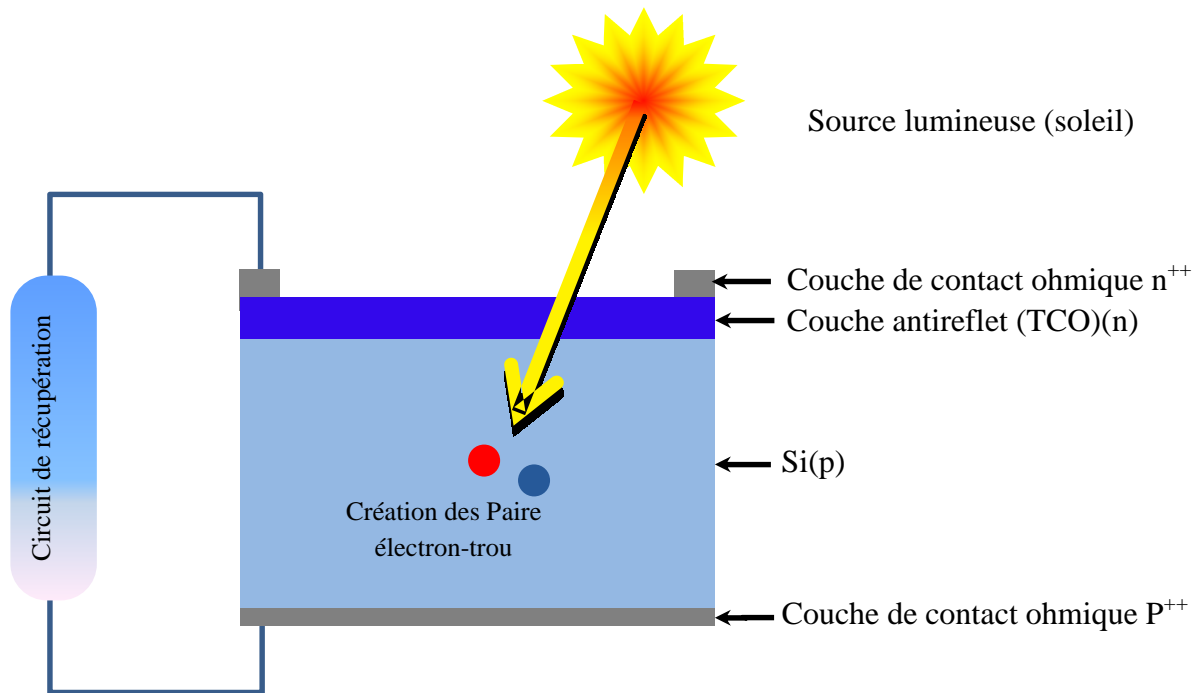


Figure 1.3 : Principe de fonctionnement de la cellule solaire

Notre travail entre dans cette voie et consiste à contribuer à l'amélioration de leur rendement. Cette amélioration sera directement liée à la diminution de la résistivité en surface de couches minces de l'oxyde d'étain en préservant la transmission optique dans le visible (fenêtre optique).

Parmi les matériaux TCO, nous avons choisi le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ), dont les propriétés électriques et optiques sont les plus intéressantes. Avec une résistivité faible de l'ordre de ( $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ) et une transmission proche de 90%, le dioxyde d'étain reste le plus utilisé dans les cellules photovoltaïques. De plus, l'incorporation des additifs métalliques joue un rôle très important dans l'amélioration de la conductivité en surface. Une partie de ce travail sera consacrée au dopage de l'oxyde d'étain par les impuretés d'antimoine.

Tableau 1.1 : Propriétés de quelques matériaux de la famille TCO en couches minces

matériau	Dopant	Propriétés optoélectriques		Référence
		Résistivité $\rho$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ). $10^{-4}$	Transmission T (%)	
SnO <sub>2</sub>	Non dopé	11,5	86	[34]
		4,18	66,3	[87]
		34	76	[88]
		15	90	[89]
		16	80	[90]
	Sb	30	80	[1]
		26	-	[20]
		9,1	90	[21]
		6	60	[35]
		4,9	80	[91]
		20	-	[92]
		8,4	80-83	[93]
		2,86	-	[94]
		3	-	[30]
		1	-	
		50	84	[95]
		9,8	88	[96]
		10	88	[9]
		37	70,6 – 85,5	[97]
		65	85	[98]
		37	70	[99]
		22	80	[38]
		18	70	[100]
14	90	[40]		
20	80	[101]		
4.6	85	[102]		
F	2	78	[103]	

		4	85	[82]
	Cu	-	-	[23]
	Sb:Zn	1700	-	[92]
	Nb	70	80	[61]
	Co	-	70	[5]
	Fe	-	-	[6]
	W	6,67	86	[16]
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sn	8	80	[104]
		3	90	[105]
		7,29	79,4	[85]
		7,6	82,47	[106]
		60	83,3	[73]
		80	82	[107]
		2,9	80	[108]
		3	90	[109]
	5	80-90	[83]	
	Zn	20,2	85	[56]
Zr	1,7	80	[79]	
ZnO	-	77	85	[146]
	Al	6,22	91	[12]
	B	20	-	[43]
	F	16	-	
	Ga	3	-	[86]
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SnO <sub>2</sub>	-	3 - 4	80	[41]
InSbO <sub>4</sub>	-	80	80	[4]

### 1.2.2 Détection des gaz

La détection des gaz polluants dans l'atmosphère constitue un élément essentiel dans l'industrie chimique tel que la pharmacie, la pétrochimie, l'agroalimentaire, l'environnement et la sécurité civile et militaire [111-113].

Dans le cadre de la recherche actuelle, nous soulignons le développement intense des systèmes de détection des gaz surtout lorsqu'il s'agit de la protection des lieux publics. Une bibliographie très riche parle de la détection

des gaz tels que les espèces toxiques (CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>...etc.) [33, 47-50]. Les mesures de la détection se basent sur la sensibilité électrique de la surface du matériau oxyde de métal. En effet, la résistivité en surface change en fonction du comportement structural et microstructural (bien sûr sous l'effet d'un gaz au voisinage de celle-ci) [114-115]. Les matériaux sensibles les plus utilisés sont les TCO et particulièrement le dioxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) pour leur haute sensibilité et sélectivité [116-117]. D'autres matériaux de la famille TCO tels que In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, ITO, FTO, sont aussi adoptés par l'industrie de la détection des gaz.

Le principe de la détection des gaz utilisant des oxydes métalliques est généralement basé sur le changement de la conductivité en surface après adsorption des molécules du gaz. Le domaine de la détection de gaz a pris un élan très important dans les années cinquante suite aux travaux des américains Braitain et Barden [118]. En effet, ces travaux ont montré que l'adsorption d'un gaz affecte une variation réversible et sélective de la résistance carrée ou la résistivité de certains oxydes métalliques. Ensuite, de multiples recherches se sont intéressées par cette voie de développement dans les années soixante, dont le premier détecteur de gaz à base de TCO est réalisé en utilisant le ZnO (figure 1.4.a). De plus, le marché de la détection de gaz est élargi et de nombreux travaux expérimentaux et théoriques sont réalisés dans le but d'améliorer les caractéristiques de ces détecteurs [119-120]. Signalons aussi que le Japon était le premier pays ayant pris l'initiative commerciale des détecteurs dans les années 80. Selon les besoins de la sécurité civile et militaire qui se sont multipliés dans la vie quotidienne, le marché connaît une concurrence entre l'Europe, le Japon et les Etats unis (figure 1.4.b). Cette concurrence est devenue intensive dans la décennie passée (Figure 1.5). Cela est établi dans les revues spécialisées dans le domaine de la détection des gaz telles que *Sensor and Actuators*, *Biosensors et Biosensors and bioelectronis*...etc. Aussi, plusieurs ouvrages ont été publiés dans les années précédentes dans l'optique de comprendre l'aspect théorique du matériau sensible (exp : *Sensors and applications*). Nous n'oublions pas de citer aussi les congrès et les colloques internationaux qui se font périodiquement dans le monde comme *IEEE Sensors, Safety and security engineering*...etc, afin d'améliorer la qualité des détecteurs de gaz.

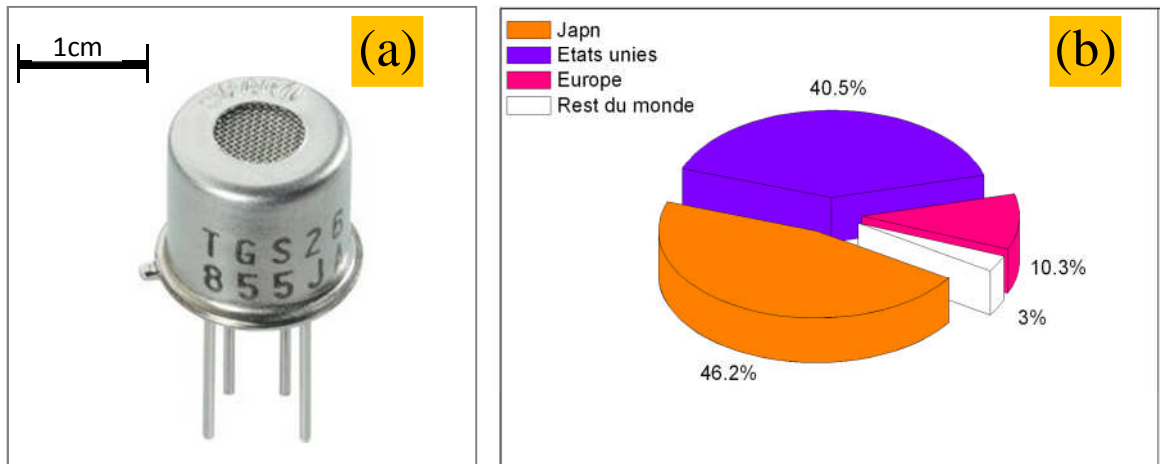


Figure 1.4: (a) Détecteur TGS de gaz CO<sub>2</sub> à base de ZnO (b) pays constructeurs de détecteurs de gaz [67]

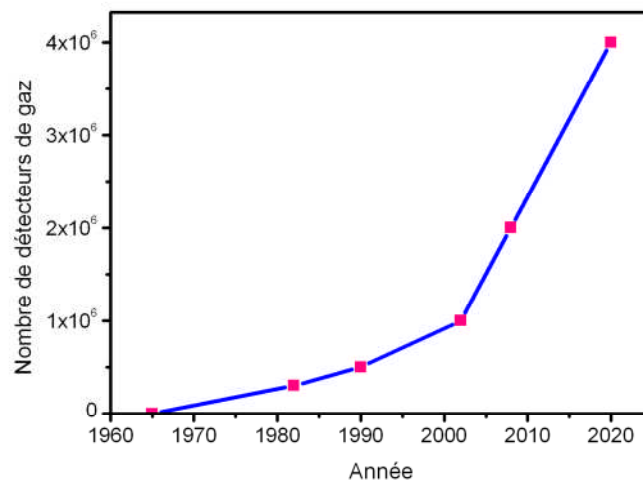


Figure 1.5: Statistique sur le marché des détecteurs de gaz en projection future [121]

Dans le même contexte, notre travail consiste à améliorer la conductivité en surface et rendre les couches minces d'oxyde d'étain obtenues plus sensibles et sélectives aux espèces gazeuses.

### 1.2.3 Filtre thermique

D'après les travaux récemment publiés sur les propriétés physiques des matériaux TCO, l'oxyde d'étain présente un caractère transparent dans le visible

d'environ 90% de transmission. De plus, la réflexion au rayonnement IR est très importante notamment lorsqu'on augmente la concentration de dopage par l'antimoine (figure 1.6). En effet, l'oxyde d'étain devient plus opaque au rayonnement infrarouge, lorsqu'il est fortement dopé Sb [9, 95]. L'oxyde d'étain est largement utilisé comme filtre aux infrarouges et comme isolateur thermique [9, 59, 109]. Plusieurs travaux dans la bibliographie, se sont intéressés à ces domaines d'application [51-53,122].

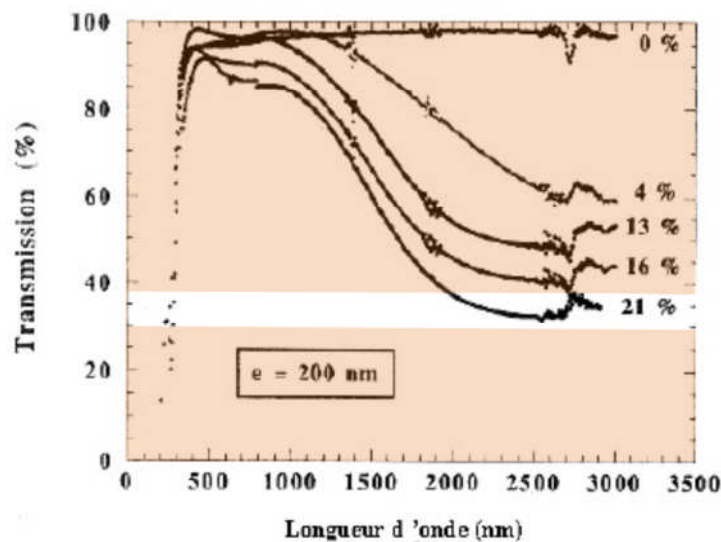


Figure 1.6: Transmission de l'oxyde d'étain en couches minces en fonction de la concentration de dopage Sb/Sn [123]

L'obtention d'une meilleure réflexion optique ( $R \sim 85\%$ ) dans le domaine infrarouge de nos couches minces d'oxyde d'étain représente un autre volet de recherche intéressant.

#### 1.2.4 Stockage d'information

Les applications des TCOs pour le stockage d'informations ou le domaine magnéto-optique représentent aussi un marché très important dans le monde [52, 124-125]. La densité d'information stockée sur les disques durs d'ordinateur a augmenté de 30% de 1970 à 1990, ensuite cette progression est passée à 60% au cours de l'année 1991. Cela est devenu possible grâce à l'introduction de nouveaux matériaux magnétiques.

Les matériaux TCO purs, possèdent des propriétés magnétiques qui les rendent inutiles dans le domaine de stockage d'information. Avec l'incorporation d'impuretés métalliques paramagnétiques telles que le Fe, Co, Mn et Cu, on augmente considérablement leur sensibilité magnétique [52, 124, 126]. Cette application, est récente et suit le développement de la technologie de l'informatique, dont plusieurs études sont publiées pour mieux comprendre l'aspect magnétique de l'oxyde d'étain dopé aux éléments métalliques [5,124, 126].

Actuellement, les matériaux les plus performants sont les alliages ternaires ou quaternaires de type CoCrPtTa permettant d'atteindre une densité de stockage de 10 Gbit/cm<sup>2</sup>. Rappelons que ces matériaux sont difficilement obtenus par rapport aux TCOs. Le dioxyde d'étain dopé aux éléments magnétiques (Fe, Mn, Co...) possède un faible coût d'élaboration et sera le futur matériau magnétique selon le nombre important de travaux récemment publiés [23, 27, 52].

#### 1.2.5 Autres domaines d'applications

Plusieurs composants électroniques sont à base de l'oxyde d'étain en couches minces notamment les émetteurs de lumière dans l'UV [14, 54-59, 127]. Dans un autre contexte, nous soulignons que l'oxyde d'étain obtenu par la technologie planaire est très utilisé dans la fabrication des photopiles de transmission et de télécommunication [128-129]. Récemment, la médecine chirurgicale a introduit un nouveau système opératoire basé sur les traitements par microlaser. Cette technique du point utilise un microlaser à la base d'oxyde d'étain [130]. De plus, L'utilité de l'oxyde d'étain est remarquable comme anode dans les processus électrochimiques d'oxydation de composés organiques comme le phénol [123]. Toutes ces applications sont fortement liées à leurs propriétés électriques et l'optique.

#### 1.3 Propriétés physiques de l'oxyde d'étain

Les matériaux TCOs prennent leurs noms de leurs propriétés optique et électrique où ils sont transparents au rayonnement visible et conducteur en surface [131]. Ces propriétés assez particulières ont depuis très longtemps pris



une grande importance dans le domaine de la recherche et de l'industrie des matériaux.

Parmi les oxydes des métaux, le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ), l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) et l'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) sont les plus couramment utilisés, et constituent la base de la famille TCO. De nouveaux matériaux TCO sont obtenus par le mélange des trois composés tel que  $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$  ;  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO)...etc.

### 1.3.1 Propriétés structurales

L'oxyde d'étain en couches minces présente un état non stœchiométrique à cause de l'existence de déficit d'oxygène en surface [51]. La formule chimique de l'oxyde d'étain non dopé est obtenue sous la forme  $\text{SnO}_\gamma$  dont  $\gamma$  varie entre 1 et 2 tandis que l'oxyde d'étain dopé à l'antimoine est donné par  $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}$  selon la plupart des études expérimentales [119, 132-133].

A l'état naturel, l'oxyde d'étain (sous forme cassitérite) se cristallise selon une structure tétragonale de type rutile et de symétrie d'espace  $P_{42/mnm}$  ou  $D_{4h}^{14}$  [97, 100, 134]. Les paramètres de maille sont donnés en fichier de référence (JCPDS, 41-1445) par  $a = b = 4.737 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.186 \text{ \AA}$  et  $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$  (figure 1.11) [135]. La base cristalline composée de 4 atomes d'oxygène et de 2 atomes d'étain est représentée en figure 1.7.

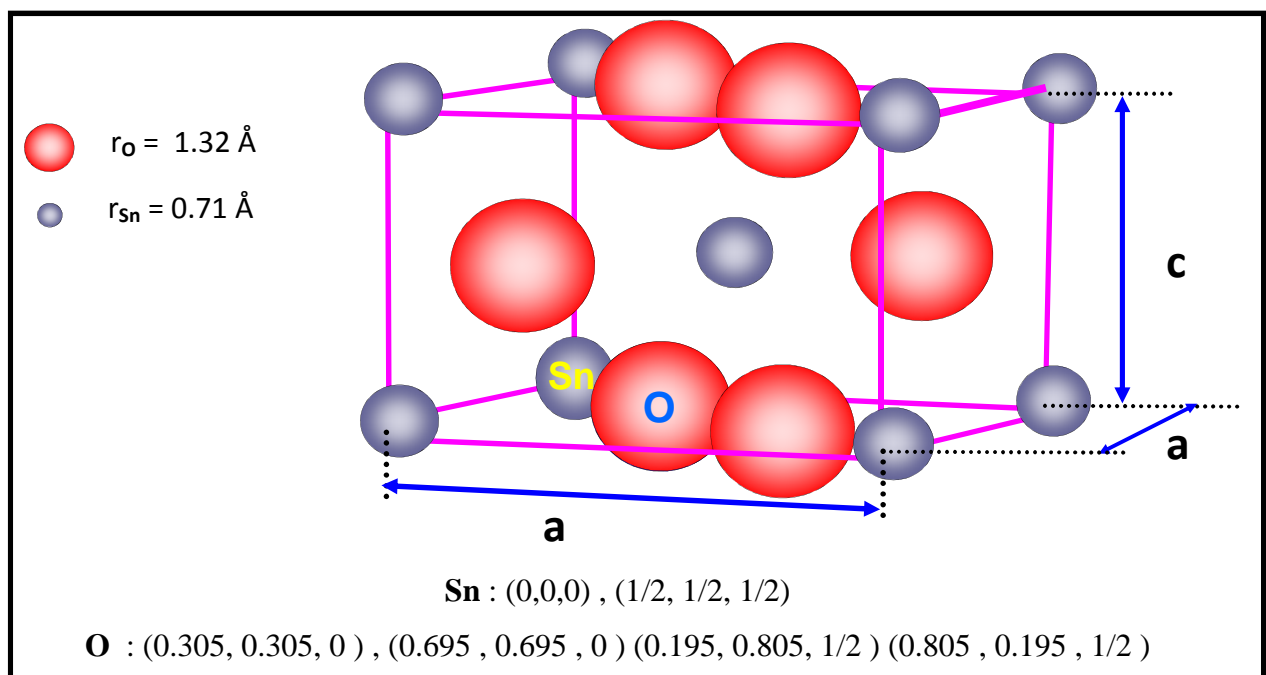


Figure 1.7 : Cellule élémentaire de l'oxyde d'étain [48, 139-141]

La maille élémentaire primitive d'un plan atomique contient 2 atomes d'oxygène et un atome d'étain (Figure. 1.8). Notons que ces plans réticulaires sont les plus utilisés en raison de leurs stabilité et sensibilité. Aussi, nous montrons en figure 1.9, une maille représentant la première zone de Brillouin pour le système tétragonal [136-138].

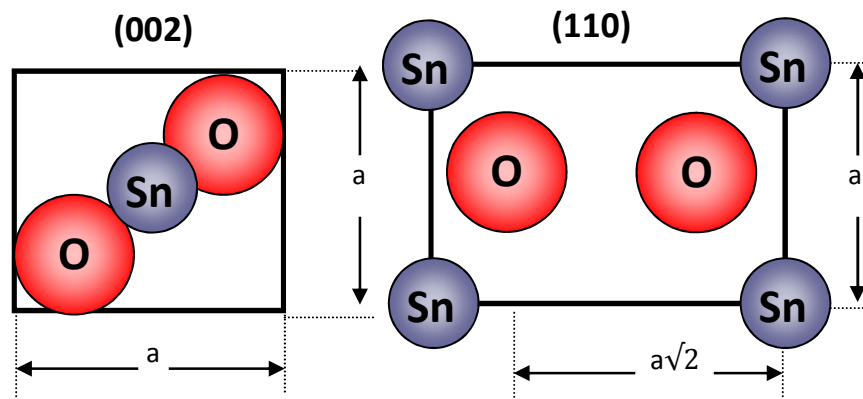


Figure 1.8 : Mailles élémentaires primitives des plans atomiques (110) et (002).

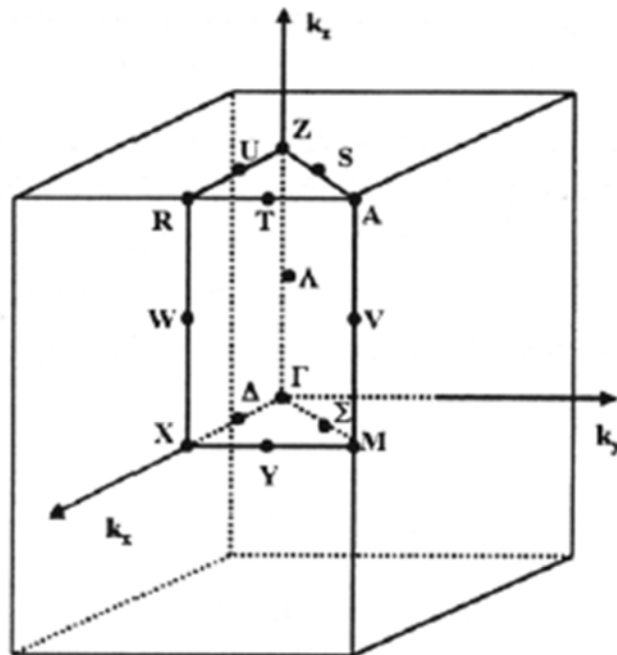


Figure 1.9 : Zone de Brillouin du réseau tétragonal simple.

Les résultats expérimentaux et théoriques (calcul ab initio) disponibles dans la littérature ont montré que la surface (110) de l'oxyde d'étain est la plus stable sur le plan énergétique et thermodynamique. Le plan (110) de l'oxyde d'étain relaxé est formé de 2 à 7 couches atomiques (figure 1.10). [99-100, 142-148].

La maîtrise des propriétés structurales en surface est responsable de la sensibilité aux phénomènes physiques tels que l'adsorption des gaz ou l'interaction lumière-matière.

Les phénomènes de la surface des oxydes métalliques représentent un sujet de recherche d'actualité du fait que les propriétés physiques sont affectées par la structure cristalline de la surface [2, 3, 22, 23, 25- 28, 36, 45, 54, 119, 127, 120].

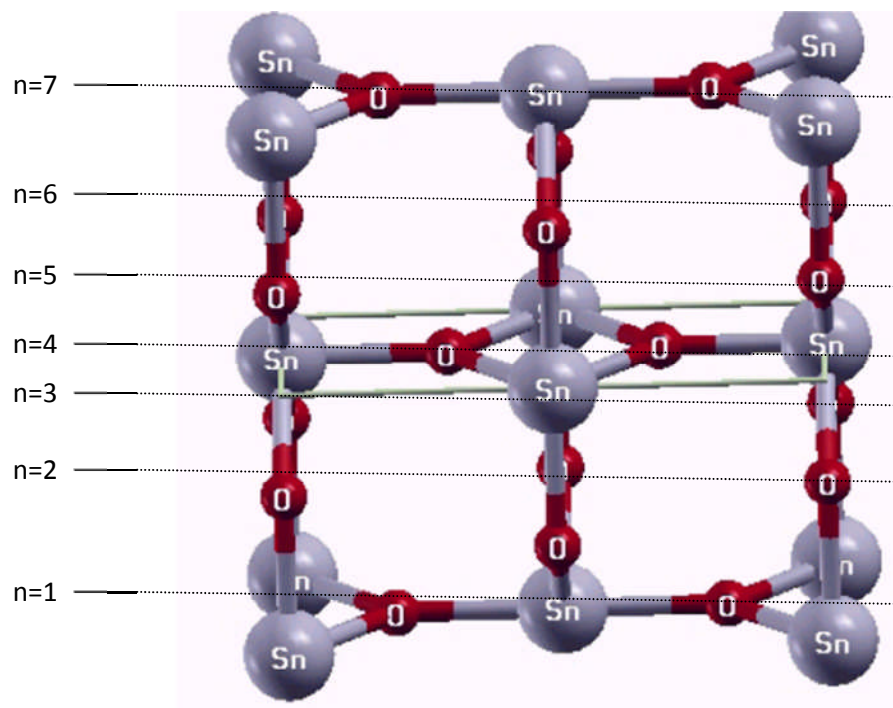


Figure 1.10 : Famille du plan (110) de l'oxyde d'étain formé par 7 couches atomiques et une cellule élémentaire (1x1) P optimisées [274]

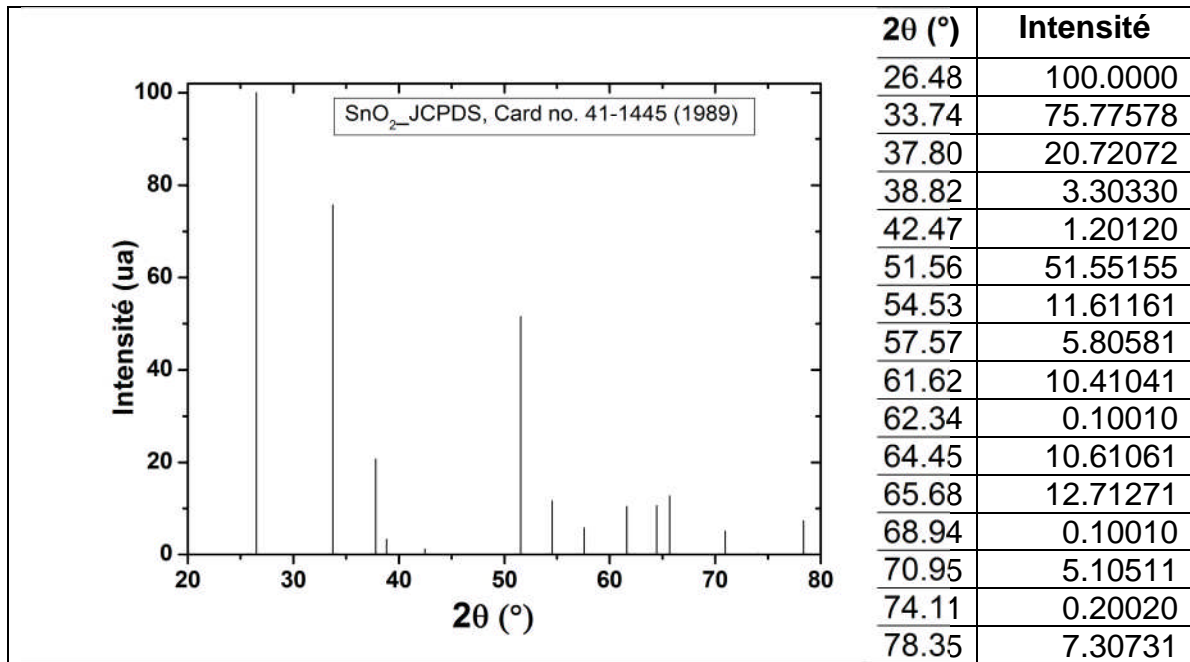


Figure 1.11 : Spectre XRD de l'oxyde d'étain  
(SnO<sub>2</sub>\_JCPDS, Card no. 41-1445.1989) [32, 135]

### 1.3.2 Propriétés électriques

En général, les couches minces de l'oxyde d'étain non dopé ont un caractère semi-conducteur de type n. Ce caractère est dû, d'une part à la discontinuité du système cristallin stœchiométrique et d'autre part aux liaisons indépendantes formées par les atomes d'oxygènes de la dernière couche atomique en surface. Généralement, tous les phénomènes de conduction pour l'oxyde d'étain non dopé sont liés au déficit d'oxygène en surface selon les travaux précédents [21, 30, 60, 96, 99, 145, 149-152].

Les lacunes d'oxygène (déficit en oxygène) formées par le transfert d'un atome d'oxygène du site normale à l'état gazeux, permet l'obtention d'un semi-conductrice de type n. En effet, la lacune d'oxygène créée, possède deux électrons libres. Ceux-ci peuvent se fixer sur les atomes d'étain Sn<sup>+4</sup> pour les rendre Sn<sup>+2</sup> comme donneur de deux électrons. (Figure 1.12).

D'autre part, les phénomènes de conduction sont affectés par l'incorporation des impuretés au sein de la matrice SnO<sub>2</sub>. A titre d'exemple, on peut citer le cas de l'oxyde d'étain dopé à l'antimoine. La conduction en surface est fortement liée à l'apparition des deux états d'oxydation Sb<sup>+3</sup> et Sb<sup>+5</sup> de l'antimoine. Aux faibles taux de dopages, la phase liée à l'état Sb<sup>+5</sup> (Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

prédomine par rapport à la phase liée à  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Les atomes de Sb se substituent aux atomes de Sn du fait que le rayon ionique du  $\text{Sb}^{+5}$  est inférieur à celui du  $\text{Sn}^{+4}$ . La réaction précédente montre que chaque molécule de  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  contribue avec deux électrons libres qui vont participer à l'augmentation de la conductivité en surface.

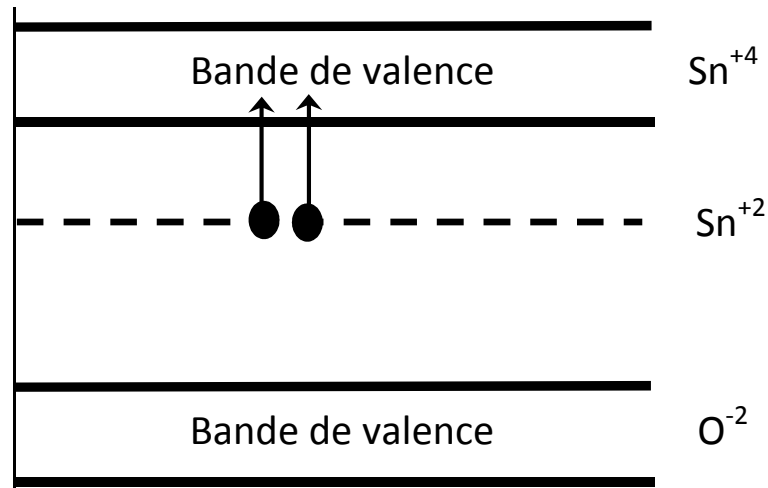


Figure 1.12 : Etat énergétique des donneurs

Au domaine fortement dopé, la réduction progressive de la phase  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  donne naissance à la phase  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  représenté par l'état d'oxydation  $\text{Sb}^{+3}$ . La phase  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  est obtenue en surface tandis que la phase  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  s'accumule en volume (bulk). Notons également que, plusieurs travaux expérimentaux ont signalé l'existence de la phase  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  pour les fortes concentrations de dopage [87].

La majorité des travaux montrent que la résistivité en surface varie selon les paramètres expérimentaux et la technique d'élaboration, entre  $10^{-3}$  et  $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ . La figure 1.13 représente la variation de la résistivité en fonction du rapport de la concentration massique ( $x=\text{Sb}/\text{Sn}$ )[30]. De plus, la concentration des charges libres (électrons) dans la structure de l'oxyde d'étain non stœchiométrique est directement proportionnelle au déficit d'oxygène et de la concentration de dopage.

La variation de la concentration des porteurs de charge en fonction du rapport de la concentration massique est donnée dans la bibliographie entre

$6,58 \cdot 10^{20}$  et  $3,3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Nous représentons en figure 1.14, la variation de la concentration des porteurs de charge en fonction de la concentration de dopage par l'antimoine [10]. Nous avons signalé précédemment que les propriétés électriques sont liées aux techniques et aux paramètres de l'élaboration. Il s'y trouve dans les travaux publiés que la mobilité des porteurs de charges change en fonction de la technique d'élaboration et selon les déficits d'oxygène. La valeur de la mobilité des charges libres (électrons) est donnée autour de  $260 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ .

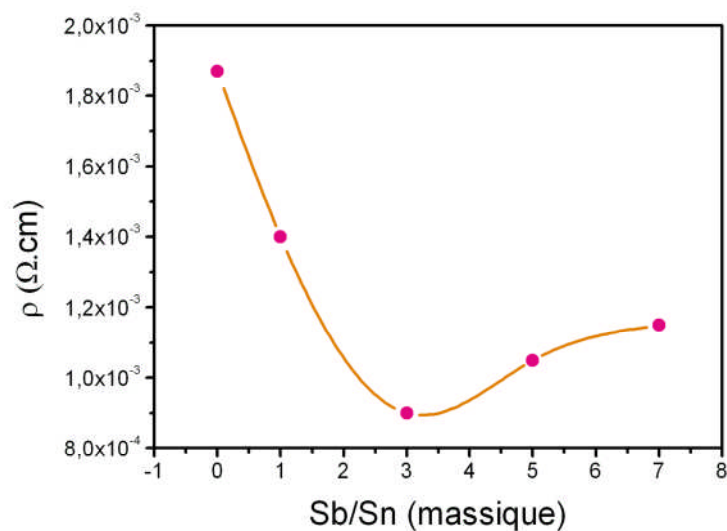


Figure 1.13: Résistivité en fonction de la concentration de dopage Sb/Sn [30, 153]

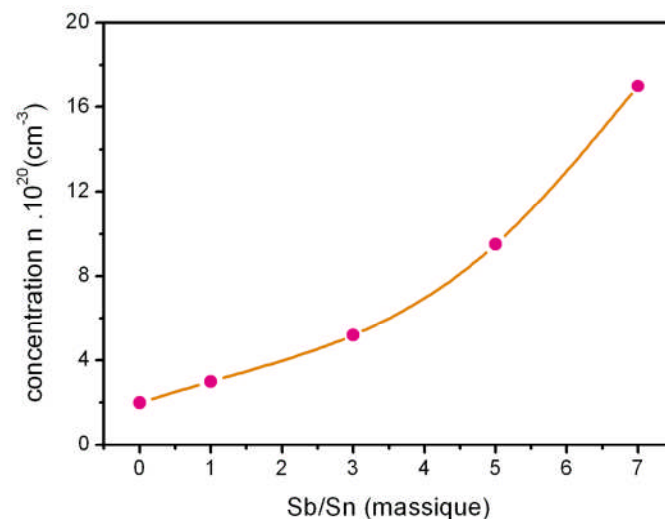


Figure 1.14 : Concentration des porteurs de charges  $n$  en fonction de la concentration de dopage Sb/Sn [10]

### 1.3.3 Propriétés optiques

Le dioxyde d'étain en couches minces non dopé ou dopé à l'antimoine possède un caractère transparent dans le visible, une forte absorption dans l'ultraviolet et une forte réflexion dans l'infrarouge. Ces propriétés intéressantes placent l'oxyde d'étain parmi les meilleurs matériaux TCO. L'étude de la courbe de transmission ou de l'absorbance d'une couche mince en fonction de la longueur d'onde permet de définir trois paramètres importants :

#### (a) Energie de gap :

La largeur de la bande interdite dans le cas d'un semi-conducteur à gap direct peut être calculée en utilisant l'absorbance  $A$  donnée par la relation suivante [53, 137]:

$$A(\omega) = k.(h\nu - E_g)^n \quad (1.1)$$

où  $k$  est une constante,  $E_g$  représente l'énergie de gap et  $n$  est un entier égale à  $\frac{1}{2}$  au voisinage du centre  $\Gamma$  de la première zone de Brillouin d'une transition directe, dont l'absorbance  $A$  est donné par:

$$A(\omega) = \alpha(\omega).d \quad (1.2)$$

Dans laquelle  $\alpha(\omega)$  et  $d$  représentent respectivement le coefficient d'absorption et l'épaisseur des couches minces traversées par un rayonnement d'intensité incidente  $I_0$ . Le coefficient d'absorption  $\alpha$  peut être calculé directement à partir de la courbe de transmission par l'équation suivante [53]:

$$T = (1 - R) e^{(-\alpha.d)} \quad (1.3)$$

où  $R$  est le coefficient de réflexion de la couche mince. Dans le cas où l'on considère  $R = 20\%$  (valeur constante dans le cas de l'oxyde d'étain), le coefficient d'absorption est donné par la relation :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{0.8}{T} \right) \quad (1.4)$$

En traçant la courbe  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  et par extrapolation linéaire, nous obtenons la largeur de la bande interdite ou le gap optique [53, 137-138, 158].

(b) Indice de réfraction de couches minces ( $n_c$ ) :

La détermination de l'indice de réfraction se fait en utilisant le spectre de transmission  $T$  et en connaissant l'indice de réfraction du substrat  $n_s$ . La relation suivante est valable dans le cas où l'on est à un minimum  $T_{\min}$  et un maximum  $T_{\max}$  de transmission et pour une incidence normale de la lumière) [123] :

$$n_c = \sqrt{A + \sqrt{(A^2 + n_s^2)}} \quad \text{avec} \quad A = \left( \frac{1 + n_s^2}{2} \right) + 2n_s \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} T_{\min}} \quad (1.5)$$

L'indice du substrat  $n_s$  étant connu, nous pouvons donc remonter à la valeur de l'indice de réfraction de la couche pour toutes les longueurs d'onde  $\lambda$ .

(c) Épaisseur de couches minces (d)

Le calcul de l'épaisseur  $d$  se fait en utilisant les valeurs de l'indice de réfraction calculées pour deux longueurs d'onde différentes  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  [123]:

$$d = \frac{N \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2}{2 \cdot (n_{c(\lambda_1)} \cdot \lambda_1 - n_{c(\lambda_2)} \cdot \lambda_2)} \quad (1.6)$$

où  $N$  représente le nombre d'interférences présentes entre les deux minima utilisés,  $n_c(\lambda_i)$  l'indice de réfraction de couches minces à une longueur d'onde  $\lambda_i$ . Les longueurs d'onde correspondantes aux deux minima des franges d'interférence de la courbe de transmission.

Notons aussi que l'épaisseur et l'indice de réfraction de couches minces peuvent être déterminés par la technique RBS ou l'ellipsométrie.

Avec un coefficient de transmission de (70-90)% (voir figure 1.6) dans la plupart des études mentionnées dans la bibliographie, le dioxyde d'étain présente un indice de réfraction voisin de 2 et un coefficient d'extinction de l'ordre de  $10^{-5}$  [85, 89, 101]. Cela donne de multiples voies d'application dans les domaines cités plus haut.



### 1.3.4 Propriétés électroniques

Plusieurs études théorique et expérimentale se sont intéressées aux propriétés électroniques de l'oxyde d'étain et spécialement à la surface (110). L'oxyde d'étain est un matériau semi-conducteur à gap direct et d'une valeur qui varie en fonction de la technique d'élaboration, de la quantité d'oxygène et de la concentration de dopage entre 3.35 eV et 4.22 eV (dans le cas du volume) [16, 30, 91].

#### a/ structure de bandes

Parmi les propriétés électroniques, la structure de bandes est obtenue en utilisant la spectroscopie Auger ou les méthodes de calcul numérique (DFT, Hartree-Fock...etc.) [145]. En figure 1.15, nous représentons la structure de bande de l'oxyde d'étain en couches minces non dopé et dopé à l'antimoine [154]. Le dopage avec l'antimoine sert à rapprocher le niveau de fermi de la bande de conduction. En effet, il y a création des niveaux d'énergies piégées dans la bande interdite et une dégénérescence des sous bandes dans la bande de conduction. Ces bandes sont remplies par les électrons qui passent de la bande de valence à la bande de conduction. L'augmentation du nombre de bandes remplies ou partiellement remplies affecte la conductivité de l'oxyde d'étain en surface.

Selon la littérature, on distingue deux valeurs de l'énergie de gap pour le volume (bulk) et pour la surface dont le premier est représenté par un cas stœchiométrique et la deuxième par une discontinuité du cristal. Par conséquence, l'énergie de gap dans le cas du volume est plus grande par rapport à l'état de la surface. Les valeurs de l'énergie de gap sont données autour de 1.5 et 3.5 eV pour la surface et pour le volume respectivement [155-157].

La structure de bandes d'un modèle SLAB pour la surface du plan (110) de l'oxyde d'étain représentée en figure. 1.16.a, montre que le niveau de fermi se retrouve à l'intérieur de la dernière bande de conduction. En effet, il est clair que le gap est inférieur dans le cas de la surface par rapport au cas du bulk. Cette différence de l'énergie de gap entre le volume et la surface confirme le caractère électrique en surface et en volume dont la première possède une conductivité plus élevée que celle du deuxième à cause de l'écart stœchiométrique entre les deux (figure 1.15-16).

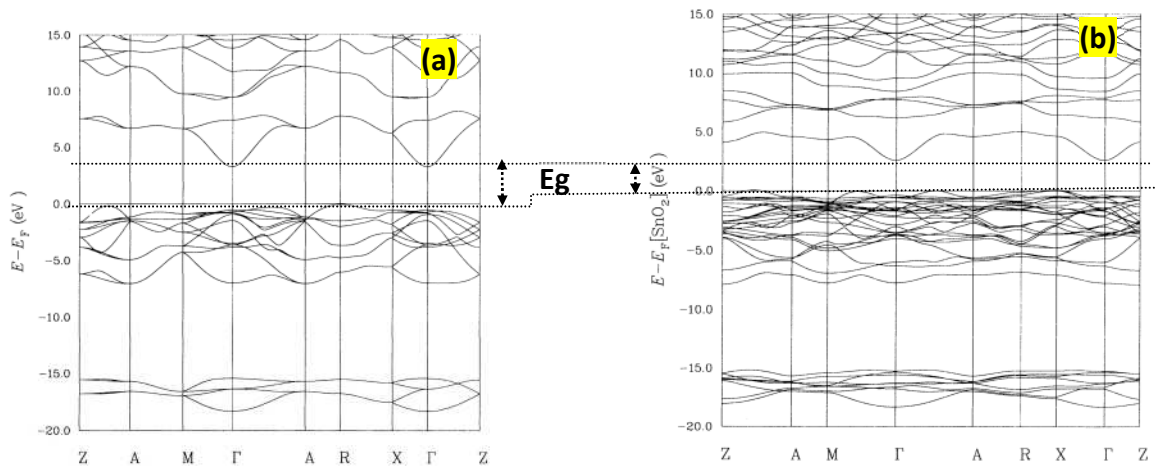


Figure 1.15 : Structure de bandes d'énergie de SnO<sub>2</sub> (bulk) stœchiométrique non dopé (a) et dopé à l'antimoine (b) [154]

L'effet de dopage est remarquable dans la structure de bande de la surface de l'oxyde d'étain (figure 1.16). Cependant, nous constatons qu'il y a chevauchement entre les bandes existantes à l'intérieur de la bande de conduction. De plus, le dopage augmente le nombre de sous bandes dans la bande de conduction.

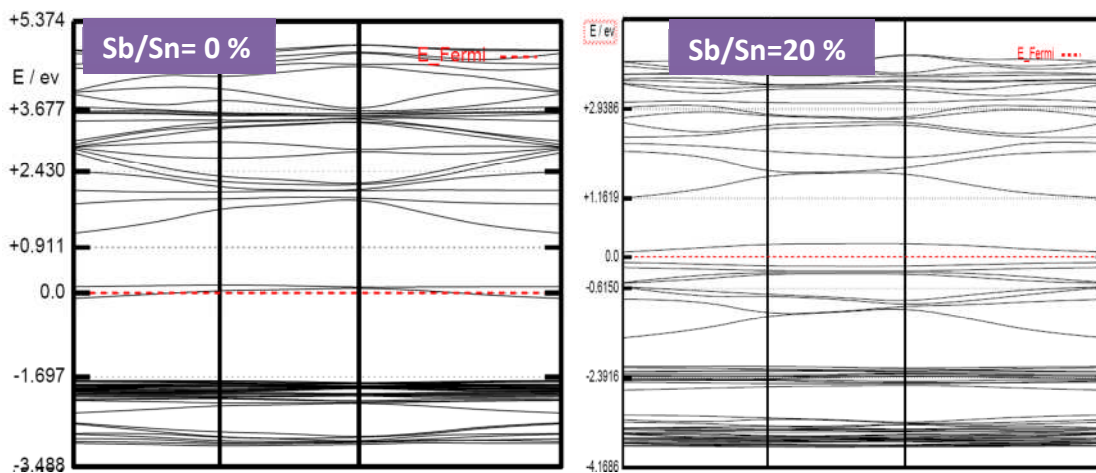


Figure 1.16 : Structure de bandes d'énergie de la surface de l'oxyde d'étain (modèle SLAB) (a) non dopé et (b) dopé à l'antimoine Sb/Sn (20%.atm) [274].

### b/ densité d'états

Les propriétés électroniques de l'oxyde d'étain en couches minces sont discutées selon le tracé de la densité d'état partielle et totale des orbitales

atomiques. La densité d'état de l'oxyde d'étain non dopé et dopé à l'antimoine représentée en figure 1.17 est obtenue par un calcul ab-initio basé sur la méthode B3LYP (DFT) [145-146, 154, 159]. Celle-ci, est liée directement aux propriétés physiques de l'oxyde d'étain, notamment les propriétés électriques. Le spectre de la densité d'état totale (DOS) dans la bande de conduction se compose des bandes représentant les O.A des atomes de Sn et de O (figure 1.17.a). Nous montrons que les orbitales 5s(Sn) contribuent presque totalement à la conduction électrique de l'oxyde d'étain non dopé. De plus, nous constatons qu'il y a une faible contribution des OA telles que 4d(Sn) et 2p(O) à la conductivité de l'oxyde d'étain.

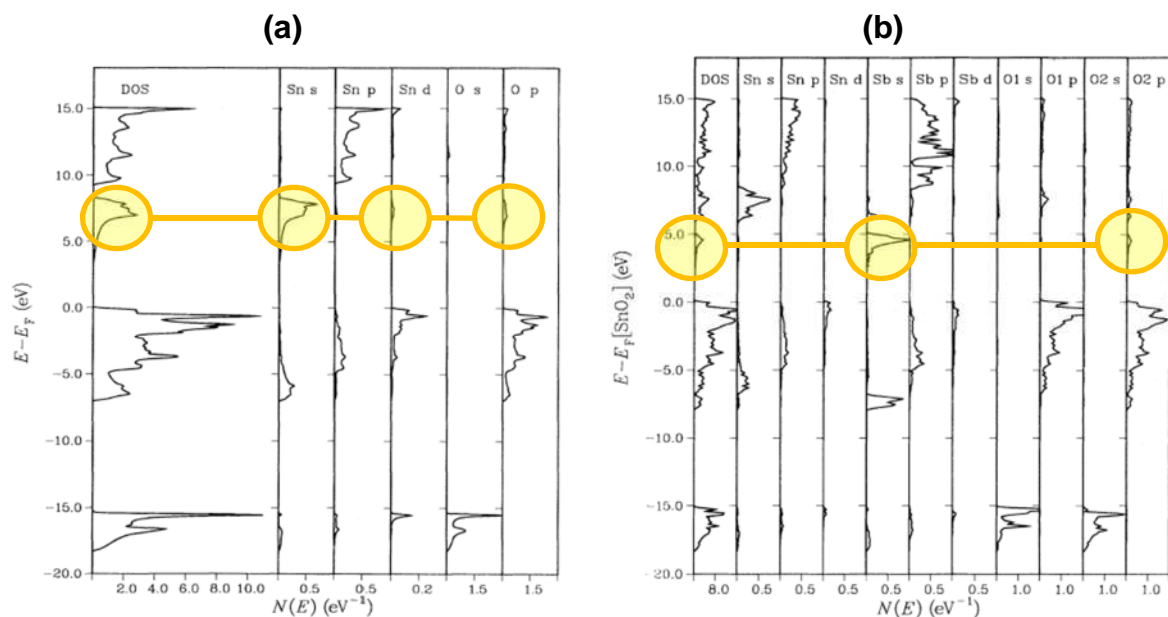


Figure 1.17 : Densité d'état de l'oxyde d'étain (a) non dopé et (b) dopé à l'antimoine [154].

Dans le cas de l'oxyde d'étain dopé à l'antimoine, nous remarquons que l'incorporation des éléments donneurs, tels que l'antimoine, affecte une diminution de l'énergie de gap et une apparition des bandes représentant les OA 5s(Sb) (figure 1.17.b). En plus, la bande de l'orbitale 2p(O) contribue faiblement à la conduction de l'oxyde d'étain. Ceci explique l'augmentation de la conductivité au niveau de la surface après l'incorporation du dopant.

### 1.3.5 Propriétés thermodynamiques

La détermination des propriétés thermodynamiques permet d'une part de progresser dans la compréhension et la prédiction des comportements des matériaux (stabilités chimique et thermique, stabilité et comportement mécanique, phases et microstructures,...) et d'autre part de fournir des données essentielles telles que la conductivité thermique, le coefficient de Seebeck et la résistivité électrique pour l'optimisation des procédés d'élaboration de ces mêmes matériaux et l'analyse de leur futur comportement dans leur environnement.

Les matériaux TCO, notamment le dioxyde d'étain possèdent une stabilité chimique et thermique remarquable [160-162]. Utilisé comme un élément essentiel dans les générateurs thermoélectrique, l'oxyde d'étain obtenu en couches minces présente les meilleures propriétés thermodynamique et thermoélectriques [163] (tableau 1.2).

Tableau 1.2 : Propriétés thermodynamiques de l'oxyde d'étain <sup>(\*)</sup>  $z = \alpha^2/K \cdot \rho$

Conductivité thermique (K)	21 m.W.deg <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>	
Coefficient de Seebeck ( $\alpha$ )	0.86 mV/deg	
Coefficient de dilatation thermique à 300 K	c	3,7 .10 <sup>-6</sup> . K <sup>-1</sup>
	⊥c	4,0 .10 <sup>-6</sup> . K <sup>-1</sup>
Energie thermique de formation du SnO <sub>2</sub> (J)	6,0	
Enthalpie de formation	1.9.10 <sup>3</sup> J/mol	
Capacité calorifique	52.59 J/mol. K	
Point d'ébullition du métal Sn	232 °C	
Point d'ébullition	1630 °C	
Figure de mérite thermoélectrique* (z)	1,1 . 10 <sup>-8</sup> (deg <sup>-1</sup> )	

### 1.3.6 Quelques grandeurs physiques de l'oxyde d'étain

Les autres grandeurs physiques remarquables de l'oxyde d'étain sont indiquées dans le tableau I.3 ci-dessous [164, 275]:

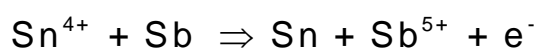
Tableau 1.3 : Propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'étain.

Nom du minéral	Cassitérite	
Structure cristalline	Tétragonal (rutilé)	
Masse volumique	6.95 g/cm <sup>3</sup>	
Masse atomique	66 g/mol	
Masse effective des e <sup>-</sup> de conduction m*/m <sub>0</sub>	c	0.23
	⊥c	0.3
Constante diélectrique statistique ε <sub>r</sub>	c	9.6
	⊥c	13.5
Abondance de l'oxyde d'étain sur terre	40 ppm	
Dureté	6.5	

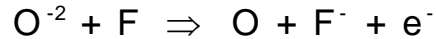
#### 1.4 Dopage de l'oxyde d'étain en couches minces

Les propriétés physiques des TCO, notamment le dioxyde d'étain, sont affectées par l'incorporation des impuretés métalliques. La transmission optique et la conductivité en surface sont étroitement liées au mécanisme et la quantité de dopage [123, 137]. Le dopage de l'oxyde d'étain est divisé en deux types selon l'endroit d'où le dopant provient. Le dopage non-intentionnel dont l'incorporation au sein de la couche mince (matrice d'éléments) provient du substrat sous l'effet de hautes températures (cas d'un procédé CVD par exemple) [51]. Il s'agira typiquement dans ce cas là d'ions Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> ou Si<sup>++</sup> qui du fait de leurs faibles rayons atomiques peuvent facilement migrer dans la matrice.

Le second type est le dopage contrôlé. Il s'agit alors d'introduire au sein de la matrice un élément présentant une valence différente de celle des éléments composants l'oxyde. En effet, il faut que le rayon atomique de l'ion "entrant" soit plus faible que celui de l'ion "hôte" afin de pouvoir engendrer une substitution. Ce type de dopage peut se faire soit par substitution de l'atome d'étain ou de l'atome d'oxygène. Les éléments dopants par substitution de l'atome d'étain tels que Nb, Zn, Cr, Mg, Cd, Mn, W suivent le cas de l'antimoine représenté par la transformation des charges suivante [276-280] :



D'autre part, les éléments dopants par substitution de l'atome de l'oxygène tels que l'Azote suivant le cas du fluor est représenté par la transformation des charges suivante [281] :



Dans les deux cas, nous avons libération d'un électron dans la bande de valence qui passe à la bande de conduction. En effet, la conductivité des couches minces augmente avec le nombre de porteurs de charges libres. Contrairement au premier cas, le deuxième type de dopage affecte un changement remarquable dans les propriétés électrique et optique de l'oxyde d'étain [165-166].

Un 3<sup>ème</sup> cas de dopage en utilisant le cuivre qui se manifeste dans les deux cas de substitution de l'étain et de l'oxygène est montré dans des travaux récemment publiés [282-283].

Dans le cas où le taux de dopage est élevé, l'élément dopant peut passer de la substitution à l'insertion à condition que le rayon atomique en permette comme l'exemple du système SnO<sub>2</sub> dopé Mn [279].

### 1.5 Défauts en surface

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 déposition, 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. De même, les lacunes et l'occupation irrégulière par les atomes des sites interstitiels représentent les défauts ponctuels intrinsèques des couches minces.

Dans le cas de l'oxyde d'étain non dopé, les phénomènes de surfaces liés au déficit ou à l'excès d'oxygène représente un défaut ponctuel très important qui

affecte les propriétés de conduction en surface. Dans la littérature, un nombre important d'articles discute les propriétés électriques en fonction de la concentration en oxygène à la surface [284]. Le déficit en oxygène est l'un des principaux arguments qui augmente la conductivité en surface [285].

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 (Sb, In, F, Co dans le cas de  $\text{SnO}_2$ ) ou involontaire d'impureté dans la matrice de la couche mince et par la formation d'une interface couche mince/substrat stable [167-169].

La surface réelle est caractérisée par différentes sortes de défauts géométriques. La sensibilité chimique et les propriétés électroniques de la surface des couches minces sont fortement dépendantes des défauts de la surface. On peut compter 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 1.18).

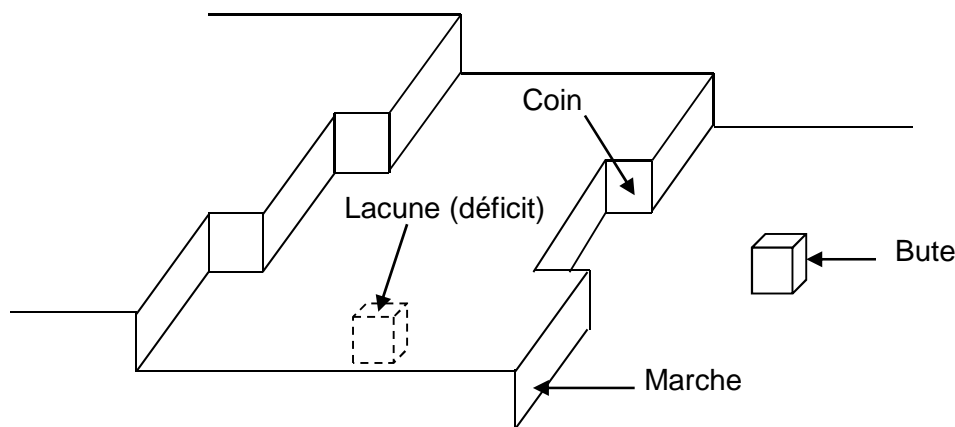


Figure 1.18. Types de défauts en surface d'un matériau solide.

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 en surface des couches minces [137-138, 170].

## 1.6 Conclusion

Nous avons décrit, dans ce premier chapitre l'état de l'art du dioxyde d'étain en couches minces dont, la première partie a été réservée aux domaines d'application. Tandis que les propriétés physicochimiques sont détaillées et comparées à celles des matériaux de la même famille TCO dans la deuxième partie. L'incorporation d'ions additifs dans la matrice de dioxyde d'étain est rappelée dans ce chapitre avec détails sur l'endroit d'où provenir ces impuretés. Dans la dernière partie, nous avons décrit les défauts ponctuels au niveau de la surface, pour mieux comprendre le lien entre ceux-ci et les propriétés physiques de l'oxyde d'étain.

Nous avons conclu que le dioxyde d'étain est un matériau très compétitif dans le domaine microélectronique et même dans le futur domaine de la nanoélectronique. On résume dans le tableau suivant toutes les propriétés de l'oxyde d'étain selon les travaux effectués et qui entrent dans le cadre des applications citées en introduction générale (tableau 1.3).



Tableau 1.4: Propriétés physiques de l'oxyde d'étain en couches minces.

Matériau	Technique d'élaboration	Propriétés physiques							Réf
		Résistance carrée R ( $\Omega / \square$ )	Résistivité $\rho \cdot 10^{-4}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Concentration de porteurs de charge $n \cdot 10^{20}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobilité $\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Transmission T (%)	Indice de réfraction n	Energie de gap $E_g$ (eV)	
SnO <sub>2</sub> :Sb	DC-magnetron puttering	-	30	-	$6,5 \cdot 10^{-2}$	80	-	3.4	[1]
SnO <sub>2</sub> :W	Sputtering	-	6.67	1.44	65	86	-	4.05-4.22	[16]
SnO <sub>2</sub> :Sb	MOCVD	-	9.1	5.33	12.73	90	-	-	[21]
SnO <sub>2</sub>	Spray pyrolysis	16.03	11.5	8.81	-	86	-	-	[34]
SnO <sub>2</sub> :Sb	APCVD	27.00	6.4	-	-	60	-	-	[35]
SnO <sub>2</sub> :Sb	D.C magnetron sputtering	-	4.9	2.7	10.3	80	-	3.74 - 3.96	[91]
SnO <sub>2</sub> :Sb	D.C sputtering	-	20	2.7	11.5	-	-	4.17	[92]
SnO <sub>2</sub> :Sb	D.C sputtering	-	84	6	13	80-83	-	-	[93]

Matériau	Technique d'élaboration	Propriétés physiques							Réf
		Résistance carrée R ( $\Omega/\square$ )	Résistivité $\rho \cdot 10^{-4}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Concentration de porteurs de charge n $\cdot 10^{20}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobilité $\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Transmission T (%)	Indice de réfraction n	Energie de gap $E_g$ (eV)	
SnO <sub>2</sub>	D.C sputtring	-	-	-	-	-	1.9-2.5	3.65	[122]
SnO <sub>2</sub> :Sb	Spray pyrolysis	2.17	2.86	16.8	12.03	-	-	-	[94]
SnO <sub>2</sub> :Sb	Spray pyrolysis	2.2	3.00	13	22	-	-	3.17	[30]
SnO <sub>2</sub> :F	Spray pyrolysis	2	1	6.58	25	-	-	3.15-3.57	
SnO <sub>2</sub>	Spray pyrolysis	-	34	13.5	13.3	76	-	3.94-3.96	[88]
SnO <sub>2</sub> :Sb	Spray pyrolysis	2.17	-	28.9	12	-	-	-	[171]
SnO <sub>2</sub> :Sb	Soft chemical method	-	10	-	-	88	-	4.1-	[9]
SnO <sub>2</sub> :Sb	r.f magnetron sputtring	-	20	1.65	19	70.6-85.5	-	-	[97]
SnO <sub>2</sub> :F	CVD	18.1	-	-	-	80-90	-	-	[36]
SnO <sub>2</sub> :F	Sol-gel	100	-	-	-	95	-	-	[37]

Matériau	Technique d'élaboration	Propriétés physiques							Réf
		Résistance carrée R ( $\Omega/\square$ )	Résistivité $\rho \cdot 10^{-4}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Concentration de porteurs de charge n $\cdot 10^{20}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobilité $\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Transmission T (%)	Indice de réfraction n	Energie de gap $E_g$ (eV)	
SnO <sub>2</sub> :Sb	Spray pyrolysis	8	8	9	6.5	-	-	-	[42]
SnO <sub>2</sub> :F	Spray pyrolysis	5.56	8	15	7	-	-	-	
SnO <sub>2</sub> :Sb	r.f magnetron sputtring	65	65	1.2	9.7	85	-	-	[98]
SnO <sub>2</sub> :Sb	r.f magnetron sputtring	-	37	1.55	13	70	-	-	[99]
SnO <sub>2</sub> :Nb	r.f magnetron sputtring	< 2000	70	0.4	10	80	-	-	[61]
SnO <sub>2</sub> :Sb	r.f magnetron sputtring	-	18	1.77	20	70	-	-	[100]
SnO <sub>2</sub> :Sb	Pechini method	17.1	22	-	-	80	-	-	[38]
SnO <sub>2</sub>	r.f bias sputtring	-	16	6.58	6.88	80	-	-	[90]
SnO <sub>2</sub>	r.f bias sputtring	-	4	4	10	-	-	-	[152]
SnO <sub>2</sub> :Sb	r.f magnetron sputtring	500	15	4	9	-	-	-	[62]

Matériau	Technique d'élaboration	Propriétés physiques							Réf
		Résistance carrée R ( $\Omega/\square$ )	Résistivité $\rho \cdot 10^{-4}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Concentration de porteurs de charge n $\cdot 10^{20}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobilité $\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Transmission T (%)	Indice de réfraction n	Energie de gap $E_g$ (eV)	
SnO <sub>2</sub> :Sb	Sol-gel	< 78	68	1.7	5.5	-	-	-	[172]
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :SnO <sub>2</sub>	r.f magnetron sputtring	-	3-4	6	11.5	80	-	-	[41]
SnO <sub>2</sub> :Sb	Sol gel dip	77	15	4.2	9.7	-	-	-	[39]
SnO <sub>2</sub> :F	APCVD	10	10	1.66	38	-	-	-	[43]
SnO <sub>2</sub>	APCVD	10	6	3	32	-	-	-	
SnO <sub>2</sub>	Spray pyrolysis	8.03	4.18	-	-	66.3	-	-	[87]
SnO <sub>2</sub> :F	APCVD	-	3.33	6	42	-	-	-	[173]
SnO <sub>2</sub>	CVD	25	-	-	-	90	-	3.93	[174]
SnO <sub>2</sub> :Sb	CMD "chemical mist deposition"	-	14	6.5	7.5	90	-	-	[40]
SnO <sub>2</sub> :Sb	Spray pyrolysis	-	4.87	6.9	18.5	-	-	-	[44]

Matériau	Technique d'élaboration	Propriétés physiques							Réf
		Résistance carrée R ( $\Omega/\square$ )	Résistivité $\rho \cdot 10^{-4}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Concentration de porteurs de charge n $\cdot 10^{20}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobilité $\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Transmission T (%)	Indice de réfraction n	Energie de gap $E_g$ (eV)	
SnO <sub>2</sub> :F	Spray pyrolysis	-	2.9	11	19.2	-	-	-	
SnO <sub>2</sub>	CVD	200	150	-	-	90	1.8-2.2	-	[89]
SnO <sub>2</sub> :Sb	r.f magnetron sputtering	-	20	3	10	80	1.96	3.07-3.78	[101]

## Chapitre 2

### CROISSANCE CRISTALLINE DES MATERIAUX

#### 2.1 Introduction

Les techniques de la croissance cristalline sont classées selon la grandeur de l'épaisseur ou le nombre de couches atomiques en deux grandes familles : la croissance cristalline des massifs ou de couches minces. Les couches minces sont traduites par une épaisseur inférieure à  $1\mu\text{m}$  tandis que les massifs présentent une épaisseur supérieure de centaines de micromètres. En effet, la valeur intermédiaire de l'épaisseur entre les massifs et les couches minces est supposée par les scientifiques dans les environs de dizaines de micromètres [129, 175].

Dans ce deuxième chapitre, les principales techniques de la croissance cristalline utilisées pour les matériaux massifs et pour les couches minces sont décrites. Nous présenterons en premier lieu et selon l'apparition chronologique les techniques de la croissance cristallines pour les massifs. En deuxième lieu, les techniques de la croissance cristalline utilisées en couches minces sont aussi rappelées dont, la technique choisie dans ce travail (CVD) est décrite d'une manière détaillée.

Les avantages et les inconvénients des principales techniques de la croissance cristalline utilisées pour les massifs ou pour les couches minces, seront rappelés dans cette partie.

#### 2.2 Croissance cristalline des matériaux

Depuis longtemps, l'homme a appris à élaborer et caractériser des matériaux, parmi lesquels, les métaux sont les premiers à être élaborés. Dans un premier temps, les métaux sont préparés sous forme massive tels que le Fer, le cuivre, l'Or, l'Argent...etc. Avec le développement du transistor dans les années cinquante, en utilisant le Germanium, le passage aux couches minces et à la

technologie microélectronique est apparue. Plusieurs techniques de la croissance cristalline en couches mince sont développées afin que les besoins énergétiques et économiques aient satisfait.

### 2.2.1 Croissance cristalline des monocristaux:

Toutes les techniques de la croissance cristalline en phase liquide se basent sur le gradient de la température entre la zone fondue et la zone solidifiée. Cependant, la différence principale entre les techniques qui utilisent la phase liquide est la technologie de tirage, la disposition de germe et la technologie de chauffage... etc. Nous citons, maintenant, les trois techniques de la croissance cristalline les plus utilisées pour les massifs [176-177].

#### 2.2.1.1. La méthode de la zone fondue

La méthode de la zone fondue (verticale ou horizontale) est surtout considérée comme une méthode de purification des matériaux. Elle peut cependant être utilisée pour la croissance de monocristaux. Dans ce cas, le matériau est préparé sous forme d'un barreau polycristallin, monté généralement verticalement sur un support, dont une partie va être fondue localement [167, 178]. La préparation du barreau polycristallin est un point commun entre toutes ces techniques. Le bain fondu est suspendu comme une goutte entre les deux parties du barreau. Cette zone fondue est ensuite déplacée lentement, traverse le barreau et par refroidissement un monocristal peut être généré à partir de la zone non-fondue du barreau ou sur un germe amené au contact du barreau si une de ses extrémités a été fondue (Figure 2.1).

On parle alors de méthode de la zone flottante puisque la zone fondue créée dans le barreau est supportée par les forces de tension superficielle du liquide. Il n'y a donc pas de creuset comme source de contamination et cette méthode, délicate à mettre en œuvre, fournit des cristaux de haute pureté. La fusion du matériau peut être obtenue par différentes techniques : induction haute fréquence, concentration d'un rayonnement lumineux ou effet Joule à l'aide d'une résistance extérieure ou partiellement immergée dans la zone liquide. L'utilisation d'une résistance (lame de platine percée de trous par exemple), amenée au contact du barreau permet une fusion de celui-ci. Si un germe est amené au contact de l'autre face de la lame puis déplacé vers le bas, la croissance peut démarrer et cette méthode (appelée résistor

plan) peut permettre la croissance de cristaux de grandes dimensions. La croissance sous atmosphère contrôlée est également possible.

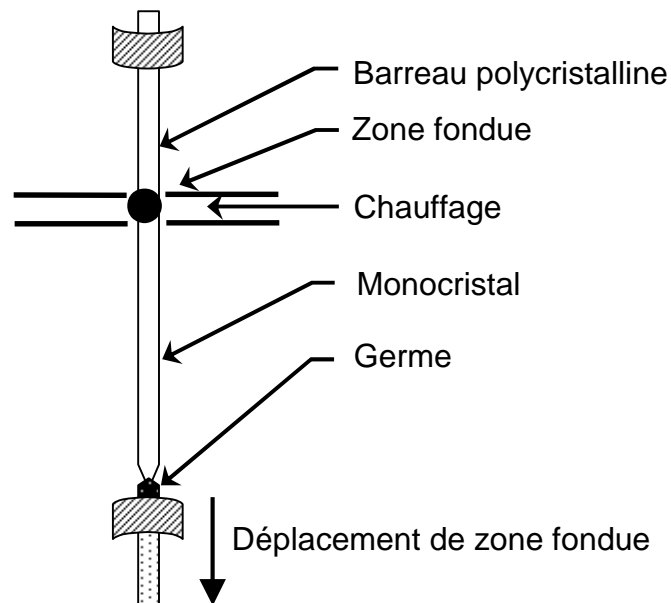


Figure. 2.1 : Schéma de principe de la méthode de la zone fondue

#### 2.2.1.2 La méthode de Bridgman-Stockbarger

La méthode Bridgman-Stockbarger consiste à abaisser lentement un bain fondu dans un gradient de température faisant passer le bain de l'état liquide à l'état solide. À l'origine la méthode Bridgman consistait à réaliser une croissance sous tubes. L'appellation Bridgman-Stockbarger a été donnée à la croissance en creusets verticaux qui peut être réalisée sous différentes configurations thermiques (Figure 2.2) [177].

Cette méthode a été développée essentiellement pour la croissance des semi-conducteurs, mais a également trouvé de nombreuses applications pour les cristaux d'halogénures alcalins, les métaux de transition et de fluorures.

Le matériau à cristalliser est placé dans un creuset que l'on place dans la zone chaude du four à une température supérieure à la température de fusion ( $T_f$ ). Le creuset est alors translaté lentement au moyen d'une tige support dans une zone froide où le cristal se solidifie. Afin d'assurer un bon gradient de température et assurer une interface solide-liquide la plus homogène possible, un écran thermique peut être utilisé pour bien délimiter les deux zones. Pour ces matériaux l'utilisation d'un creuset en graphite est particulièrement adaptée et d'une réalisation aisée.



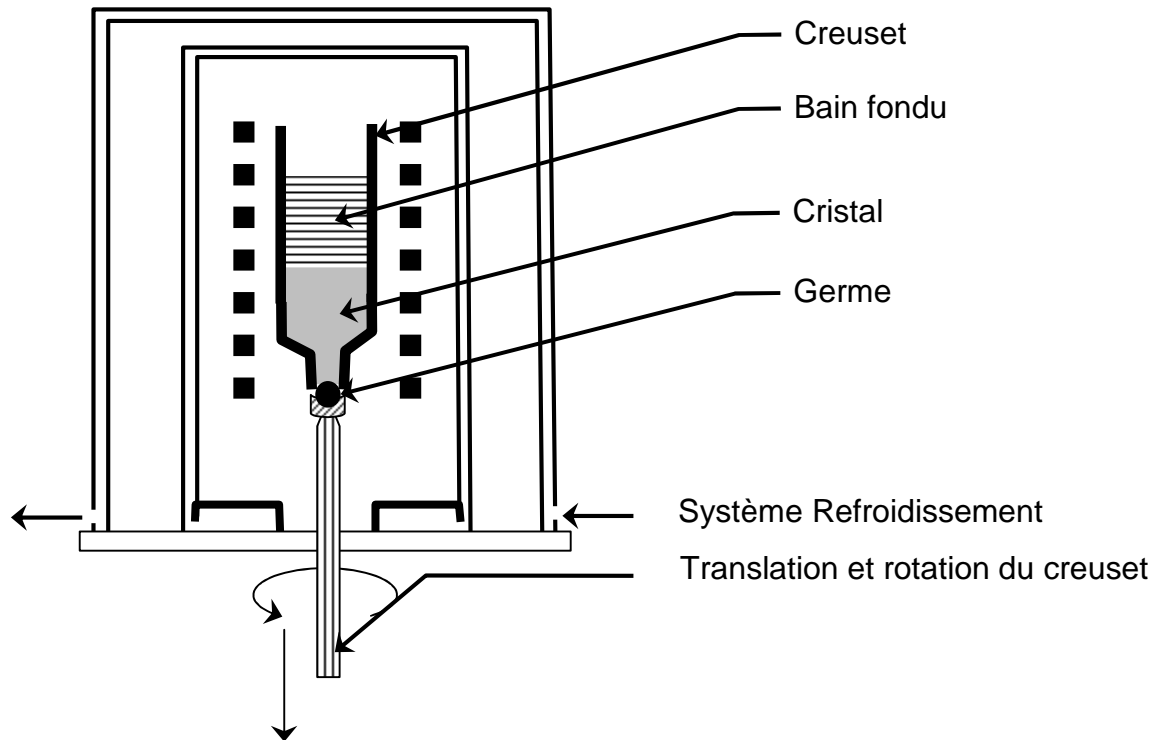


Figure 2.2 : Schéma de principe de la méthode de tirage Bridgman

Le creuset à base conique en pointe permet un bon contrôle du début de croissance en favorisant le démarrage d'un cristal unique. Un germe peut également être placé dans un appendice situé à la pointe du creuset. Le choix du mode de chauffage dépend des matériaux et des conditions de croissance nécessaires. Il existe aussi bien des fours résistifs (résistance en graphite par exemple) que des fours à chauffage inductif. Les vitesses de translation sont de l'ordre de quelques millimètres par heure. Cette méthode est particulièrement adaptée à une cristallisation industrielle : gros cristaux, cristaux en forme ou plusieurs cristaux simultanément. Parmi les cristaux utilisés dans l'industrie microélectronique et particulièrement dans le domaine de l'énergie renouvelable (conversion photovoltaïque) ou dans le domaine de stockage d'information, on trouve ( $\text{LiYF}_4$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ...), quelques monocristaux d'oxydes qui peuvent également être obtenus par la méthode Bridgman ( $\text{YAlO}_3$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ...). Suivant la nature du matériau et du creuset, il est possible d'obtenir par la méthode Bridgman, des monocristaux préformés de forme simple (cylindres, parallélépipèdes...etc.) donnés par la forme du creuset.

### 2.2.1.3 La méthode de Czochralski (CZ)

La technique la plus couramment utilisée aujourd'hui pour la production de nombreux monocristaux est le tirage CZ. Elle consiste à cristalliser le matériau à partir de sa phase liquide en trempant à la surface du bain fondu un germe monocristallin orienté du cristal à obtenir. Le bain se solidifie sur le germe légèrement plus froid. Le cristal formé est extrait en tirant lentement ce germe vers le haut. On peut contrôler le diamètre de croissance du cristal en faisant varier la température du bain ou la vitesse de tirage. Aujourd'hui on utilise une pesée du cristal (ou du creuset) pour contrôler le diamètre du cristal. La température du bain, du moins à l'interface, est fixée par l'équilibre solide-liquide. Un appareillage CZ est généralement composé de deux parties : une partie supérieure supportant la tête de tirage et une partie inférieure où se trouve le creuset chauffé par induction haute fréquence (Figure 2.3) [177].

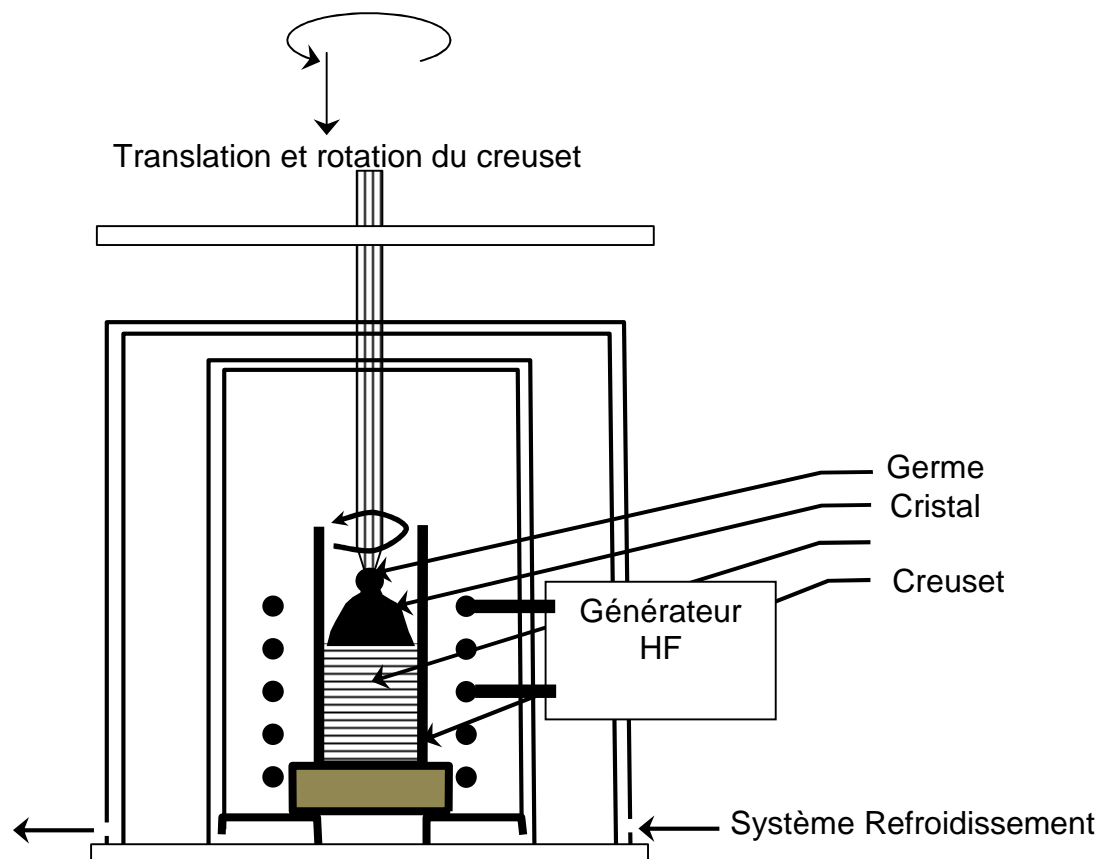


Figure 2.3 : Schéma de principe de la méthode de tirage Czochralski (CZ)

Pour certains cristaux (silicium,  $\text{LiNbO}_3$ , par exemple) un chauffage résistif peut être utilisé. L'ensemble doit pouvoir travailler aussi bien à l'air ambiant que sous gaz inerte ou sous vide.

La perfection du cristal est souvent liée à la précision mécanique du dispositif de tirage et au dispositif thermique entourant le creuset. L'interface de croissance que l'on peut ajuster en jouant sur la vitesse de rotation du germe doit être la plus plate possible afin d'éviter les tensions qui ont pour effet d'augmenter fortement la densité de dislocations. Du fait des hautes températures de fusion, les creusets doivent être constitués d'un matériau neutre chimiquement vis-à-vis du matériau à élaborer et de l'atmosphère, ce qui impose des métaux nobles : platine ou iridium pour les oxydes. En particulier l'utilisation de l'iridium interdit de travailler en atmosphère riche en oxygène. Dans le cas de semi-conducteurs ou de matériaux monoxydes, l'utilisation de creusets en quartz ou carbone peut être envisagée.

### 2.2.2 Croissance cristalline de couches minces

On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces : les méthodes physiques (PVD), telles que la pulvérisation cathodique, l'évaporation réactive et la MBE, et les méthodes chimiques, comme la CVD (chemical vapor deposition), le spray pyrolysis et la RGTO (Croissance rheotaxial d'oxydation thermique)... etc. [125, 179-180].

Les méthodes physiques sont en général très utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées mais beaucoup plus dans l'industrie, à cause de leur meilleur rendement (vitesse de dépôt plus grande). Dans le domaine des couches minces destinées aux applications optique ou magnétique, il nous faut maîtriser les faibles épaisseurs de quelques dizaines d'Angstrom, et ceci est beaucoup plus facile à réaliser avec les méthodes physiques [15, 137, 181-183].

#### 2.2.2.1 Méthodes physiques

Nous donnons le principe des trois techniques les plus utilisées actuellement dans le domaine des matériaux, à savoir, l'évaporation réactive, la pulvérisation cathodique et l'épitaxie par jets moléculaires(MBE) [184-187].

### a/ l'évaporation réactive

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 [132, 184, 188]. 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 et 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 [177, 189].

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.

Notons que le laboratoire LASICOM dispose d'un appareil de la croissance cristalline basée sur l'évaporation réactive avec lequel nous avons déposé des couches minces métalliques telles que l'aluminium, le cuivre et le fer ...etc.

### b/ pulvérisation cathodique

Le principe de base de la pulvérisation cathodique est de bombarder une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) afin de pulvériser les atomes constituant la cible. Ces atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode. Une tension de quelques kV appliquée entre l'anode et la cathode entraîne une décharge auto-entretenu si la pression de gaz est suffisante (10 à 500 mTorr) (Figure 2.4) [15, 52, 100, 106, 190-192].

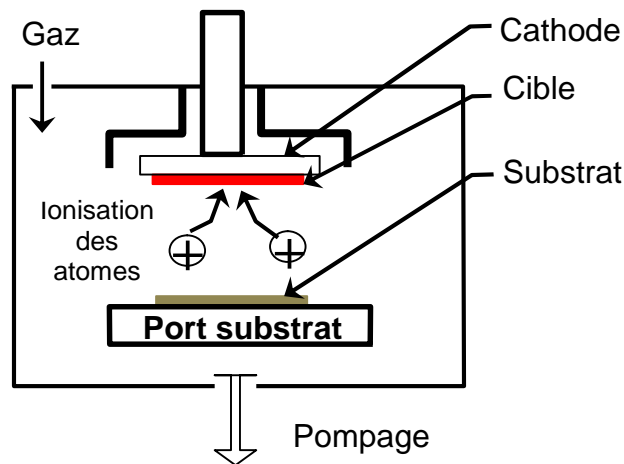


Figure 2.4 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique

Autour de ce dispositif de base peuvent s'ajouter d'autres fonctions qui permettent d'augmenter l'efficacité de la méthode de dépôt. On distingue en particulier le procédé triode, qui inclue une source auxiliaire d'électrons et permet de travailler avec des pressions de gaz plus faibles (0,1 mtorr), le procédé magnétron, pour lequel des aimants permanents distribués autour de la chambre permettent de créer un confinement magnétique du plasma et par là même d'augmenter le rendement d'ionisation des électrons qui effectuent alors des trajectoires hélicoïdales, et le procédé radiofréquence, pour lequel on applique une tension radiofréquence, qui permet de pulvériser des isolants contrairement aux procédés précédents [97, 61, 184, 193]. 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'espaceur 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, d'obtenir dans certains cas des dépôts épitaxiaux.

#### c/ Epitaxie par jets moléculaires (MBE)

L'EJM ou bien la MBE est une technique qui permet de réaliser des dépôts monocristallins. Cette technique a été développée pour la croissance des semi-conducteurs monoatomique, binaire, ternaire et quaternaire tels que Si, GaAs, CdTe,

ZnSe et GaAlAs ... etc, car elle permet de réaliser des homo-épitaxies (matériau A sur support A) à basse température (400-600°C pour Si). On élimine ainsi les problèmes de diffusion des dopants par exemple. En outre, les basses températures d'épitaxie impliquent de travailler avec des vitesses lentes ( $\text{\AA}/\text{s}$ ) afin de laisser le temps aux atomes arrivant à la surface de migrer par diffusion de surface vers des sites cristallographiques. Pour obtenir des couches minces pures, compte tenu de ces vitesses lentes, il est donc nécessaire de travailler avec des vides très poussés, appelé UHV, à savoir  $10^{-10}$  torr classiquement [184].

Le principe des dépôts est relativement simple (Figure 2.5), il suffit d'évaporer le matériau que l'on veut déposer en le chauffant par effet joule, par rayonnement, ou par bombardement électronique.

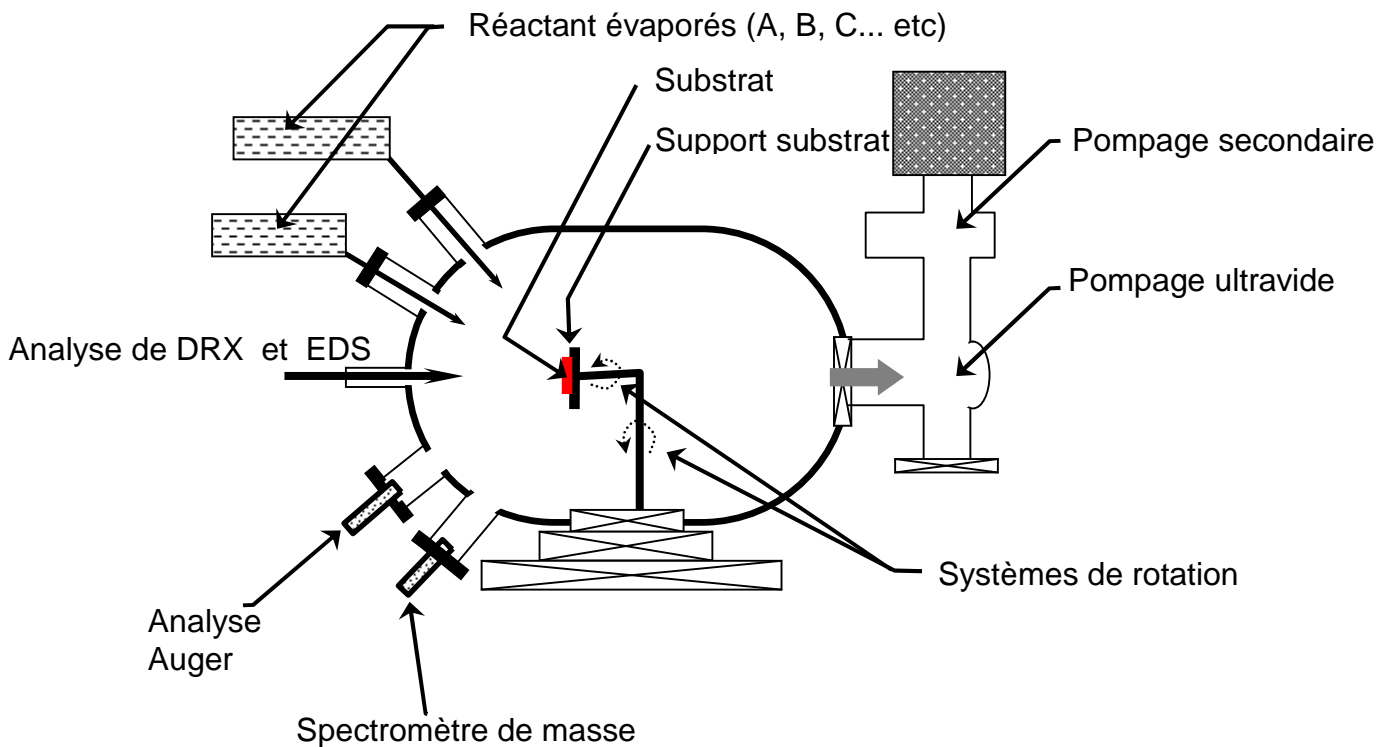


Figure 2.5 : Schéma de principe de la croissance cristalline par la technique MBE.

En outre, sous UHV, le libre parcours moyen parcouru par un atome est très grand (de l'ordre de  $10^6$  m à  $10^{-10}$  torr), ce qui implique que les flux d'atomes évaporés sont directionnels, les atomes se déplaçant en ligne droite sans aucun choc avant de se déposer sur le substrat. C'est pour cette raison qu'on parle de jets moléculaires ou atomiques. On ne peut donc pas parler de pression d'un gaz dans

une chambre sous UHV. En outre, étant donné les faibles pressions, la théorie cinétique des gaz est tout à fait appropriée pour calculer les flux. Un tel vide impose de grosses contraintes (problème des frottements mécaniques sous UHV, dégazage, transfert des échantillons) qui rend cette technique lourde et demandant un savoir-faire important.

La MBE dispose d'un grand nombre de moyens de caractérisation in situ qui permettent de contrôler avec une grande précision la qualité chimique (Auger, XPS), et structurale (LEED, RHEED) des dépôts. Cette technique, comme la pulvérisation cathodique, est utilisée pour la synthèse de couches minces de haute uniformité et pureté.

### 2.2.2.2 Méthodes chimiques

Nous avons choisi les techniques qui sont actuellement la base de l'industrie microélectronique. La pyrolyse par Spray, RGTO, Sol-gel et CVD sont les techniques les plus connues dont une description complète de chaque technique sera détaillée.

#### a/ Pyrolyse par spray

La méthode pyrolyse par spray, est aujourd'hui reconnue comme étant l'une des procédés d'élaboration de couches minces la plus performante relativement à la quantité des couches minces déposés et à son coût de revient [55, 44, 140, 153, 172, 194]. De plus le procédé spray permet la réalisation de couches 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 (couches minces, fibres,...) [88, 171]. Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique et l'électronique.

Le principe de base de la technique est représenté en Figure 2.6. 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) [186, 170]. Les couches minces sont déposées sur des substrats en verre pyrex, céramique, quartz, ou un autre matériau semiconducteur lorsque le but est la réalisation d'une hétérojonction.

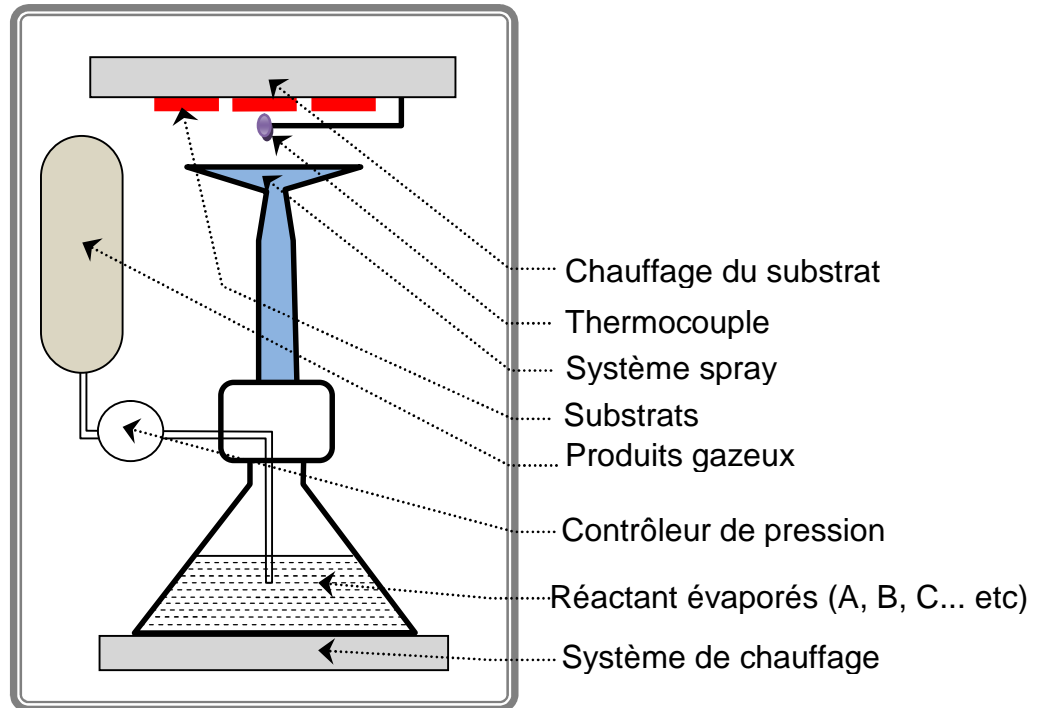


Figure 2.6 : Schéma de principe de la croissance cristalline par spray pyrolyse [195]

#### b/ Oxydation thermique (RGTO)

Les agrégats ou les couches minces des oxydes métalliques TCO (ou bien  $MO_x$ ) sont obtenus par oxydation thermique du métal choisi M (Figure 2.7). Le processus de croissance, appelé RGTO comprend deux étapes [196] :

1. Déposition d'agrégats ou de couches minces métalliques monocristallins M.
2. Oxydation de couches métallique généralement sous vide. On obtient ainsi des agrégats ou des couches minces d'oxyde de métal monocristallin déposées sur un substrat du même matériau.

Par exemple et dans le cas de l'oxyde 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 [31, 119, 197]. La température d'oxydation thermique varie progressivement entre la température ambiante et la température maximale (700°C) [31].



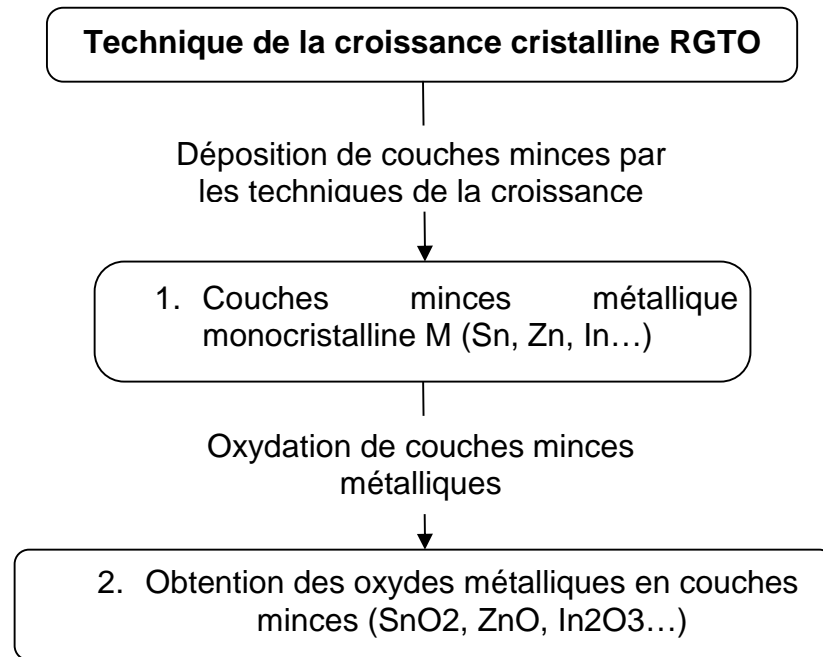


Figure 2.7 : Diagramme de la technique de la croissance cristalline RGTO.

#### c/ Sol-Gel [177, 187]

Le procédé sol-gel est une méthode idéale pour fabriquer des matériaux céramiques, des poudres, des fibres et des couches minces. Il consiste en l'hydrolyse et la condensation de précurseurs chimiques. L'idée de base du procédé sol-gel est simple : un mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide par une réaction chimique de type polymérisation à basse température. Le sol est une solution colloïdale d'entités moléculaires plus ou moins grosses (1-1000 nm) et ramifiées. En général, on utilise des alcoxydes métalliques. Ils ont pour formule générale  $M(OR)_n$  où M désigne le métal, n le nombre de coordination et R un radical organique de type alkyl ( $C_nH_{2n+1}$ ). Leurs principaux avantages sont une solubilité élevée et une grande pureté obtenue soit par l'utilisation de produits très purs par leur préparation, soit par une distillation ultérieure. Le procédé sol-gel met en jeu deux réactions : l'hydrolyse et la condensation des précurseurs.

C'est l'hydrolyse qui débute la première, puis les deux se produisent plus ou moins simultanément suivant le type de catalyse. La polycondensation (condensation entre les molécules  $(OR)_{n-1}-M-O-M-(OR)_{n-1}$ ) conduit à la formation d'un réseau de liaisons M-O-M tridimensionnel (chaînes polymériques). L'ensemble de ces réactions conduit ainsi à la gélification, passage du sol au gel à basse température.

### 2.3 Technique de la croissance cristalline par la méthode CVD

La technique CVD et ses dérivées (Tableau 2.2) sont largement utilisées dans l'industrie des semi-conducteurs. La performance dans la production, sa simplicité et son faible coût constituent ses avantages par rapport aux autres techniques de croissance cristalline. De nombreux composés métalliques, semi-conducteurs, isolants ou amorphes, sous forme de couches minces, sont obtenus avec la technique CVD. Des applications telles que la métallisation, l'oxydation, la diffusion et le décapage utilisent également la CVD [36, 78 198].

#### 2.3.1. Principe de la croissance cristalline par la méthode CVD

La croissance cristalline de couches minces de matériaux métalliques, semi-conducteurs ou isolants à l'aide de la technique CVD résulte de l'interaction entre le flux réactif et la surface d'un substrat porté à une température  $T_d$  (Figure 2.8) [43, 76, 13, 199, 200-202].

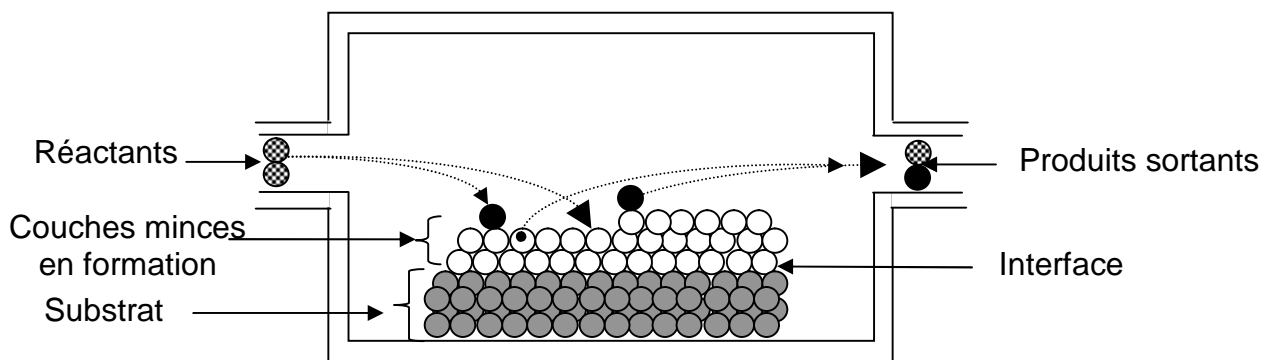


Figure 2.8 : Schéma de principe de la croissance cristalline par la technique CVD

L'adhésion progressive des réactifs sur le substrat se produit suite à la réaction chimique :



On distingue dans la chambre de réaction (Figure 2.8), au niveau de la surface du substrat exposée aux flux réactifs, différentes zones. Ces dernières forment la procédure de la croissance cristalline (Figure 2.9).

Les différentes zones dépendent principalement de la géométrie et la pression de la chambre de réaction (Figure 2.10), de la position et de la température de substrat.

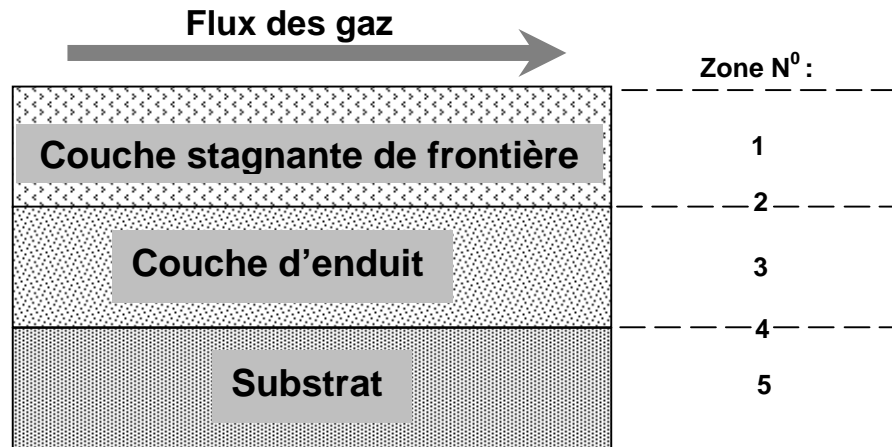


Figure 2.9 : Zones réactives dans la chambre de dépôt de la technique CVD

La croissance cristalline est décrite à l'aide d'un modèle structuré en couches qui comporte cinq zones (Figure 2.9). Une couche stagnante de frontière (1) formée d'une partie du flux réactif, se trouvant en contact permanent avec la circulation du flux réactif incident, est considérée comme l'origine des phénomènes physico-chimiques pouvant se produire à l'interface (2). Dans la transformation de phase gaz-solide, représentée par la couche enduit (3), on assiste à un début d'adhérence du réactif stagnant sur le substrat (5). L'adhérence progressive sous forme atomique apparaît en présence de phénomènes divers tels que l'adsorption et la diffusion à l'interface (4). La périodicité des couches atomiques, la présence des dislocations et l'épaisseur critique sont dépendantes du désaccord paramétrique [184, 203]:

$$\varepsilon = \frac{a_{cm} - a_{sub}}{a_{sub}} \quad (2.1)$$

Où  $a_{cm}$  et  $a_{sub}$  sont les paramètres de maille respectifs de couches minces et du substrat. L'adhérence est meilleure quand  $\varepsilon$  tend vers zéro.

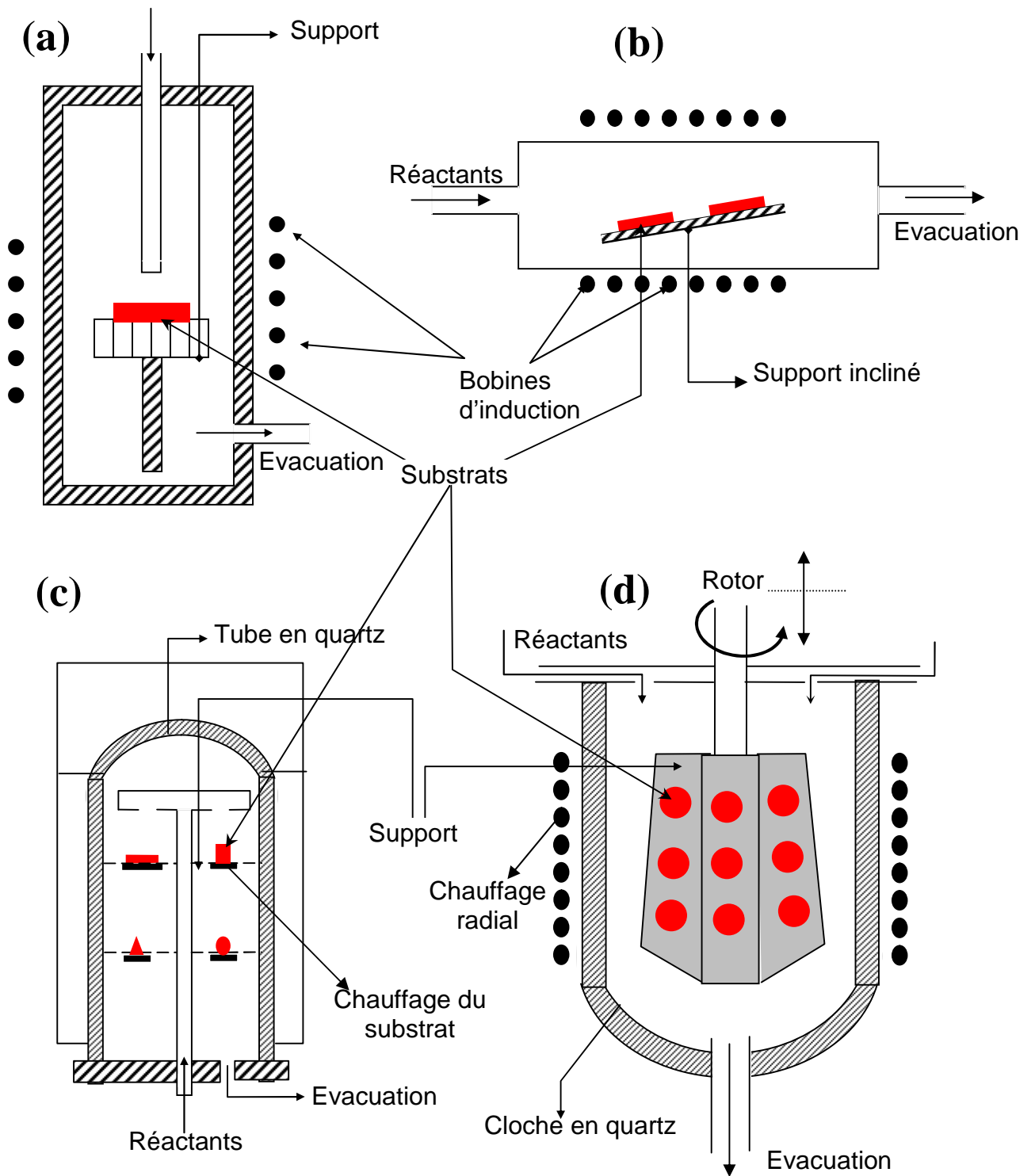


Fig. 2.10: Réacteurs utilisés dans la technique APCVD [76, 174, 118]  
 (a) et (b) à paroi chaude  
 (c) à paroi froide  
 (d) surmonté

### 2.3.2 Mécanisme de formation de couches minces par CVD

Dans la technique de déposition en phase vapeur, la matière réactive arrive au niveau de la surface de substrat sous forme d'un flux composé d'atomes, de molécules ou de dimères avec des taux différents (Figure 2.11).

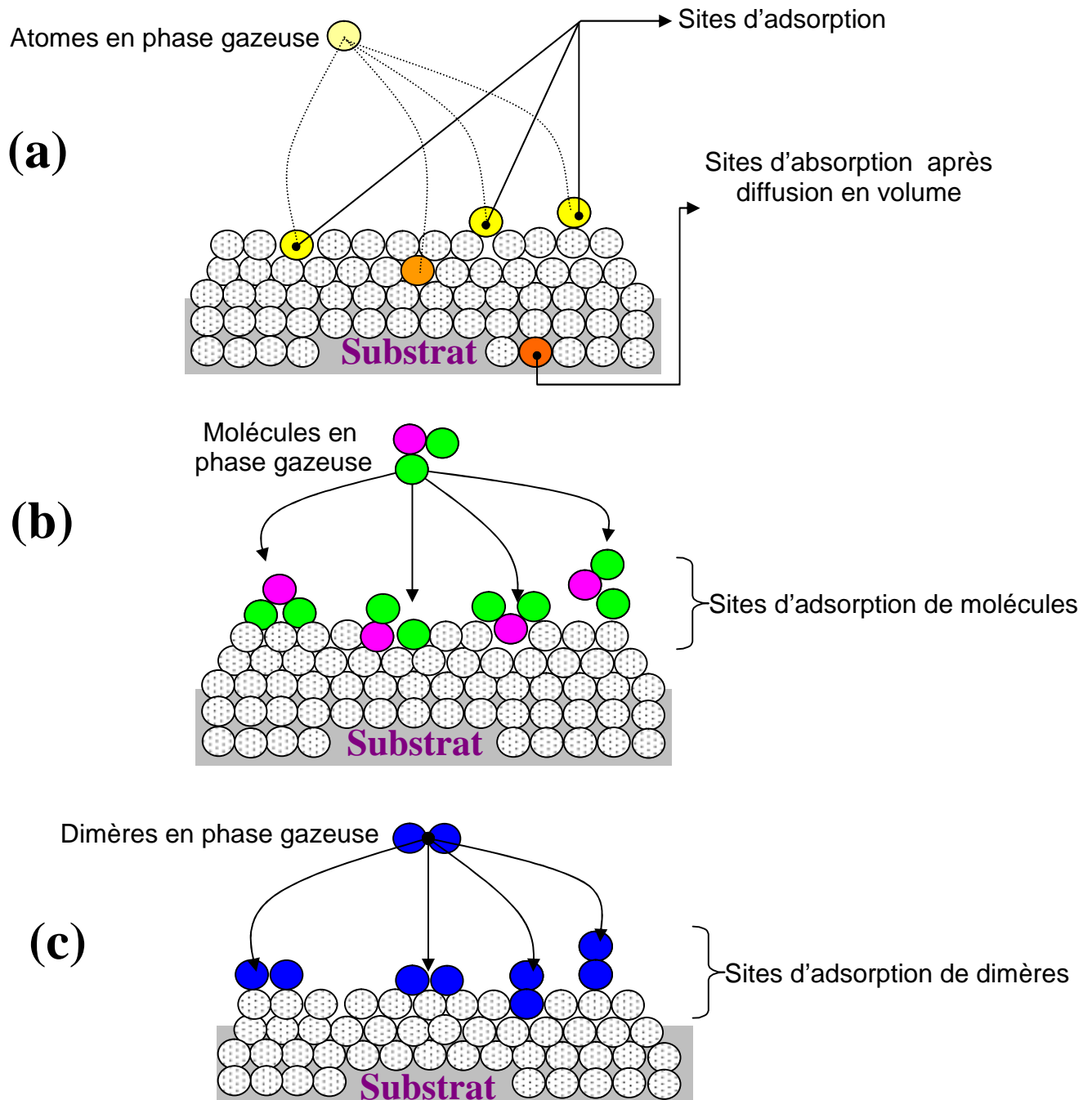


Figure 2.11 : Sites d'adsorption présents à la surface du substrat (a) adsorption et absorption d'atomes, (b) adsorption de molécules, (c) adsorption de dimères.

L'interaction de l'adréactif - surface est gérée par les phénomènes physiques de surface. La diffusion en surface et en volume, l'adsorption, la réadsorption et l'évaporation sont les principaux phénomènes de surface co-responsables du mécanisme de la formation de couches minces (Figure 2.12). La contribution de chacun des phénomènes dans le mécanisme de la croissance cristalline est différente selon le degré de liaison des adréactifs avec la surface du substrat [204].

La physisorption et la chimisorption des adréactifs se produit dans les sites de surface à énergie minimale tandis que les phénomènes temporaires tels que la diffusion, la réadsorption ou l'évaporation sont une conséquence d'une adsorption sur des sites à énergie quelconque.

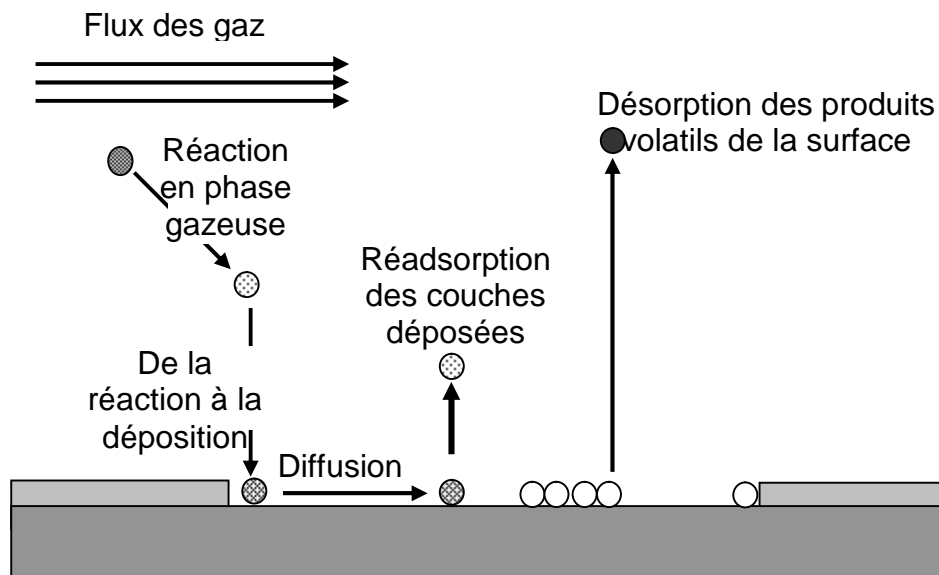


Figure 2.12: Phénomènes de la croissance cristalline à la surface du substrat

- Réactants en phase vapeur.
- ⊙ Composé résultant de la réaction et de la réadsorption
- ⊙ Diffusion à la surface du substrat du composé déposé
- Fixation du composé à la surface du substrat
- Produits volatils

### 2.3.3 Thermodynamique et cinétique de la technique CVD

Toutes les procédures de la croissance cristalline de couches minces se font en trois étapes :

1. La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
2. Le transport de ces espèces vers le substrat.

3. La condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide, cet étape passe souvent par trois phases : la nucléation, la coalescence puis la croissance.

L'aspect thermodynamique de la formation de couches minces se discutera dans la dernière étape dont les fonctions thermodynamiques et chimiques sont rappelées.

#### a/ la nucléation (formation des clusters)

C'est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné, de points de transformation à partir desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique.

Les molécules arrivants sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters". Ces "clusters" appelés également nuclei, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie. L'étape de la nucléation est représentée sur la figure 2.13-a.

#### b/ la coalescence

Les clusters croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Celle-ci ainsi que la taille moyenne de ces clusters aussi appelés îlots dépendent d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces atomiques, l'énergie d'activation, la température du substrat, la topographie et la nature chimique des substrats.

Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces atomiques. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par rapport aux autres espèces déposées. En général la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire (figure 2.13-b).

### c/ la croissance

La dernière étape dans le procédé de fabrication de couches minces est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat.

Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure de couches minces réalisée dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Une couche continue est formée en remplissant les canaux et les trous (figure 2.13-c).

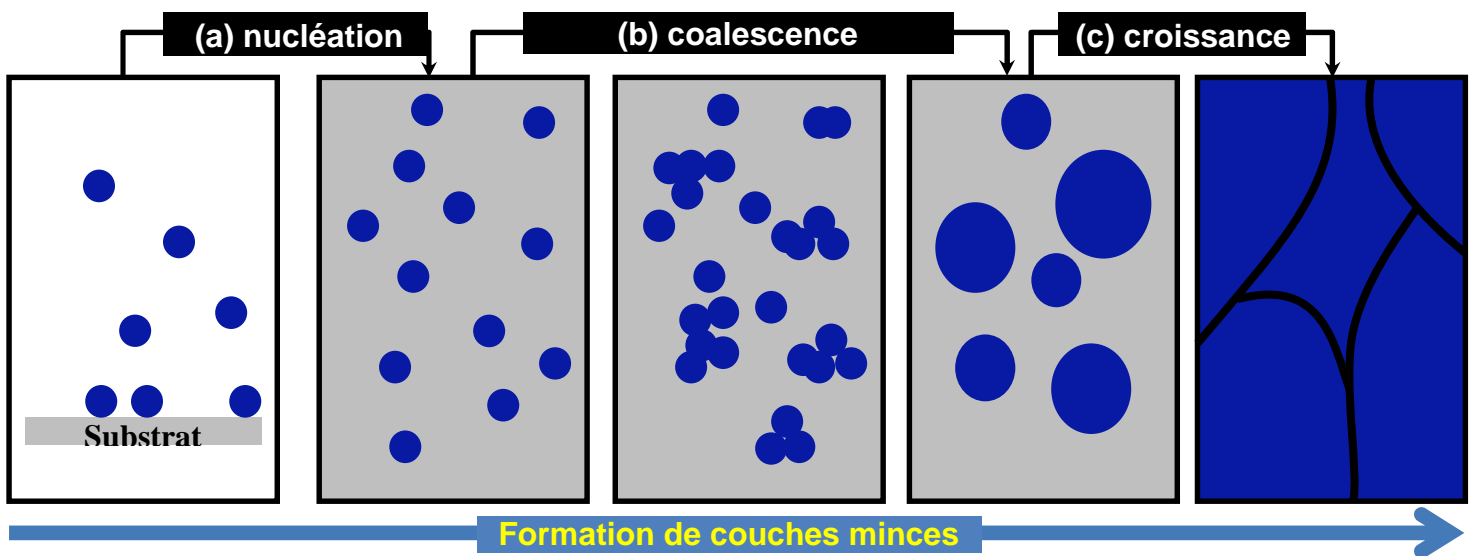


Figure 2.13 : Etapes chronologiques de la formation de couches minces par la technique CVD

La détermination de l'énergie de formation de couches minces  $E_F$  se fait par des calculs théoriques et des mesures expérimentales des énergies totales et potentiels chimiques avant et après le processus de déposition.

Dans le cas général, l'énergie de formation totale  $E_F$  pour un système de l'oxyde d'étain dopé M (métal) et non stœchiométrique est donnée par la formule [286]:

$$E_F = \frac{1}{2A} \left( \left( E_{SnO_2:M} - E_{SnO_2} + E_M - E_{Sn} \right) + \left( N_{Sn} - \frac{N_O}{2} \right) \mu_O \right) \quad (2.2)$$



Où  $E_{\text{SnO}_2}$  et  $E_{\text{SnO}_2:\text{M}}$  représentent respectivement les énergies de formation de l'oxyde d'étain non dopé et dopé M,  $N_{\text{Sn}}$  et  $N_{\text{O}}$  sont respectivement les nombres d'atomes de l'étain et de l'oxygène et A la surface de l'échantillon ou la supercellule.

$\mu_{\text{O}}$  est le potentiel chimique de l'oxygène (bulk) défini par [287-288] :

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{S,V} \quad (2.3)$$

Où G est l'énergie de GIBBS donnée dans le cas général en fonction de l'entropie S, la température T, la pression p, le volume V et le nombre d'atome n par [289] :

$$dG(T,P) = TdS - pdV + \mu dn \quad (2.4)$$

Pour un gaz parfait ( $PV=nK_B T$ ), le potentiel chimique de l'oxygène devient :

$$\mu_{\text{O}} = \frac{1}{2} \left( \mu_{\text{O}_2}^0 + K_B T \cdot \ln \left( \frac{P_{\text{O}_2}}{P_T} \right) \right) \quad (2.5)$$

Où  $\mu_{\text{O}}^0$  est le potentiel chimique de l'oxygène à 0°K,  $K_B$ , T,  $P_{\text{O}_2}$ ,  $P_T$  sont respectivement la constante de Boltzmann, la température de déposition, la pression de l'oxygène et la pression totale dans la chambre de réaction. Donc, l'énergie de formation de couches minces de l'oxyde d'étain devient:

$$E_F = \frac{1}{2A} \left( E_{\text{SnO}_2:\text{Sb}} - E_{\text{SnO}_2} + E_{\text{Sb}} - E_{\text{Sn}} + \frac{1}{2} \left( N_{\text{Sn}} - \frac{N_{\text{O}}}{2} \right) \left( \mu_{\text{O}_2}^0 + K_B T \cdot \ln \left( \frac{P_{\text{O}_2}}{P_T} \right) \right) \right) \quad (2.6)$$

Nous remarquons dans l'équation, que le terme  $\left( N_{\text{Sn}} - \frac{N_{\text{O}}}{2} \right) \mu_{\text{O}}$  représente les valeurs limites du potentiel chimique pour le déficit et l'excès en oxygène. Selon la relation précédente, l'énergie de formation sera tracée en fonction de la température T et la pression de l'oxygène  $P_{\text{O}_2}$  au cours de la déposition de couches minces.

#### 2.3.4 Modes de la croissance cristalline

L'arrangement des atomes sur la surface du substrat durant la croissance s'effectue de plusieurs manières et les différents types d'arrangement déterminent le mode de croissance. Pour former une couche mince, les liaisons entre adatoms et

adatoms-surface sont disposées selon des structures géométriques macroscopiques identiques à celles qu'on rencontre dans les phénomènes de mouillage [205].

Les structures sous forme de couches fines bidimensionnelles (**Frank-van der Merwe**), en îlots tridimensionnels (**Volmer Weber**) ou la structure mixte composée de couches fines et d'îlots (**Stranski Krastanov**) sont les modes de croissance les plus utilisés (Figure 2.14). Le mode VW résulte d'une forte liaison locale entre les adatoms et la surface. Les couches minces obtenues avec les modes de croissance VW et SK sont généralement non homogènes [167, 186, 188, 204, 206].

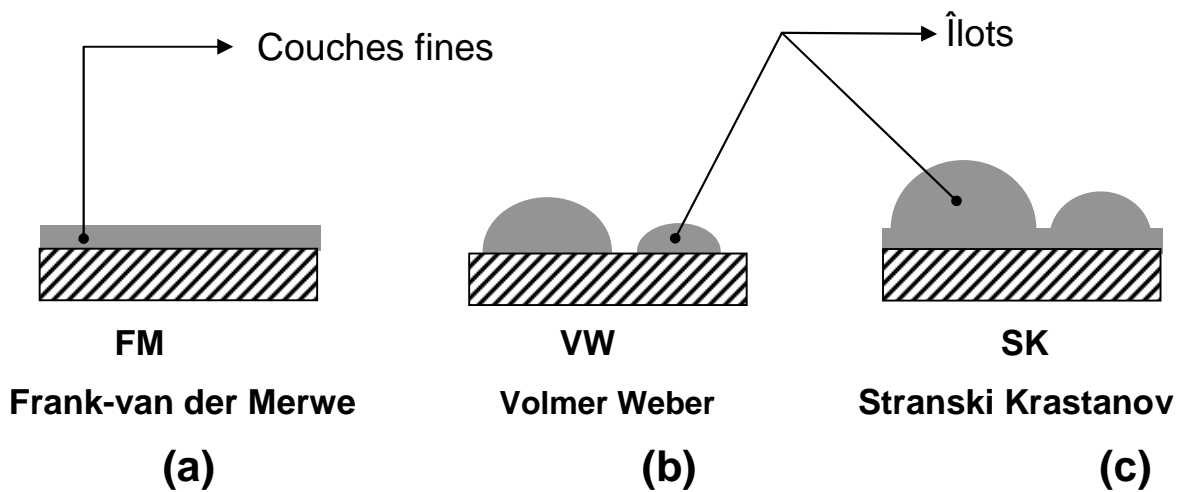


Figure 2.14: Modes de croissance (a) Frank-van der Merwe (b) Volmer Weber (c) Stranski Krastanov

▨ : Substrat    ■ : Couches déposées

#### 2.4 Croissance cristalline des TCO

Depuis l'avènement des cellules solaires et les tentatives d'amélioration de leur rendement photovoltaïque, les recherches se sont intéressées à l'élaboration de matériaux en couches minces transparents dans le visible et possédants une meilleure conductivité au niveau de la surface. Pour cela, un intérêt grandissant est accordé aux matériaux TCO tels que ZnO,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ , ITO,  $\text{InSbO}_4$ ,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{CdSnO}_{22}$ , qu'on peut obtenir à partir d'une variété de techniques de croissance cristalline.

L'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ), l'oxyde de Zinc (ZnO), et l'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) en couches minces ont fait l'objet de plusieurs travaux antérieurs [16, 20, 43, 104]. Obtenus avec des méthodes de croissance cristalline différentes, ces oxydes sont

transparents dans le visible (85 %) et présentent une faible résistivité au niveau de la surface ( $(1-5)10^{-4} \Omega.cm$ ). Des tentatives d'amélioration des propriétés optiques et électriques à travers le dopage sont également proposées par certains auteurs [1, 12, 105].

Tableau 2.1 : Techniques de la croissance cristalline.

Méthodes d'élaboration	Inconvénients	Avantages
<b>Trempage</b> [138, 165, 170, 207]	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Croissance cristalline non homogène.</li> <li>• Contrôle peu précis de l'épaisseur.</li> <li>• Présence de défauts et de dislocations.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• dispositif expérimental simple</li> </ul>
<b>Déposition chimique en phase vapeur (CVD)</b> [13,61, 76, 89, 199-200, 208-214, 218]	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Taux d'impuretés résiduelles moyen.</li> <li>• Non convenable pour l'élaboration de structures spécifiques (puits quantiques, super-réseaux...)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Croissance cristalline homogène.</li> <li>• Dispositif expérimental simple</li> <li>• Croissance de matériaux métalliques, semi-conducteurs et diélectrique en couches minces.</li> <li>• Disponibilité de plusieurs techniques dérivées de la CVD (tableau 2.2).</li> <li>• Application à l'échelle industrielle.</li> </ul>
<b>Pulvérisation cathodique et magnétique ( DC, RF, AC)</b> [52, 191-192, 215]	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Technique de croissance cristalline de matériaux à l'échelle de laboratoire</li> <li>• Utilise de hautes tensions</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Croissance cristalline homogène.</li> <li>• Contrôle précis de l'épaisseur.</li> <li>• Taux d'impuretés résiduelles faible</li> <li>• Dépôt de couches minces de faibles épaisseurs (100Å)</li> </ul>
<b>Spray Pyrolysis</b> [51, 69, 87]	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Utilise des Organométalliques très toxiques.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dépôt de grande surface de matériaux composés en couches minces.</li> <li>• Large application à l'échelle industrielle.</li> </ul>
<b>Evaporation réactive</b> [197, 199, 109, 110]	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Technique de croissance cristalline de matériaux à l'échelle de laboratoire.</li> <li>• Utilise de hautes tensions (2 ~4 ) kV.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Taux d'impuretés résiduelles faible.</li> <li>• Croissance cristalline homogène</li> </ul>
<b>MBE</b> [184]	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Technique très couteuse</li> <li>• Technique de croissance cristalline de matériaux à l'échelle de laboratoire</li> <li>• Utilise un vide ultra poussé (<math>10^{-12}</math> torr) très compliqué</li> <li>• Vitesse de la croissance cristalline très lente (10Å/min)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Croissance cristalline la plus homogène</li> <li>• Réalisation des puits quantique de type GaAs, GaAlAs...</li> </ul>

Tableau 2.2 : Techniques dérivables de la croissance cristalline par CVD (\*) type de décomposition du réactif : thermique (rouge) ; plasma (bleu).

Techniques (*)	Caractéristiques spécifiques	Coût	Type de matériaux déposés	Ref
Atmospheric pressure CVD (APCVD)	Déposition à pression atmosphérique	faible	Si, Ge, InP, HgTe SnO <sub>2</sub> , ZnO, ITO, TiC, TiN, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , HgCdTe	[43, 173]
Plasma enhanced CVD (PECVD)	Amélioration de la propreté interne du réacteur	Elevé	B-C-N-H, ZnO, ITO	[60]
Organometallic CVD (MOCVD)	Déposition à basse température	élevé	Ag, Al, Au, Cu, Pt TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , ZnO	[12, 86, 216]
Plasma assisted CVD (PACVD)	Croissance cristalline Contrôlée	Elevé	ZnSe, Si, SiO <sub>2</sub>	[200, 209]
Laser CVD (LCVD)	Focalisation du dépôt sur le substrat	Elevé	Si, Ge, GaAs, InP, SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>	[217]
Plasma induced CVD (PICVD)	Le plasma est porté par le matériau à déposer	Elevé	a-Si, $\mu$ c-Si, a-Ge $\mu$ c-Ge, CdS, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , P <sub>3</sub> N <sub>5</sub> , B <sub>x</sub> C	[200]
Low temperature CVD (LTCVD)	Croissance Cristalline homogène	Moyen	Si, SiO <sub>2</sub>	[212]
Low pressure CVD (LPCVD)	Bonne pureté des couches minces	Elevé	Si, Si:B, Si:P, SiO <sub>2</sub>	[43, 211]

## 2.5 traitement thermique

### 2.5.1 Introduction

Les couches minces obtenues par les techniques de la croissance cristalline possèdent dans la plus part des cas un arrangement aléatoire des atomes. Cet arrangement donne naissance à plusieurs défauts au niveau de la surface tels que

les lacunes, les bords, les coins et les marches. Le traitement thermique consiste à faire subir des transformations de structure grâce à des cycles de chauffage et de refroidissement afin d'en améliorer l'homogénéité de la surface et assurer la pureté de couches minces déposées. Ce procédé est souvent couplé avec l'emploi d'une atmosphère contrôlée lors de la mise en température de couches minces, soit pour éviter l'oxydation de la surface, soit pour effectuer une purification de l'échantillon. Les traitements thermiques jouent également un rôle très important dans la modification des propriétés électriques et optiques.

Avec l'augmentation de la température, les atomes du matériau s'agitent autour de leur position et s'écartent les uns des autres, provoquant un déplacement vers les états les plus stables. Cela a plusieurs conséquences:

- l'espace entre les atomes augmente, ce qui permet d'incorporer plus d'atomes notamment en surface par insertion ou substitution.
- les atomes s'agitent, ils deviennent mobiles et peuvent se déplacer dans le cristal selon le phénomène de diffusion.

Ce sont ces mécanismes qui entrent en jeu lors des traitements thermiques.

## 2.5.2 Types de traitement thermique

### a/ Trempe

La trempe s'effectue après la préparation du matériau au-dessous de la température de fusion. Il s'agit de maintenir le matériau à tremper à une température suffisante et suffisamment longtemps. On plonge ensuite l'échantillon dans un liquide ou on le refroidit avec un gaz.

### b/ Revenu

Le revenu se pratique directement après l'élaboration du matériau, pour réduire les contraintes internes créées durant celle-ci. La méthode consiste à chauffer le matériau près de la température de fusion et de le refroidir lentement.

### c/ Recuit

Ce type de traitement thermique consiste à chauffer le matériau à basse température par rapport à la température de fusion. Le recuit est pour le but d'affiner et d'orienter les grains, de réduire les contraintes mécaniques et d'obtenir une surface homogène.

Notons que dans notre travail, on s'intéresse par le dernier type du traitement thermique du fait que la surface de couches minces obtenue par la technique de la croissance cristalline CVD est fortement rugueuse.

## 2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté et décrit les différentes techniques de croissance cristalline, notamment les techniques utilisées dans le domaine des matériaux massifs et en couches minces. Notre technique de choix (APCVD) a été aussi détaillée, en rappelant sa diversité d'utilisation et en mentionnant les avantages de cette technique par rapport aux autres. Les modes et les étapes de la croissance cristalline par APCVD sont aussi rapportés dans ce chapitre.

## CHAPITRE 3

### TECHNIQUES D'ANALYSE

#### 3.1 Introduction

Les mesures et les analyses physiques sont l'étape indispensable pour accéder aux grandeurs et propriétés physiques des matériaux. Ces dernières donnent aux chercheurs un support quantitatif pour expliquer les phénomènes physiques en surface aussi bien qu'en volume. Les techniques d'analyse utilisées dans ce travail sont divisées en trois catégories :

1. Techniques utilisées pour obtenir les paramètres caractéristiques [219].
2. Techniques d'analyse structurales et morphologiques de la surface [220].
3. Techniques de mesure des propriétés électrique et optique [221-220].

Nous décrirons dans ce chapitre par l'ordre de leurs apparitions dans le manuscrit, les principales techniques de caractérisations utilisées dans ce travail, en commençant par la technique d'ellipsométrie et la techniques RBS pour la détermination des paramètres caractéristiques et la diffraction des rayons X pour l'identification du matériau et les propriétés structurales et microstructurales. La morphologie de la surface de nos échantillons est effectuée pour deux techniques microscopiques ; la microscopie à forces atomique et la microscopie électronique à balayage. Les propriétés électriques et optiques sont obtenues respectivement par la technique des quatre pointes et la spectrophotométrie UV-Visible.

## 3.2 Paramètres caractéristiques

### 3.2.1 Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)

#### 3.2.1.1 Introduction

La spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford ou RBS est une méthode d'analyse des matériaux par faisceaux d'ions ( $H^+$ ,  $He^{+2}$ ,  $Li^{+3}$ ,...). Elle a pris naissance après l'expérience historique de Rutherford et ses collègues Geiger et Marsden, pour mettre en évidence le modèle planétaire de l'édifice atomique [132].

Le principe de la méthode est de détecter pour de grands angles de déviation ( $>150^\circ$ ), le nombre et l'énergie des ions projectiles ayant subi une diffusion coulombienne avec les noyaux des atomes cibles du matériau à analyser, pour sonder sa structure. Du point de vue ondulatoire, pour résoudre des distances subatomiques, il faut que la longueur d'onde de Broglie des particules incidentes, soit du même ordre de grandeur que ces dimensions. En particulier, un faisceau d'hélions doit avoir une énergie de l'ordre de 2MeV.

Les résultats que l'on peut déduire d'un spectre RBS découlent essentiellement de deux phénomènes qui se produisent lors du cheminement des ions analyseurs dans le matériau. Il s'agit, en premier lieu, de la perte d'énergie lors de la collision elle-même avec l'atome cible, ce qui permet d'identifier les éléments constituant le matériau. Il faut ajouter l'énergie perdue par l'ion à l'aller et au retour, à cause d'autres interactions. Son évaluation permet de remonter au calcul des épaisseurs et aux profils de concentration des espèces atomiques présentes dans le matériau. La RBS est une méthode d'analyse de surface de matériau car la profondeur de pénétration des particules incidentes est de l'ordre de quelque  $\mu m$  [132].

#### 3.2.1.2 Identification des atomes cibles

Le premier facteur qui caractérise une collision entre un ion projectile, de masse  $M_1$  et un noyau cible de masse  $M_2$ , est le facteur cinématique  $K(\theta)$  qui est le rapport entre l'énergie  $E_1$  de l'ion après sa rétrodiffusion, et son énergie incidente  $E_0$  [78].



L'étude de la collision, considérée purement coulombienne (élastique), est faite dans le cadre de la mécanique classique. L'ion projectile et le noyau cible sont assimilés à des points matériels (Figure 3.1). Les équations de la conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie cinétique du système ion-noyau, conduisent à l'expression suivante du facteur cinématique [170, 186, 218-220, 223-224] :

$$K(\theta) = \frac{E_1}{E_0} = \left( \frac{\sqrt{1 - r^2 \sin^2 \theta} + r \cos \theta}{1 + r} \right)^2 \quad (3.1)$$

$K(\theta)$  est fonction de l'angle de rétrodiffusion  $\theta$ , et le rapport  $r = M_1 / M_2$  des deux masses.

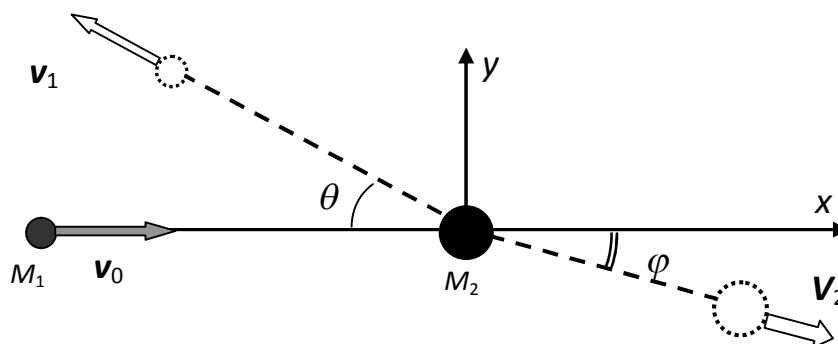


Figure 3.1: Collision d'un projectile avec un ion cible

(Sphères pleines : avant la collision – sphères vides : après collisions)

Inversement, une valeur de  $K(\theta)$  mesurée pour un angle  $\theta$  fixe, détermine une valeur unique de  $M_2$  en fonction de  $M_1$ , ce qui permet d'identifier l'atome cible. Cette mesure est meilleure quand  $\theta$  tend vers  $180^\circ$  et pour  $r \ll 1$ , c'est-à-dire, l'ion projectile doit avoir une masse très inférieure à celle de l'atome à analyser.

Si la matrice comporte des éléments de masses atomiques voisines, comme la notre (Etain et Antimoine), ces masses seraient résolues, si elles présentent un écart entre les énergies rétrodiffusées  $\Delta E_1$  supérieur à la résolution  $\Delta E_d$  du détecteur. En désignant par  $\delta$  l'angle supplémentaire de  $\theta$  dans les conditions précédemment citées, l'expression de  $\Delta E_1$  s'écrit :

$$\Delta E_1 \approx M_1 \cdot E_0 \cdot \frac{(4 - \delta^2)}{M_2^2} \cdot \Delta M_2 \geq \Delta E_d \quad (3.2)$$

Nous remarquons que la résolution augmente pour des ions projectiles lourds, une énergie incidente importante et pour des angles de rétrodiffusion tendant vers  $180^\circ$ . Il est plus facile de séparer deux atomes légers de masses rapprochées que deux atomes lourds de masses rapprochées. En particulier, la RBS est efficace pour détecter des éléments lourds dans une matrice légère. Pour mieux étudier la résolution en masse, nous avons tracé le graphe de  $M_2$  en fonction de  $M_1$  (Figure 3.2), en concrétisant les autres paramètres selon nos conditions expérimentales, soit :  $E_0=2\text{MeV}$ ,  $\Delta M_2=1\text{u.m.a}$ ,  $\delta=10^\circ$ ,  $\Delta E_d=20\text{KeV}$ . La courbe est une branche de parabole, qui montre que la limite de séparation entre deux ions-cibles ayant une différence en masse égale à 1 u.m.a, est inférieure à 80 u.m.a. Pour une résolution du détecteur égale à 20keV. Un détecteur qui a une résolution plus faible, égale à 10keV, offre un espace plus grand pour la résolution en masse.

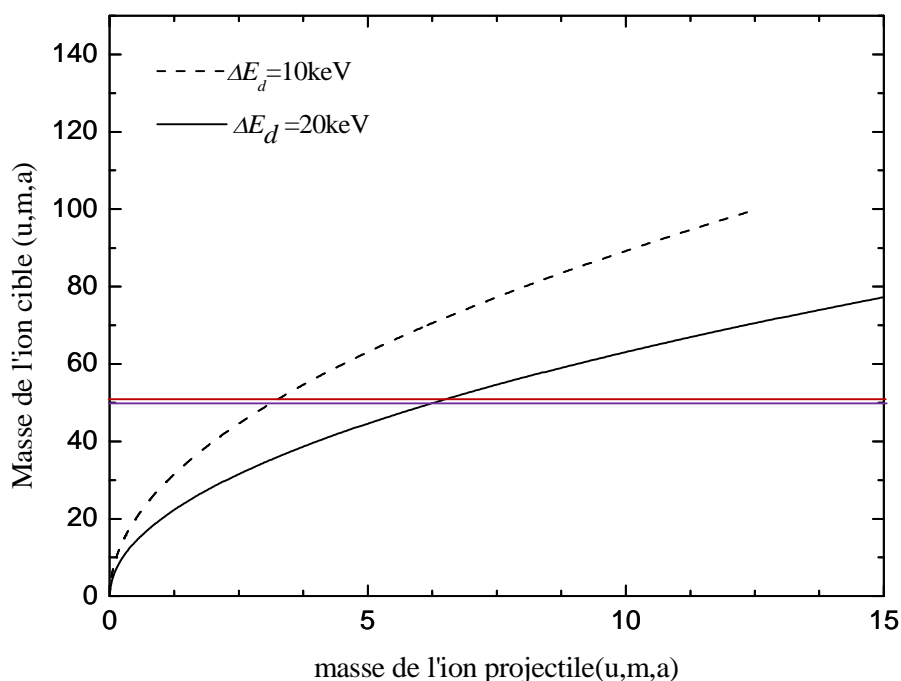


Figure 3.2 : Résolution en masse

La résolution en masse est, en outre, limitée par un autre élargissement  $\Delta E_s$  du pic énergétique, appelé : «Straggling». En effet, le faisceau d'ions incidents n'est pas parfaitement homocinétique et possède une distribution en énergie centrée autour de  $E_0$ . Lors du cheminement des ions dans le matériau, ils subissent des ralentissements qui dépendent de leurs vitesses [170], ce qui conduit à un étalement

supplémentaire du pic en énergie. Le straggling est donc un élargissement  $\delta E(\Delta E)$  qui est fonction de l'élargissement initial du pic.

Le profil du pic est alors asymétrique en surface et tend à devenir gaussien en profondeur. Il faut donc considérer que la limite de résolution en masses impose que la largeur en énergie  $\Delta E_1$  du pic détecté, doit être supérieure à une moyenne quadratique  $\Delta E_q$  entre ces deux élargissements  $\Delta E_d$  et  $\Delta E_s$ .

### 3.2.1.3 Sensibilité de la méthode

Le deuxième facteur qui décrit la collision ion-noyau, est la section efficace différentielle, qui donne la probabilité de production des collisions entre les ions projectiles et la cible. Le nombre de particules  $dQ$  diffusées dans un angle solide  $d\Omega$  quand un faisceau de  $Q$  particules par unité de temps, irradie une cible d'épaisseur  $t$  et comportant  $N$  atomes par unité de volume, est :

$$dQ = \sigma Q . N t . d\Omega \quad (3.3)$$

Dont  $\sigma = \sigma(\theta, E_0)$  est la section efficace différentielle de diffusion, mesurée en barn (1 barn =  $10^{-24} \text{cm}^2$ ).

L'intégration sur tout l'espace de  $\sigma$  donne la section efficace totale qui représente le nombre d'événements nucléaires par seconde, par noyau cible et par projectile. Dans le cas d'une interaction purement coulombienne, on établit, dans un repère lié au centre de masse, la formule de Darwin donnant l'expression suivante pour la section efficace différentielle [220, 170, 224]:

$$\sigma(\theta, E_0) = 4 \left( \frac{Z_1 Z_2 q_e^2}{4E_0} \right)^2 \frac{\left( \sqrt{1 - (r \sin \theta)^2} + \cos \theta \right)^2}{\sin^4 \theta \sqrt{1 - (r \sin \theta)^2}} \quad (3.4)$$

Tel que  $q_e^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$  dans le système SI où  $e$  est la charge élémentaire.

$Z_1, Z_2$  sont respectivement les numéros atomiques de l'ion projectile et de l'atome cible.

L'expression de  $\sigma(\theta, E_0)$  se réduit à celle établie par Rutherford dans le cas où la masse  $M_2$  est considérée comme infinie ( $r \rightarrow 0$ ) :

$$\sigma_R(\theta, E_0) = \left( \frac{Z_1 Z_2 q_e^2}{4E_0} \right)^2 \cdot \left( \frac{1}{\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)} \right) \quad (3.5)$$

La lecture de la formule (3.5) permet de conclure que :

- La sensibilité de la RBS augmente quand les numéros atomiques de l'ion analyseur et de l'atome cible augmentent.
- la sensibilité augmente quand l'énergie de l'ion incident diminue.
- La section efficace augmente quand l'angle de rétrodiffusion  $\theta$  diminue. Il faut trouver donc un compromis car  $\theta$  doit être proche de  $180^\circ$ , pour avoir une meilleure résolution en masse.

Notons que cette formule n'est valable que pour des énergies  $E_0$  intermédiaires ( $0,2 < E_0 < 2\text{MeV}$  dans le cas des hélions) des ions analyseurs. En effet, à haute énergie, les projectiles peuvent atteindre les noyaux et subir, à courte portée, l'effet des forces nucléaires fortes. Une énergie faible permet, dans le cas des atomes légers, au projectile de franchir le potentiel électronique et subir les effets des forces nucléaires.

#### 3.2.1.4 Mesure de l'épaisseur des couches minces

La mesure de l'épaisseur découle du phénomène de perte d'énergie de l'ion analyseur dans le matériau. Dans le domaine énergétique concerné par la RBS, les projectiles chargés perdent essentiellement de leur énergie  $E$  suite à des interactions électroniques [132, 225]. Ces pertes se traduisent par une ionisation ou une excitation des atomes cibles ou par rayonnement. Après un parcours  $l$  dans le matériau, l'énergie perdue par le projectile est :

$$\Delta E_p = \left( \frac{dE}{dx} \right) \cdot l \quad (3.6)$$

Le terme  $s = \left( \frac{dE}{dx} \right)$  s'appelle le pouvoir d'arrêt de l'ion analyseur dans le matériau. Ce pouvoir d'arrêt est relié à la section efficace d'arrêt par la relation :  $\varepsilon = s/N$ , où  $N$  est le nombre d'atomes diffuseurs par unité de volume. Dans le cas où le matériau est composé de plusieurs éléments,  $\varepsilon$  est une combinaison linéaire des sections efficaces d'arrêt  $\varepsilon_i$  de tous les éléments constituant l'échantillon où les coefficients sont égaux aux concentrations atomiques respectives [78].

Si  $E_0$  est l'énergie de l'ion incident qui entre en collision avec un noyau  $A$  de masse  $M_2$  situé à une profondeur  $x$ , l'énergie de l'ion rétrodiffusé, avec les notations de la Figure 3.3, s'écrit au premier ordre :

$$E_{out} = K_A E_i - \left( \frac{\partial E}{\partial x} \right)_{out} \cdot \frac{x}{\cos \theta_0} \quad \text{avec} \quad E_i = E_0 - \left( \frac{\partial E}{\partial x} \right)_{in} \cdot \frac{x}{\cos \theta_i} \quad (3.7)$$

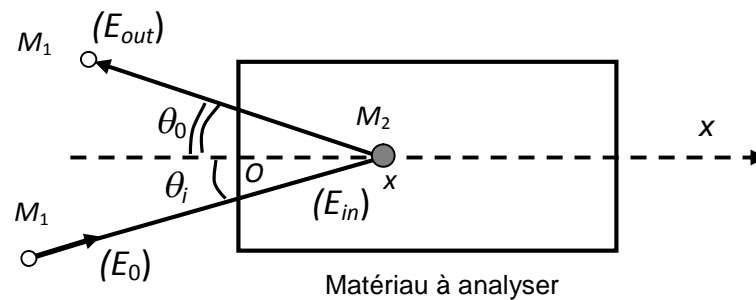


Figure 3.3: Schéma expliquant la rétrodiffusion d'une particule par un ion profond.

L'énergie perdue  $\Delta E_p$  par l'ion analyseur lors de son cheminement aller (*in*) et retour (*out*) dans le matériau est :

$$\Delta E_p = \bar{S}x \quad \text{avec} \quad \bar{S} = \left( \frac{\partial E}{\partial x} \right)_{out} \frac{1}{\cos \theta_0} + K_A \left( \frac{\partial E}{\partial x} \right)_{in} \frac{1}{\cos \theta_i} \quad (3.8)$$

La connaissance des pouvoirs d'arrêt (ou des sections efficaces d'arrêt) détermine  $\bar{S}$  pour les éléments constitutifs de la cible et permet d'évaluer la

profondeur  $x$  ou l'épaisseur de la couche. On montre que l'épaisseur " $t$ " de la couche mince est liée à l'aire  $A$  du pic de l'élément considéré, à la section efficace de diffusion  $\sigma(E_0)$  et au nombre  $Q$  de particules incidentes, par :

$$t = A \frac{\cos \theta_i}{Q \cdot \sigma(E_0) \cdot \Omega} \quad (3.9)$$

Où  $\Omega$  est l'angle solide de détection et  $\theta_i$  est l'angle d'incidence.

### 3.2.1.5 Dispositif expérimental

Sur la figure 3.4 est représenté le schéma du dispositif expérimental de la RBS-PIXE du CRNA (Alger) que nous avons utilisé pour analyser nos échantillons. Les particules  $\alpha$  sont produites par ionisation de l'hélium gazeux. Un accélérateur statique de Van de Graff leur communique une énergie de 2MeV. Le faisceau de particules  $\alpha$  traverse un collimateur qui délimite sa section à  $1\text{mm}^2$  et lui correspond un courant électrique de  $60\mu\text{A}$ . Il est ensuite dirigé sous incidence normale sur l'échantillon, placé au centre de la chambre à réaction. Les ions rétrodiffusés sont collectés avec un détecteur à barrière de surface placé à 12cm de la cible, positionné à  $170^\circ$  environ de la direction du faisceau incident. La surface sensible du détecteur est  $25\text{mm}^2$  et il est caractérisé par une résolution en énergie de l'ordre de 20keV.

### 3.2.1.6 Calibrage de la chaîne

Les pulses provenant du détecteur sont séparés par l'analyseur multicanaux (MCA) selon leurs hauteurs énergétiques et comptabilisés sur des canaux. Le calibrage de la chaîne revient à donner la formule qui convertit les canaux " $ch$ " en énergie  $E=K(\theta)E_0$  détectée en surface ( $E_0$  étant l'énergie de l'ion incident). Cette relation est sensiblement linéaire :

$$E=b+a.ch= K(\theta) E_0 \quad (3.10)$$

Le terme quadratique est négligeable car il n'a pas d'influence remarquable sur les spectres simulés. " $a$ " est le facteur de conversion et " $b$ " est l'offset. Pour déduire les valeurs de  $a$  et  $b$ , on peut fixer deux valeurs de l'énergie incidente  $E_0$  et

lire les canaux correspondants sur les pics obtenus pour un même élément présent en surface de l'échantillon.

Cependant, pour éviter de toucher au réglage de l'énergie, on place avec la série d'échantillons à analyser, un échantillon connu qui possède deux éléments (très différents en masse) en surface.

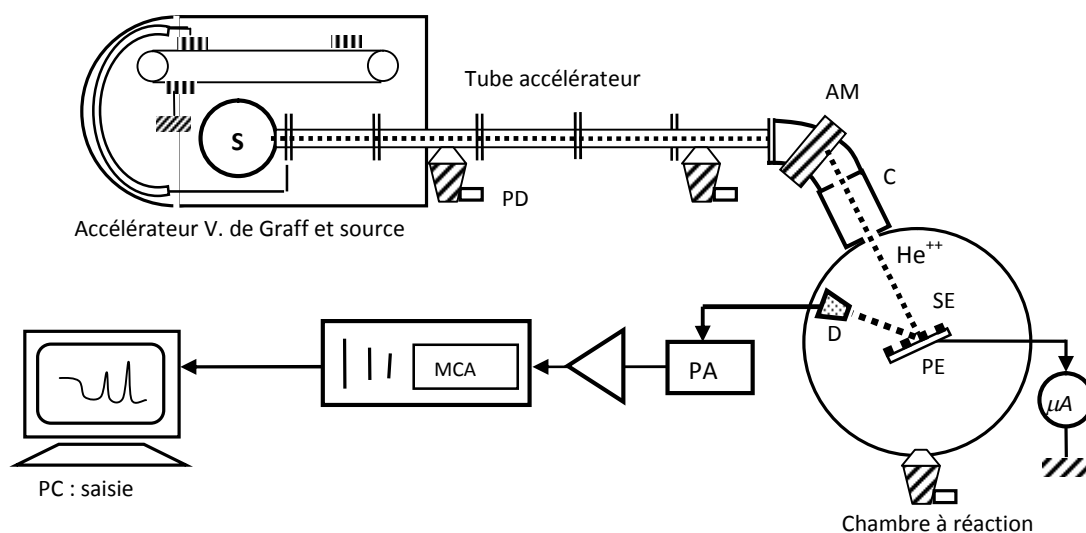


Figure 3.4: Dispositif expérimental de la RBS

(S : source de particules, AM : analyseur magnétique, PD : pompes à diffusion, C : collimateur, PE : porte échantillon, SE : série d'échantillons, D : détecteur, PA : préamplificateur, MCA : analyseur multicanaux,  $\mu\text{A}$  : microampèremètre).

Les coordonnées lues sur le spectre RBS, de deux points expérimentaux situés à mi-hauteur (relative) des deux pics, donnent deux équations qui aboutissent à l'évaluation de  $a$  et  $b$ . A défaut, on peut utiliser deux pics correspondants à deux éléments en surface appartenant à deux échantillons différents à condition de maintenir tous les autres paramètres expérimentaux fixes. Pour mieux affiner les mesures de  $a$  et  $b$ , on procède de la même manière pour relever plus de points à mi-hauteurs des pics relatifs à des éléments présents en surface sur un ou plusieurs échantillons. Ces échantillons étant irradiés par la même énergie incidente  $E_0$ . La régression linéaire donne les meilleures valeurs de  $a$  et  $b$  et justifie que le terme quadratique est négligeable.

### 3.2.1.7 Procédure de simulation

La technique RBS contient deux étapes essentielles, l'une est l'obtention du spectre expérimental du nombre de coups en fonction de nombre de canaux tandis que la deuxième est la simulation des résultats expérimentaux. Notons que les résultats obtenus par EDS sont nécessaires à la simulation des spectres RBS.

Le logiciel de simulation (Specon) est utilisé pour convertir les fichiers DATA de l'extension « .chn » à l'extension « .ASCII ».

Après la conversion des fichiers "DATA", nous avons procédé à l'étape de calibration canal-énergie où il est nécessaire d'utiliser un spectre connu en énergie tel que le spectre de Silicium. Enfin, nous traçons le graphe de la forme linéaire entre l'énergie et les canaux en utilisant le modèle linéaire (equ. 3.10). Ensuite, on utilise le logiciel SIMNRA pour la simulation finale du spectre et donc la détermination de l'épaisseur des couches minces. L'introduction des paramètres expérimentaux au cours de la simulation est indispensable tels que l'énergie d'excitation, les angles d'incidence et les concentrations atomiques des constituants de la couche mince.

Dans notre cas  $E = 2 \text{ MeV}$  et  $\alpha=0^\circ$ ,  $\beta=20^\circ$  et  $\gamma=160^\circ$ . Ces derniers sont nécessaires pour faire le fitting du spectre, et donc nous aurons besoin de la densité des éléments Sb et Sn. Le fitting nous donne un spectre de simulation des résultats expérimentaux. A la mi-hauteur, on calcule directement l'épaisseur de couches minces de l'oxyde d'étain. Nous faisons la même procédure de la simulation pour tous les échantillons de l'oxyde d'étain non dopé et dopé à l'antimoine.

## 3.2.2 Ellipsométrie

### 3.2.2.1 Introduction

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. L'utilisation croissante des traitements de surface (décapage, adsorption, technologie des semi-conducteurs, métallurgie) a contribué au



développement de techniques optiques d'analyse de surface telles que l'interférométrie, réflectométrie et ellipsométrie... etc.[226, 203].

Le principe de l'ellipsométrie, qui a été découvert durant le siècle précédent, a trouvé l'application lors du développement du domaine de l'informatique (l'apparition du micro-ordinateur et de la commande électronique de moteurs de calcul). Ceci était nécessaire pour l'optimisation des mesures, ainsi que leur exploitation de plus en plus complexe.

Les points forts de l'ellipsométrie sont : son caractère non destructif, sa large gamme de mesure (mesure d'épaisseur depuis quelques couches atomique jusqu'à quelques micromètres), sa possibilité de contrôle in situ permettant la mesure d'épaisseur de couches pendant leur croissance en temps réel.

Il faut distinguer l'ellipsométrie à une seule longueur d'onde (celui utilisé dans ce travail), qui est l'outil le plus simple, mais ne permet l'identification que de deux paramètres, de l'ellipsométrie spectroscopique, en connaissant le 3<sup>ème</sup> paramètre dont on parle ici de l'épaisseur ( $d$ ), de l'indice de réfraction ( $n$ ) et du coefficient d'extinction ( $k$ ).

#### 3.2.2.2 Principe

Nous Considérons une onde plane arrivant sur une surface plane. Une partie de l'onde est transmise ou absorbée à travers la surface, une autre partie est réfléchi par cette surface. Le champ électrique de l'onde incidente peut être décomposé suivant deux axes l'un parallèle au plan d'incidence représenté par  $\vec{E}_{pi}$  et l'autre perpendiculaire au plan d'incidence  $\vec{E}_{si}$  (Figure 3.5). [227].

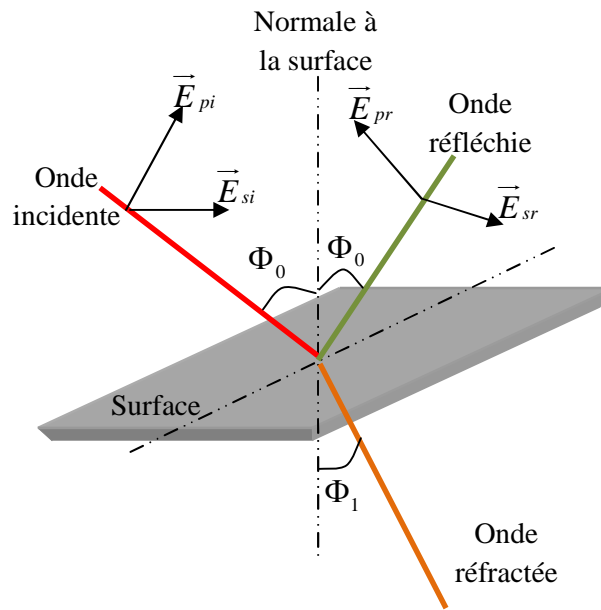


Figure 3.5 : Interaction champ électromagnétique – surface de la matière

$\vec{E}_{pi}$  : Composante, dans le plan d'incidence, du champ électrique incident.

$\vec{E}_{si}$  : Composante, perpendiculaire au plan d'incidence, du champ électrique incident.

$\vec{E}_{pr}$  : Composante, dans le plan d'incidence, du champ électrique réfléchi.

$\vec{E}_{sr}$  : Composante, perpendiculaire au plan d'incidence, du champ électrique réfléchi.

$\Phi_0$  : Angle d'incidence.

$\Phi_1$  : Angle de réfraction.

On représente le champ réfléchi au niveau de la surface par  $\vec{E}_r$  dont les coefficients de réflexion selon la polarisation parallèle et perpendiculaire sont donnés par :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| e^{j\delta_p} \quad \text{et} \quad r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| e^{j\delta_s} \quad (3.11)$$

Donc  $r_p, r_s$  sont des complexes où leur module  $|r_p|$  et  $|r_s|$  représentent les changements par réflexion en amplitude et leur phase  $\delta_p$  et  $\delta_s$  représente le retard introduit par réflexion.

En faisant les mesures, les deux quantités mesurées sont à la base de ces coefficients sous la forme :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \text{tg}(\psi) \cdot e^{j\Delta} \quad \text{avec} \quad \Delta = \delta_p - \delta_s \quad \text{et} \quad \text{tg}(\psi) = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (3.12)$$

Pour déterminer les coefficients  $\rho$  et  $\psi$ , nous utilisons la loi de Descartes suivante :

$$N_1 \sin \phi_1 = N_2 \sin \phi_2$$

Tels que  $N_1$  est l'indice du milieu 1,  $N_2 = n_2 + jk_2$  est l'indice complexe du milieu réel 2,  $\phi_1, \phi_2$  Sont les angles d'incidence et de réfraction respectivement.

Donc, les coefficients de réflexion  $r_p$  et  $r_s$  et de transmission  $t_p$  et  $t_s$  peuvent être déterminés à travers la continuité à l'interface des composantes tangentielles des champs électrique  $\vec{E}$  et magnétique  $\vec{H}$  suivant les relations :

$$r_p = \frac{N_2 \cos \phi_1 - N_1 \cos \phi_2}{N_2 \sin \phi_1 + N_1 \sin \phi_2} \quad (3.13)$$

$$r_s = \frac{N_1 \cos \phi_1 - N_2 \cos \phi_2}{N_1 \sin \phi_1 + N_2 \sin \phi_2} \quad (3.14)$$

$$t_p = \frac{2N_1 \cos \phi_1}{N_2 \sin \phi_1 + N_1 \sin \phi_2} \quad (3.15)$$

$$t_s = \frac{2N_1 \cos \phi_1}{N_1 \sin \phi_1 + N_2 \sin \phi_2} \quad (3.16)$$

Pratiquement, la mesure de  $\rho$  conduit à l'identification de deux quantités ( $\Psi$  et  $\Delta$ ). Une mesure effectuée à un angle d'incidence et à une longueur d'onde donnés permettra le calcul de deux paramètres de l'échantillon qui pourront être : les indices  $n$  et  $k$  d'un substrat ou d'une couche d'épaisseur connue, ou l'indice  $n$  et l'épaisseur  $e$  d'une couche connaissant son coefficient d'extinction  $k$ . Donc, l'inconvénient d'un ellipsomètre à une seule longueur d'onde est l'incapacité d'obtenir les trois propriétés optiques en même temps.

### 3.2.2.2 Appareillage

L'épaisseur ( $d$ ), l'indice de réfraction ( $n$ ) et le coefficient d'extinction ( $k$ ) des couches minces d'oxyde d'étain sont mesurés par la technique d'ellipsométrie. Pour cela nous avons utilisé un ellipsomètre **ELX02-C** dont le principe de fonctionnement

étant celui de la Figure 3.6. Pour obtenir une réflexion totale sur toute la surface, les échantillons sont au préalable enrobés dans une résine noire, froide et homogène.

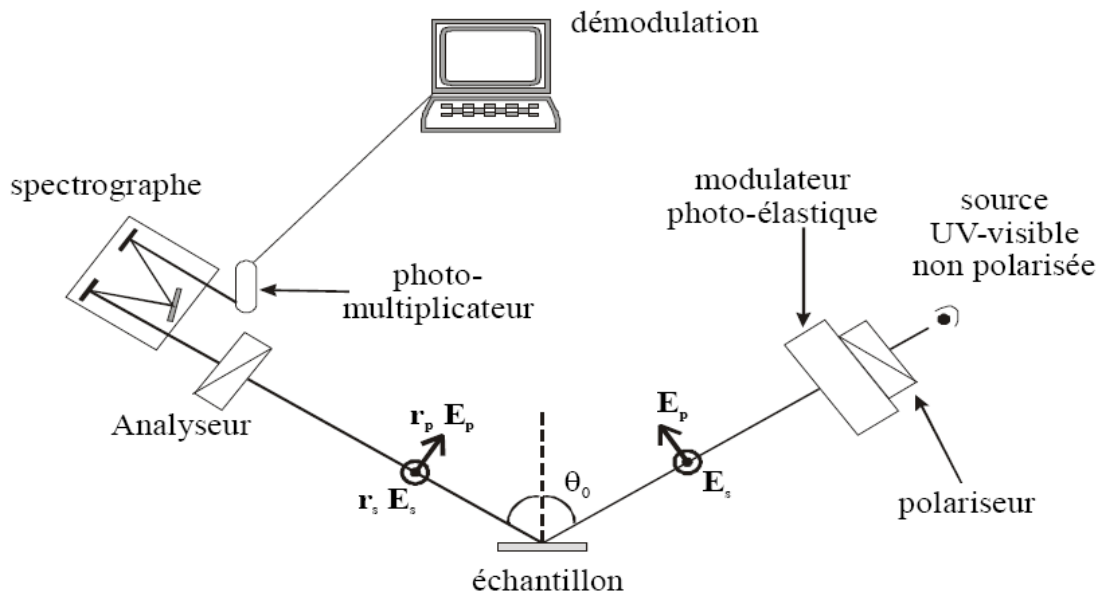


Figure 3.6: Schéma de base de l'ellipsomètre ELX02-C à laser He-Ne (6328 Å).

Les valeurs des paramètres  $d$ ,  $n$  et  $k$ , mesurés simultanément après réflexion du faisceau laser, sont déduites à partir des relations [89, 158] :

$$d = \frac{\lambda}{2} \sqrt{n - \sin^2(\psi)} \quad (3.17)$$

$$N = \sin \varphi \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho}\right)^2} \cdot \text{tg}(\psi) \quad (3.18)$$

$$N = n - ik \quad (3.19)$$

### 3.3 Analyse structurale et morphologique

#### 3.3.1 Diffraction des rayons X (XRD)

##### 3.3.1.1 Introduction

La diffraction des rayons X est un outil très employé pour la caractérisation non destructive des couches minces épitaxiées. Elle permet d'avoir des informations à la fois structurales (e.g. structure et paramètres de maille) et microstructurales (e.g. taille, forme des grains ainsi que leur distribution associée) [228-229].

Nous avons utilisé un diffractomètre fonctionnant en incidence rasante pour obtenir le maximum d'intensité diffractée. Le diffractomètre utilisé est de type Philips monté en incidence rasante utilisant une cathode en cuivre comme source de radiation ( $\lambda_1 = 0,1540598$  nm et  $\lambda_2 = 0,154439$  nm). L'acquisition des spectres a été réalisée pour des angles  $2\theta$  compris entre  $20$  et  $80^\circ$  avec un angle d'incidence de  $1^\circ$ . Le pas a été fixé à  $0,1^\circ$  et le temps de comptage à 2 seconds par pas, soit un temps d'acquisition total de 20 min pour chaque spectre.

### 3.3.1.2 Conditions de diffraction

Cette technique repose sur la loi de Bragg. Si l'on considère une partie irradiée de l'échantillon, chaque fois que la condition de Bragg est remplie, le rayonnement incident est diffracté vers le détecteur par une famille de plans (hkl). Celui-ci tourne d'un angle double de l'angle  $\theta$  entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon et enregistre l'intensité  $I$  des rayons X diffractés en fonction de l'angle  $2\theta$ .

Un faisceau de rayons X, parallèle et monochromatique, est envoyé sur un matériau cristallisé, le faisceau fait un angle  $\theta$  avec les plans réticulaires du matériau (Figure 3.7) [137, 230-231].

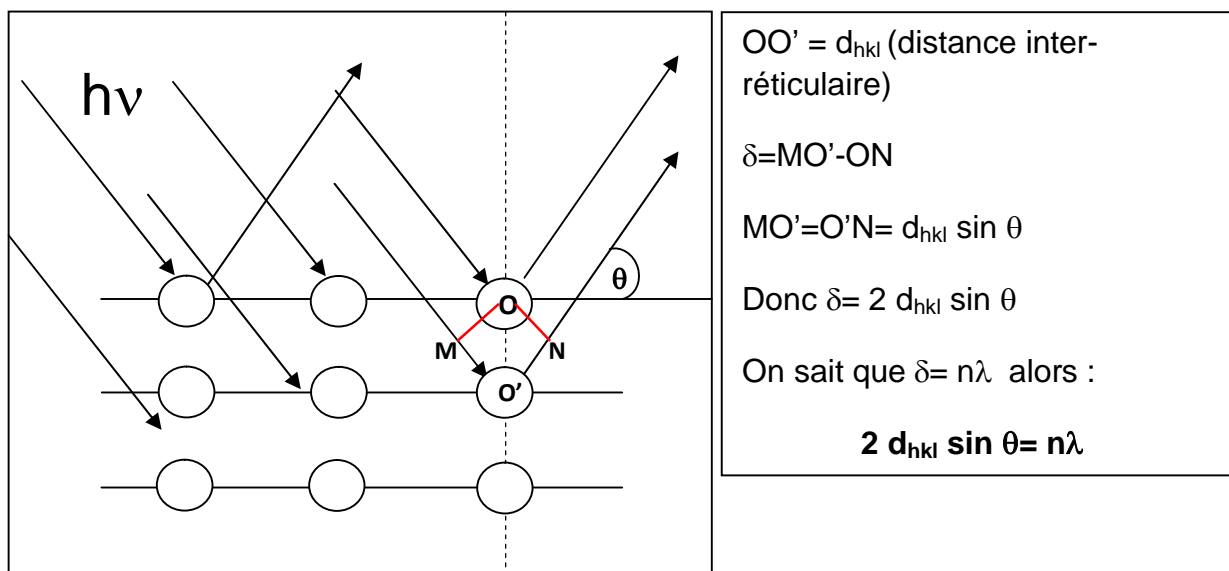


Figure 3.7: Schéma du principe de la diffraction des RX par les cristaux

Il y aura des interférences constructives entre les deux rayons diffractés si la différence de marche  $\delta$  entre ces deux rayons est un multiple de la longueur d'onde :  $\delta = n \cdot \lambda$ . Dans les conditions de diffraction, la loi de Bragg s'écrit [133, 138, 170]:

$$2 d_{(hkl)} \sin\theta = n \lambda \quad (3.20)$$

Où  $\theta$  est l'angle entre le rayon réfléchi et le plan réticulaire,  $n$  est l'ordre de la diffraction (nombre entier strictement positif),  $d_{hkl}$  est la distance inter-réticulaire des plans (hkl) et  $\lambda$  est la longueur d'onde caractéristique du faisceau de rayons X

Dans notre cas, où la structure cristalline est tétragonale, la distance inter-réticulaire est donnée en fonction des indices de Miller par la relation suivante :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (3.21)$$

### 3.3.1.3 Taille des grains (Formule de Debye Scherrer)

Il est possible d'estimer la taille des grains  $d$ (nm) en mesurant la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction grâce au logiciel d'acquisition et de traitement des données, et en appliquant la formule de Debye Scherrer suivante [142, 232-235] :

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (nm) \quad (3.22)$$

Où  $k$  : constant (égale à 0.92 dans le cas des TCO),  $\lambda$  : longueur d'onde utilisée ( $K\alpha$  du cuivre = 1,542 Å),  $\beta$  : la largeur à mi-hauteur du pic défini par le plan (hkl).

Cette méthode est relativement fiable pour des tailles de cristallites inférieures à 200 nm. Mais cette formule n'est applicable que si on considère que seule la taille des grains est la source de l'élargissement des raies et à condition de soustraire l'élargissement expérimental. Les mesures de largeur à mi-hauteur doivent être réalisées sur des pics sortant aux petits angles. En effet, les contraintes des couches minces peuvent également jouer sur les largeurs de raies, phénomène qui est moins sensible aux petits angles.

### 3.3.1.4 Paramètres de diffractomètre

La caractérisation structurale est faite, en utilisant un diffractomètre de type Philips X'Pert Pro existant au CRNA. Ce diffractomètre dispose d'un goniomètre

vertical de configuration  $\theta$ - $\theta$  « thêta-thêta » (Figure 3.8). Dans cette configuration, l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur des rayons X bougent symétriquement. Si  $2\theta$  est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc  $\theta$  de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur. Le diffractomètre dispose aussi d'un codage optique permettant la lecture directe de la position angulaire sur les bras du goniomètre et d'avoir une remarquable précision angulaire absolue de  $0.0025^\circ$ .

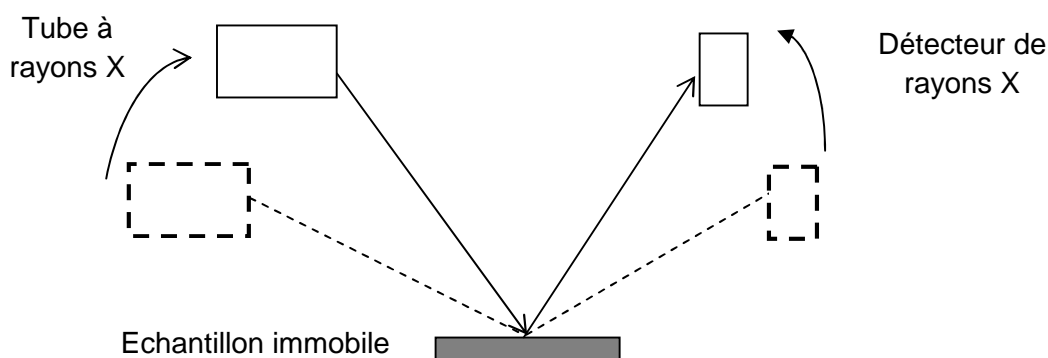


Figure 3.8 : Configuration du montage  $\theta$ - $\theta$ .

Le détecteur des rayons X est de type proportionnel scellé par fusion et est rempli par du Xénon avec un additif de désionisation. Le compteur convertit les photons X incidents en impulsions électriques qui sont amplifiées par un préamplificateur et dirigées par le canal de mesure compact. Le tout est bien entendu enfermé dans un bâti blindé afin de confiner les rayons X (une exposition prolongée aux rayons X peut provoquer de maladies graves). L'ensemble de l'appareil est commandé par une électronique ultrarapide connectée à un ordinateur comportant plusieurs programmes qui permettent le contrôle de l'appareil, l'automatisation des mesures, la programmation des différents modes analytiques et le traitement des données de mesure.

A partir des pics de diffraction, il est possible de déterminer la structure cristallographique du matériau. En effet, en utilisant la loi de Bragg (Equa.3.20), on peut associer chaque pic de diffraction à un plan atomique. On sait de plus que ces plans peuvent être désignés par des indices de Miller (hkl). On peut donc associer ces indices (hkl) aux pics de diffraction. On parle alors d'indexation des pics.

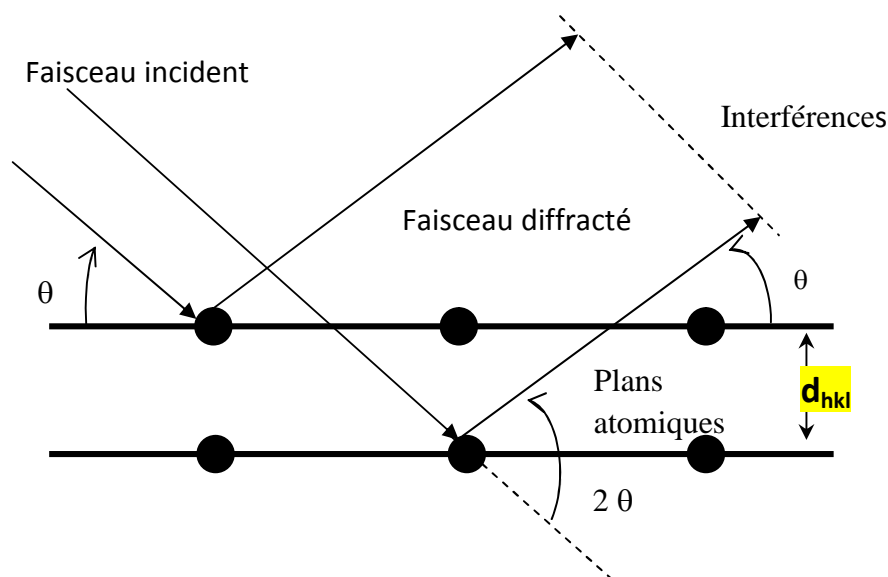


Figure 3.9. Diffraction des RX par les plans réticulaires d'indice de Miller (hkl)

D'après la loi de Bragg, il existe une relation entre la déviation  $2\theta$  et la distance inter-réticulaire  $d$ . Un pic est présent en position  $2\theta$  s'il existe, dans le matériau, des plans atomiques parallèles espacés d'une distance  $d$  (figure 3.9).

### 3.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

#### 3.3.2.1 Introduction

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou (SEM) est une technique d'analyse et de visualisation basée sur le principe des interactions électrons-matière. C'était en 1935, que les travaux théoriques sur la microscopie électronique ont été initiés par l'ingénieur allemand Max Knoll, mais nous avons attendu jusqu'à l'année 1952 pour que le premier SEM soit construit par McCullan et atney à Cambridge [219, 224].

En 1960, Everhart et Thornley ont inventé le détecteur efficace d'électrons secondaires et rétrodiffusés qui va accélérer le développement de la technique d'imagerie en microscopie électronique. Après la découverte des détecteurs convenables, c'est en 1965 que les chercheurs ont pu développer le microscope électronique à balayage. Cette nouvelle technique de visualisation de surface et de caractérisation quantitative nous a permis d'avancer rapidement dans la physique des matériaux.



### 3.3.2.2 Principe

D'après son nom, le microscope électronique à balayage utilise un faisceau d'électrons qui vont réagir avec les particules de la surface de l'échantillon analysé (Figure 3.10). Donc, le principe du MEB se résume aux interactions électron-matière.

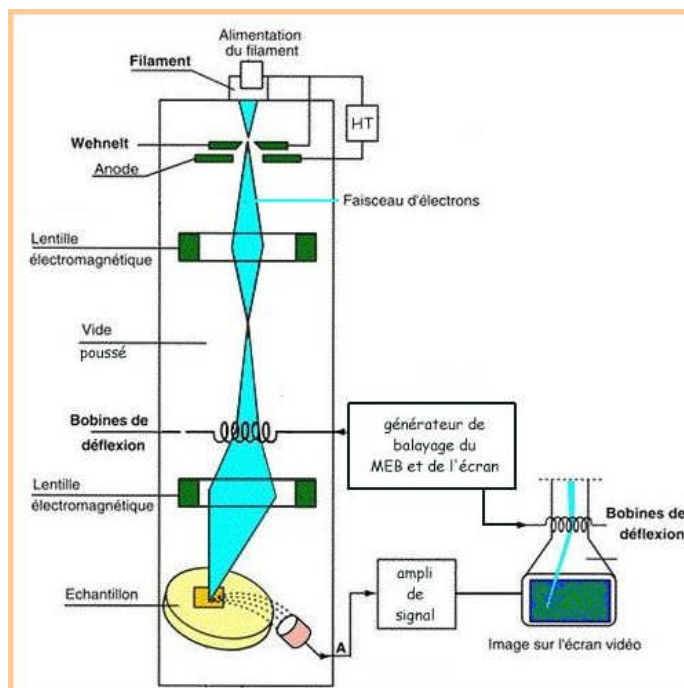


Figure 3.10 : Principe du microscope électronique à balayage (SEM) [170].

Dans un microscope électronique à balayage, le canon à électrons émet un faisceau d'électrons. Ces derniers sont créés par l'application d'une différence de potentiel sur un filament résistif généralement en Tungstène. Les électrons seront dissipés à la surface de l'échantillon à analyser en produisant divers effets selon leur valeur d'énergie [188, 236-237].

Le bombardement d'une surface par des électrons peut induire tout un ensemble de phénomènes exploitables pour l'analyse. Ces derniers donnent naissance à des électrons primaires, secondaires, rétrodiffusés, diffusés et transmis ainsi qu'une émission de rayonnement Rx (Figure 3.11). Dans la plupart des cas, nous utilisons les électrons secondaires qui seront émis par l'échantillon et les rayons X qui nous donnent des informations quantitatives en particulier la concentration atomique des éléments constituant la couche mince.

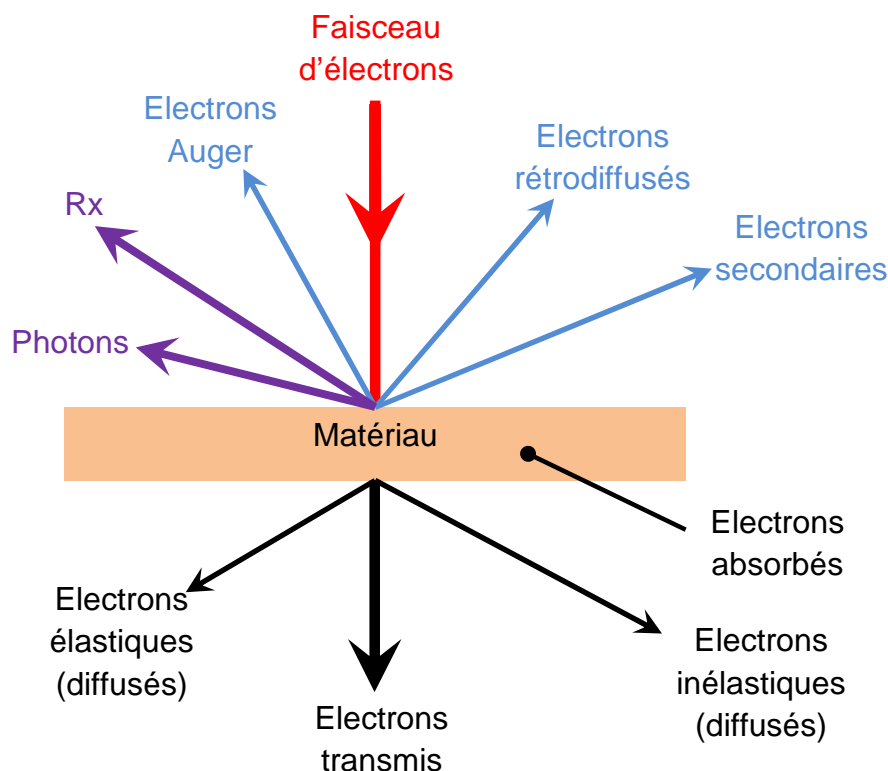


Figure 3.11 : Phénomènes physiques produits de l'interaction électrons-matière [220, 228-229].

Une grande partie des électrons à basse énergie résulte de collisions inélastiques entre les électrons primaires et ceux faiblement liés du matériau analysé. Donc les électrons peu liés aux noyaux, peuvent être libres et se déplaceront avec des énergies inférieures à 50 eV.

Les électrons primaires qui pénètrent à l'intérieur du matériau subissent de multiples collisions dans un volume dont l'importance dépend de leur énergie initiale, et que l'on estime de diamètre compris entre 1 et 5  $\mu\text{m}$ .

Les électrons réfléchis élastiquement proviennent de n'importe quel point de ce volume, il en résulte une dégradation importante de la résolution, surtout si on examine une couche très mince puisque la contribution du substrat sera essentielle. On préfère alors examiner les électrons secondaires qui proviennent essentiellement d'une couche intérieure de moins de 10 nm sous la surface.

Une grille placée devant le détecteur d'électrons, polarisée positivement (200-400 V), attire les électrons. De cette manière, la majorité des électrons secondaires sont détectés alors que les électrons rétrodiffusés, qui ont une énergie plus élevée, ne sont quasiment pas déviés par le champ électrique produit par la

grille du collecteur. La quantité d'électrons secondaires produite ne dépend pas de la nature chimique de l'échantillon, mais de l'angle d'incidence du faisceau primaire avec la surface.

### 3.3.2.3 Préparation des échantillons et appareillage

Les analyses par microscopie électronique à balayage des couches minces ont été réalisées pour tous les échantillons dopés et non dopés selon les caractéristiques que nous voulions observer (taille et forme des grains, rugosité de la surface ou l'analyse quantitative par EDS). Ces observations ont été faites à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type ZIESS installé à l'université de BLIDA. Etant donnée la faible conductivité électrique à la surface des échantillons, ces derniers ont été métallisés avec de l'or en utilisant un pulvérisateur métallique. Pour éviter ce problème, nous avons travaillé sur un autre type de MEB de marque Phillips MEB FEG LEO 1530 (Gemini) installé au CRNA (Alger).

### 3.3.2.4 Traitement des images MEB

Après le savoir faire acquis au niveau de la manipulation en microscopie électronique à balayage, nous passons aux traitements des images MEB et des spectres EDS. Les images sont traitées par le logiciel T-Scan accompagnant le MEB. Le logiciel dispos d'un ensemble d'options dont nous citons le tracé de la rugosité et l'imagerie du relief de la surface...etc. Aussi, un traitement du contour de grains est disponible par une simulation selon le gradient du contraste des couleurs.

Toutes les images MEB qui seront présentées dans le chapitre ont subi un traitement d'image avec le logiciel T-scan. La rugosité de la surface est aussi obtenue par le même logiciel.

### 3.3.2.5 Analyse EDS

Cette technique est en option avec le MEB, en détectant les rayons X qui résultent de l'interaction  $e^-$ -matière (on joint un détecteur des RX proche de la surface). Le détecteur permet de déterminer rapidement la nature et la composition élémentaire du matériau étudié pour des éléments suffisamment lourds ( $Z > 15$ ) à partir des interactions entre les électrons incidents et les atomes du matériau. La production de rayons X caractéristiques a lieu lorsque les électrons incidents du filament ont une énergie suffisante ( $>2.E_s$  : énergie de seuil). Ils peuvent alors

pénétrer au cœur de l'atome et arracher à celui-ci un électron de sa couche interne. L'atome ionisé est dans un état de haute énergie et il va se stabiliser par la descente d'un électron d'une couche supérieure à un niveau d'énergie atomique inférieur (voir Figure 3.12). L'énergie de transition peut être libérée sous la forme de rayon X. Cette énergie est la différence entre les niveaux énergétiques. Cet écart énergétique est spécifique pour chaque atome donc l'identification des espèces sera possible [141, 170, 228-229, 238].

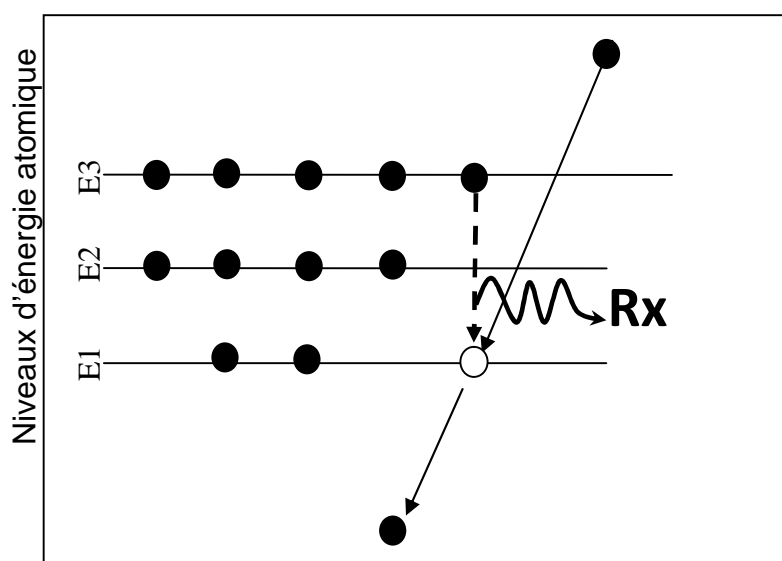


Figure 3.12 : Schéma de principe de l'émission de RX

Le trou initialement créé par l'électron incident s'est donc déplacé sur une couche supérieure et va entraîner la descente d'un électron d'une couche supérieure et ainsi de suite, le dernier trou étant comblé par un électron de la bande de conduction. Cette descente en cascade des électrons produit des rayons X d'énergies quantifiées caractéristiques de la structure électronique de l'atome bombardé, constituant une sorte d'identification [170].

La reproductibilité des mesures est d'environ 1%. La précision de la mesure varie de quelques unités de 5%. La concentration minimum détectable est d'environ 0,1%. Nous avons utilisé un appareil PGT équipé d'un détecteur Si-Li placé dans le MEB FEG précédemment décrit.

### 3.3.3 Microscopie à force atomique (AFM)

#### 3.3.3.1 Généralités

La microscopie en champ proche est apparue au début des années 80 avec le développement par Binnig et Rohrer (prix Nobel de physique en 1986) du microscope à effet tunnel STM (Scanning Tunneling Microscopy) [236, 239]. Depuis cette date, de nombreuses autres microscopies dérivées sont apparues. La microscopie en champ proche regroupe trois techniques principales qui sont la microscopie à effet tunnel (STM), la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie optique en champ proche (NSOM) [237].

Ces microscopies ont pris une importance de plus en plus grande dans le domaine des micros et nanotechnologies. Cet essor est notamment dû à la capacité de ces techniques à imager la morphologie et la microstructure des surfaces depuis l'échelle micrométrique jusqu'à l'échelle moléculaire ou atomique. Mais leur succès est aussi lié à la capacité de mesurer et d'imager à l'échelle submicronique des propriétés qui ne peuvent pas l'être par d'autres techniques. Dans des domaines aussi variés que la physique, la chimie ou la biologie, l'AFM par exemple, permet de mesurer de nombreuses propriétés physico-chimiques locales telles que les modules élastiques et viscoélastiques, les propriétés d'adhésion, les charges électrostatiques, magnétiques, etc....

L'AFM dérive du STM et a été développé pour des matériaux non conducteurs [240]. Ce type de microscope permet de rendre compte de la topographie de surface d'un échantillon avec une résolution idéalement atomique. On peut en principe associer à chaque force d'interaction une microscopie différente. Ainsi plusieurs approches de ce type sont aujourd'hui utilisées pour caractériser les matériaux : MFM (Magnetic Force Microscopy), LFM (Lateral Force Microscopy) et FMM (Force Modulation Microscopy) etc.... [237, 240-241].

Dans cette étude, l'AFM sera utilisée pour imager la topographie de la surface et donner des paramètres physiques tels que la rugosité et la force latérale de la surface. Donc, nous extrairons des informations telles que la morphologie des cristaux, leur taille, leur répartition spatiale, etc....

### 3.3.3.2 Principe de fonctionnement

#### a/ Principe général

Le principe des microscopies à champ proche est dans son concept général très simple. Il consiste à balayer la surface de l'échantillon avec une pointe dont l'extrémité est de dimension atomique tout en mesurant les forces d'interaction entre cet atome et la surface. A force d'interaction maintenue constante par exemple (hauteur variable), il est possible de retrouver la topographie de la surface d'un échantillon.

Pour l'aspect théorique, la figure 3.13 montre le schéma de principe de l'AFM. L'échantillon est fixé sur un support pouvant se déplacer dans trois directions x, y et z manuellement avec une précision de 1  $\mu\text{m}$ . La sonde de l'AFM est une pointe ultra-fine, idéalement de dimension atomique, intégrée à l'extrémité d'un micro-levier flexible (cantilever) et sensible à des forces plus faibles que les forces interatomiques. Ces interactions peuvent être des forces de Van der Waals, des forces électrostatiques, des forces magnétiques ou encore des forces de répulsion ionique. Les déflexions du micro-levier résultant des variations de force entre la pointe et l'échantillon lors du balayage sont mesurées le plus souvent par une détection optique. Un faisceau laser est focalisé sur le micro-levier puis réfléchi dans une photodiode coupée en quatre quadrants. Le signal différentiel donne la déformation du levier et donc la force d'interaction, connaissant la constante de raideur du micro-levier. Dans le mode de fonctionnement standard (en mode contact), la force est maintenue constante durant le balayage (XY) à l'aide d'une boucle de régulation qui ajuste la position Z de l'échantillon. La force mesurée  $F_m$  est comparée à une force de référence  $F_c$ . Un correcteur électronique permet d'annuler l'erreur  $\Delta F = F_m - F_c$ , en modifiant la position Z de l'échantillon pour maintenir la force d'interaction désirée. La mesure de la position de l'échantillon selon l'altitude Z en fonction des coordonnées XY permet de reconstituer la topographie de la surface étudiée.

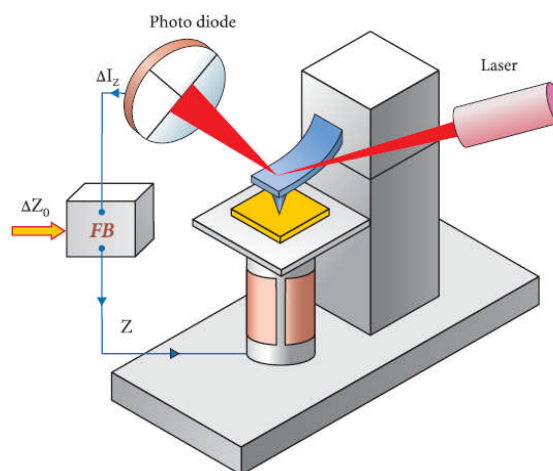


Figure 3.13 : Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM) [242]

### b/ Modes de fonctionnement

L'AFM peut fonctionner dans plusieurs modes que l'on peut classer en deux grandes catégories : les modes statiques ou les modes dynamiques.

#### - Les modes statiques:

Les courbes d'approche-retrait ou courbes de force permettent de mesurer en un point les interactions entre la pointe et la surface, et notamment la force d'adhésion (Figure 3.5.a). Mais on parle de mode statique, par opposition aux modes dynamiques, lorsque le micro-levier n'est pas soumis à des oscillations par un piézoélectrique. Généralement, on opère à force constante ; la déflexion est maintenue constante par la boucle de régulation qui contrôle la position Z de l'échantillon. En principe, la force de référence peut être choisie aussi bien attractive que répulsive, ce qui va déterminer la distance de la pointe par rapport à la surface de l'échantillon. Ainsi, le mode non-contact correspond à la plage attractive tandis que le mode contact correspond à la plage répulsive. En pratique, on choisit le plus souvent la région répulsive pour avoir une meilleure résolution verticale ; pour une même variation en distance, la variation de force est plus grande pour des forces répulsives que pour des forces attractives [237, 240-241].

En mode contact, il est possible de travailler à hauteur constante pour des surfaces très peu rugueuses. Dans ce cas, la topographie est obtenue par la déflexion du micro-levier. Une des conséquences du maintien du contact avec l'échantillon est qu'il existe de grandes forces latérales lors du déplacement de la pointe. Cette situation peut être exploitée en mesurant ces forces de friction entre la pointe et l'échantillon par torsion du micro-levier et à l'aide d'une photodiode coupée

en quatre quadrants (figure 3.14.b). Cette technique de mesure est appelée LFM (Lateral Force Microscopy) [239-241]. Cependant, pour de nombreux échantillons, l'existence de ces forces n'est pas souhaitée pour ne pas endommager la surface de l'échantillon. Pour remédier à cet inconvénient, les modes dynamiques ont été développés [237].

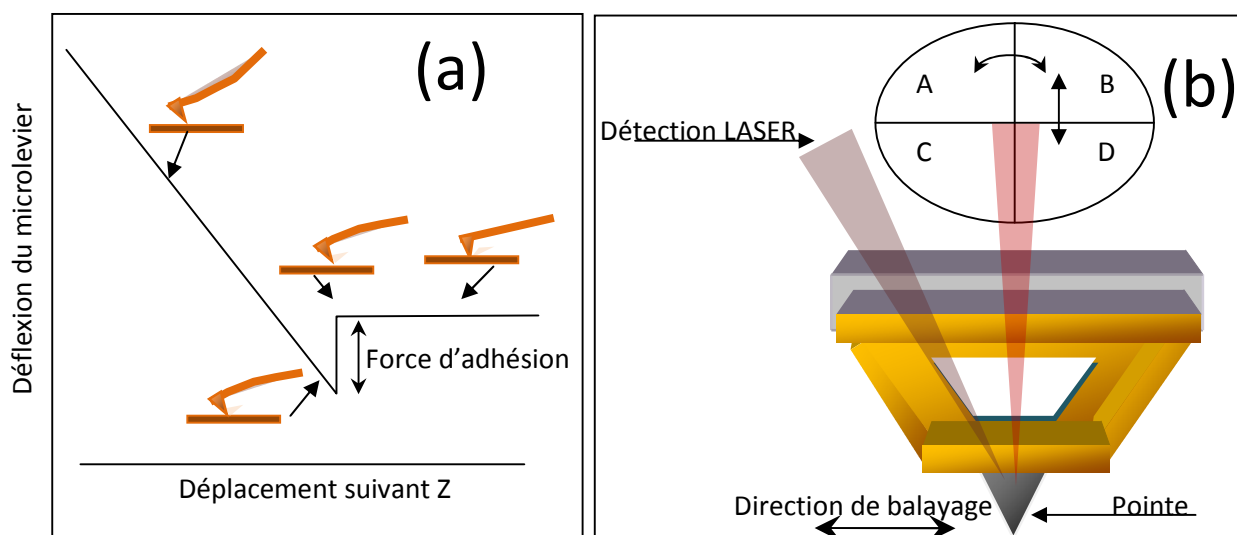


Figure 3.14 : (a) courbe type d'approche-retrait ; mesure de la force d'adhésion.

(b) Mode LFM ; mesure des forces latérales (forces de friction) à l'aide d'une photodiode coupée en quatre quadrants.

#### - Mode dynamique

Dans les modes dynamiques, un microlevier piézoélectrique placé à la base du levier induit une vibration du levier à une fréquence proche de la fréquence de résonance de celui-ci. Le mode principalement utilisé est appelé contact intermittent (IC-AFM) ou "tapping"[239]. Dans ce cas, la fréquence de travail est légèrement inférieure à la fréquence de résonance et l'amplitude de vibration est assez grande (10-100nm). La pointe est approchée de la surface de l'échantillon jusqu'à ce qu'elle frappe celle-ci à chaque cycle. Dès lors, l'amplitude de vibration du levier est limitée par l'interaction répulsive pointe-surface. Le balayage à amplitude de vibration constante permet d'obtenir une image topographique de la surface (Figure 3.15). La pointe peut être placée dans la zone de forces exclusivement attractives (relativement loin de la surface). Dans ce cas, on parle également d'AFM en mode non contact (NC-AFM) pour lequel le paramètre de régulation est la variation de fréquence d'oscillation du micro-levier.



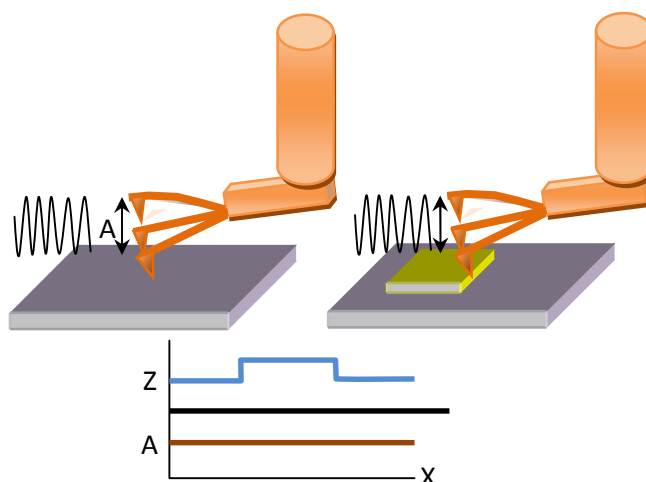


Figure 3.15 : principe d'imagerie de la topographie en mode "tapping" à amplitude maintenue constante.

D'autre part, il est possible de mesurer des déphasages entre le signal d'excitation appliqué au bimorphe et le signal d'oscillation du levier, dû aux interactions entre la pointe et la surface (forces attractives, adhésion, élasticité et viscoélasticité de la surface) [237, 239, 240-241]. Ce phénomène a donné lieu à un autre mode : PDM (Phase Detection Microscopy). Dans ce mode, les hétérogénéités mécaniques et/ou physico-chimiques de la surface sont cartographiées en enregistrant l'angle de déphasage en fonction du déplacement de la pointe. Enfin, il existe un mode dynamique intermédiaire pour lequel la pointe est en contact avec la surface de l'échantillon : FMM (Force Modulation Microscopy). Dans sa version initiale [243], la position verticale de l'échantillon est modulée à une fréquence nettement inférieure à la fréquence de résonance avec une faible amplitude (1 à 2 nm). La pointe étant en contact avec la surface, l'extrémité du levier oscille à la même fréquence que l'échantillon. Ce signal oscillant est mesuré avec un amplificateur synchrone. L'amplitude de l'oscillation résultante de la pointe sera directement dépendante de l'élasticité de la surface. De plus, si la surface présente de la viscoélasticité, un déphasage sera observé entre le signal de modulation de l'échantillon et le signal de réponse du levier.

### c/ Force latérale

Parmi les paramètres caractéristiques de la surface de couches minces de l'oxyde d'étain obtenus par la technique AFM, la force latérale est donc un moyen pour vérifier l'adhérence de couches minces et pour mesurer quantitativement les forces de frottement entre la pointe et la surface. Cependant, la sensibilité de la pointe AFM donne naissance à deux composantes lorsqu'elle est proche de la surface, une verticale et l'autre horizontale. La verticale représente la rugosité et l'horizontale donne la force latérale (Figure 3.16).

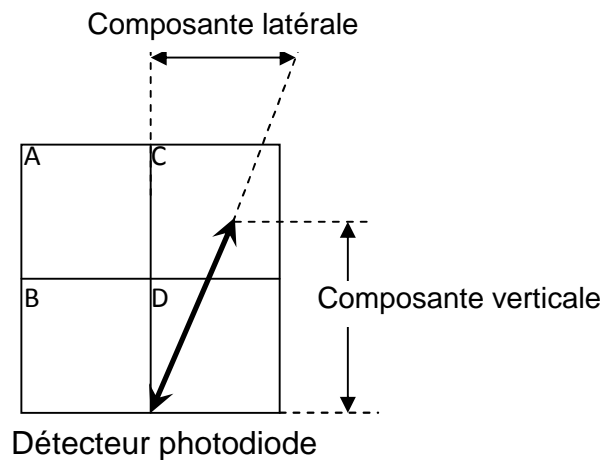


Figure 3.16 : Principe de mesure de la force latérale par AFM

Selon les études qui ont été faites sur les forces de frottement ou bien les forces latérales (force de friction), cette dernière est donnée par Lantz selon l'équation.VI.3 [241]:

$$\frac{F_l}{\Delta} = k_{tot} = \left( \frac{1}{k_{tors}} + \frac{1}{k_l} \right)^{-1} \quad (3.24)$$

Avec  $k_{tors}$  la rigidité en torsion du microlevier et  $k_l$  la rigidité latérale du contact (Figure 3. 17).

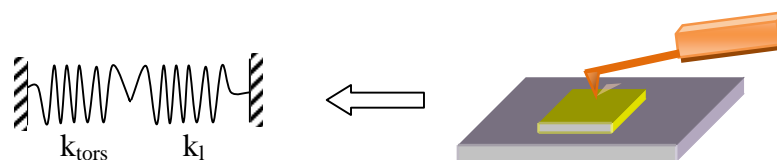


Figure 3.17 : Modélisation de la force latérale

La force latérale est donnée dans nos analyses AFM en photos topographiques selon le principe basé sur les frottements entre la pointe et la surface de couches minces (Figure 3.18).

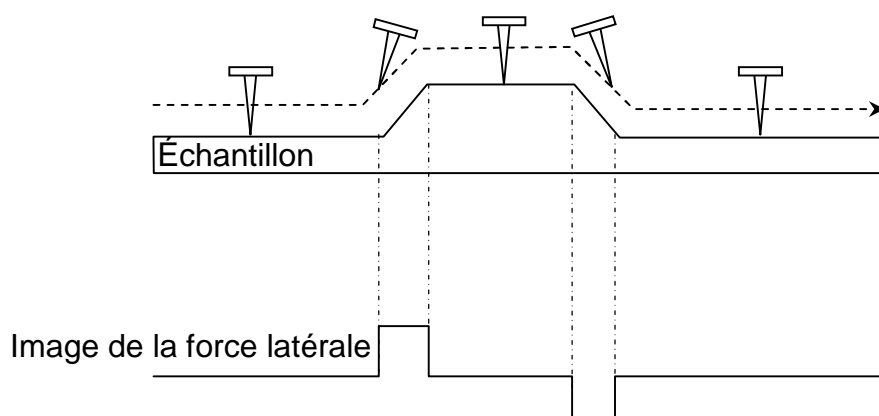


Figure 3.18 : Principe d'imagerie de la force latérale par AFM

### 3.3.3.3 Dispositif expérimental

L'AFM utilisé est de type " SMENA " conçu par la société russe "NT-MDT ". Une photo de cet AFM est montrée en figure 3.19. Nous avons utilisé principalement ce microscope en mode contact intermittent pour obtenir des images topographiques de la surface de nos couches minces. Ce mode donne une bonne résolution pour des couches à faible rugosité. Le scanner utilisé comprend un laser ainsi qu'un système manuel ayant une étendue maximum de balayage de  $150 \mu\text{m}^2$ .

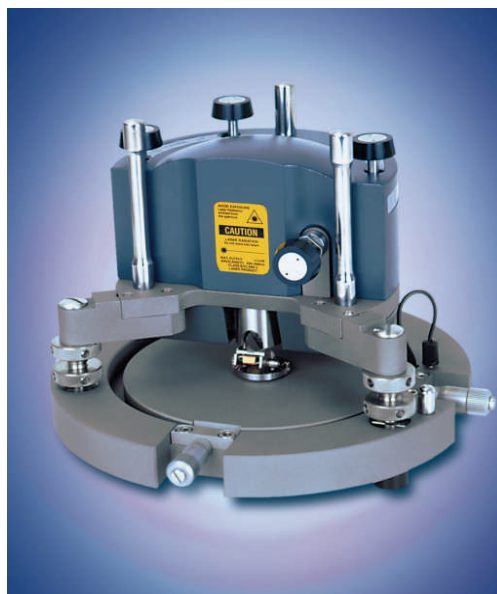


Figure 3.19 : Microscope à Forces Atomiques AFM (Laboratoire de recherche en Nanosciences LRN de l'université de REIMS Champagne-Ardenne (France)).

Les pointes utilisées sont des pointes adaptées au mode contact intermittent distribuées par le groupe " Silicon-MDT Ltd "(voir Annexe I). La caractéristique essentielle des micro-leviers, le plus souvent en silicium ou nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), est leur constante élastique  $k$ . Il est nécessaire d'avoir un  $k$  petit (par rapport à  $k_{\text{atome}} \sim 0.6 \text{ N/m}$ ), tout en ayant une fréquence de résonance grande pour minimiser la sensibilité au bruit. On utilise des micro-leviers en silicium ayant une fréquence de résonance variante de 55 à 300 kHz et une constante élastique d'environ 2,8 N/m. Généralement, on travaille entre 25 et 30% de l'amplitude d'oscillation maximum du levier afin de modérer l'usure des pointes. Les dimensions des micro-leviers contenant la pointe sonde sont environ de  $3\mu\text{m}$  d'épaisseur,  $225\mu\text{m}$  de longueur et  $28\mu\text{m}$  de largeur. Les pointes sondes ont un rayon de courbure d'une vingtaine de nanomètres.

#### 3.3.3.4 Interprétation des images obtenues

##### a/ Dimensions moyennes des objets

A partir des images topographiques d'AFM traitées par le logiciel "NOVA" développé par le groupe NT-MDT [242], l'extraction des dimensions des objets est directe. Cependant, l'accès à des valeurs quantitatives moyennes reste difficile. Pour cela, des outils mathématiques tels que les fonctions d'auto-corrélation ont été employés.

1. En utilisant la normale au plan et selon z :

On indiquera le plus souvent l'ordre de grandeur des dimensions verticales mesurées ou la hauteur maximum observée. Cependant, il pourra être mentionné pour certaines surfaces la rugosité moyenne calculée (déviation de la surface par rapport à une hauteur moyenne) définie comme suit :

$$Sq = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} (Z(x_k, y_l) - \mu)^2} \quad (3.25)$$

Dans lequel  $\mu$  est la hauteur moyenne dont la relation est donnée par :

$$\mu = \frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} Z(x_k, y_l) \quad (3.26)$$

On parle dans ce cas là, de la rugosité "RMS" (Root Mean Square).

2. Dans le plan :

Les dimensions latérales des objets peuvent être mesurées avec la fonction d'autocorrélation ou corrélation hauteur-hauteur [237, 240]. Cette fonction d'autocorrélation peut être écrite simplement sous la forme suivante :

$$C(r) = \langle h(r_0)h(r + r_0) \rangle \quad (3.27)$$

où  $r$  est une distance de décalage par rapport au centre de l'image,  $h(r_0)$  est la hauteur à la distance  $r_0$  relative à la hauteur moyenne. Des profils d'intensité extraits de cette fonction montrent un pic principal correspondant virtuellement au déplacement d'un objet par rapport à lui même. La largeur totale à mi-hauteur du maximum principal correspond donc à la dimension latérale de l'objet considéré.

#### b/ Ordre spatial

Des profils d'intensité extraits des fonctions d'auto-corrélation peuvent contenir des oscillations provenant directement de l'ordre intrinsèque aux microstructures. Le degré d'ordre spatial ainsi que les dimensions de séparation des objets peuvent donc se mesurer proprement avec ces fonctions par la position des maxima secondaires, leur nombre (ou leur amortissement en fonction de la distance)

ainsi que leur largeur à mi-hauteur [239-240]. La largeur des pics secondaires est une mesure directe de la distribution en ordre spatial [240]. Lorsque les objets sont ordonnés spatialement à longue distance, on s'attend à observer de nombreux maxima secondaires de même intensité distant entre eux de  $nd_1$ , où  $n$  est un entier et  $d_1$  la distance entre premiers voisins.

### 3.4 Caractérisations électrique et optique

#### 3.4.1 Résistance en surface

##### 3.4.1.1 Principe de mesure de la résistance en surface

La mesure expérimentale de la résistance en surface utilise la loi d'Ohm appliquée entre deux pointes (Figure 3.20) tel que le rapport tension-courant est défini par la relation (3.16):

$$R_T = \left( \frac{V}{I} \right) = R_s + 2 ( R_c + R_{sp} ) \quad (3.28)$$

où  $R_s$  est la résistance en surface tandis que  $R_c$  et  $R_{sp}$  représentent les résistances de contact pointe-surface et de diffusion multidirectionnelle du courant (Figure 3.13).

La valeur de  $R_s$  ne peut être séparée de la contribution linéaire des résistances  $R_c$  et  $R_{sp}$ . En utilisant le principe de mesure à deux pointes, Valdès proposa un modèle de calcul à quatre pointes équidistantes et disposées sur une même droite (Figure 3.21) dans lequel la résistance carrée en surface est exprimée comme suit [244] :

$$R_{\square} = \frac{\rho}{d} = \frac{2 \pi s}{d} \frac{V_d}{I} \cdot F \quad (3.29)$$

Tels que  $s$  et  $d$  sont respectivement la distance entre deux pointes voisines et l'épaisseur de couches minces,  $V_d$  est la différence de potentiel mesurée entre les pointes 2 et 3 et  $F$  est un facteur de correction correspond au modèle de Valdès.

Le facteur de correction  $F$  dépend des dimensions géométriques d'un échantillon de forme rectangulaire et d'épaisseur  $d$ , de la nature isolante ou conductrice de la surface.

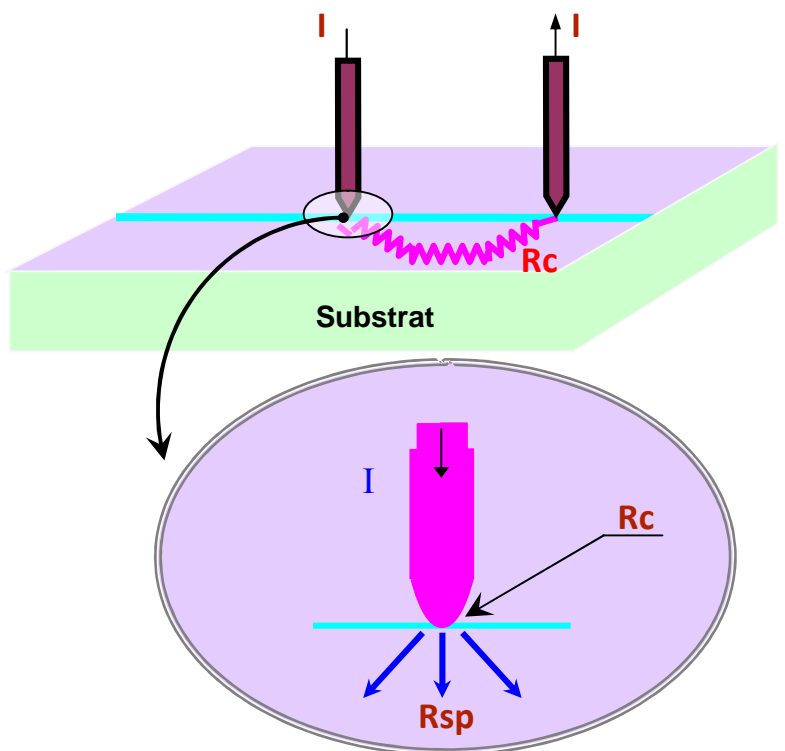


Figure 3.20: Disposition des deux pointes pour la mesure de la résistance en surface.

On trouve plusieurs modèles de facteur de correction  $F$  [245-253]. Généralement pour une surface semi-conductrice d'épaisseur  $d \ll s$ , la résistance est calculée à partir de la relation :

$$R(\square) = \frac{\pi}{\ln(2)} \left( \frac{V}{I} \right) \quad (3.30)$$

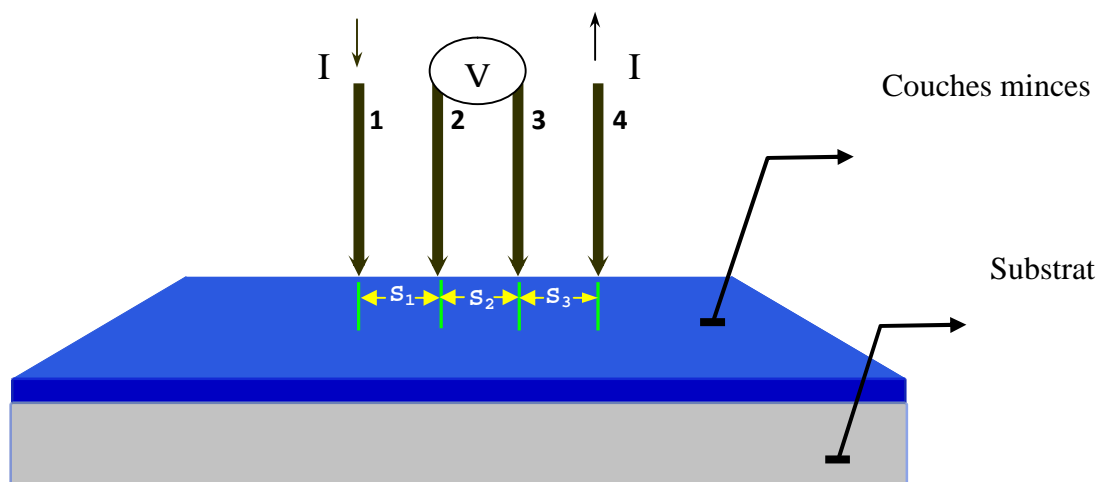


Figure 3.21: Disposition des quatre pointes (modèle de Valdès).

### 3.4.1.2 Description du dispositif expérimental de la mesure de la résistance carrée

$R_{\square}$

Nous avons effectué les mesures de résistance en surface à l'aide d'un dispositif à 4 pointes équidistantes représenté en Figure 3.22. La distance ( $s$ ) entre deux pointes voisines est de 1 mm.

Le support substrat (a) sous pression atmosphérique est muni d'un système de chauffage et de refroidissement à circulation d'eau, la mesure de la résistance peut être ainsi faite à des températures différentes, la température de mesure maximale est de 400 °C.

Un régulateur avec écran (C) affiche la température désirée. La valeur de la résistance en surface est déduite après calcul du rapport tension/courant (3.3), la tension et l'intensité du courant sont affichées sur l'écran (b). L'épaisseur des couches minces (60 – 210) nm (3), étant très inférieure à la distance entre pointes ( $s = 1$  mm) du dispositif de mesure (fig. 3.3), justifie l'utilisation de l'équation 3.3.

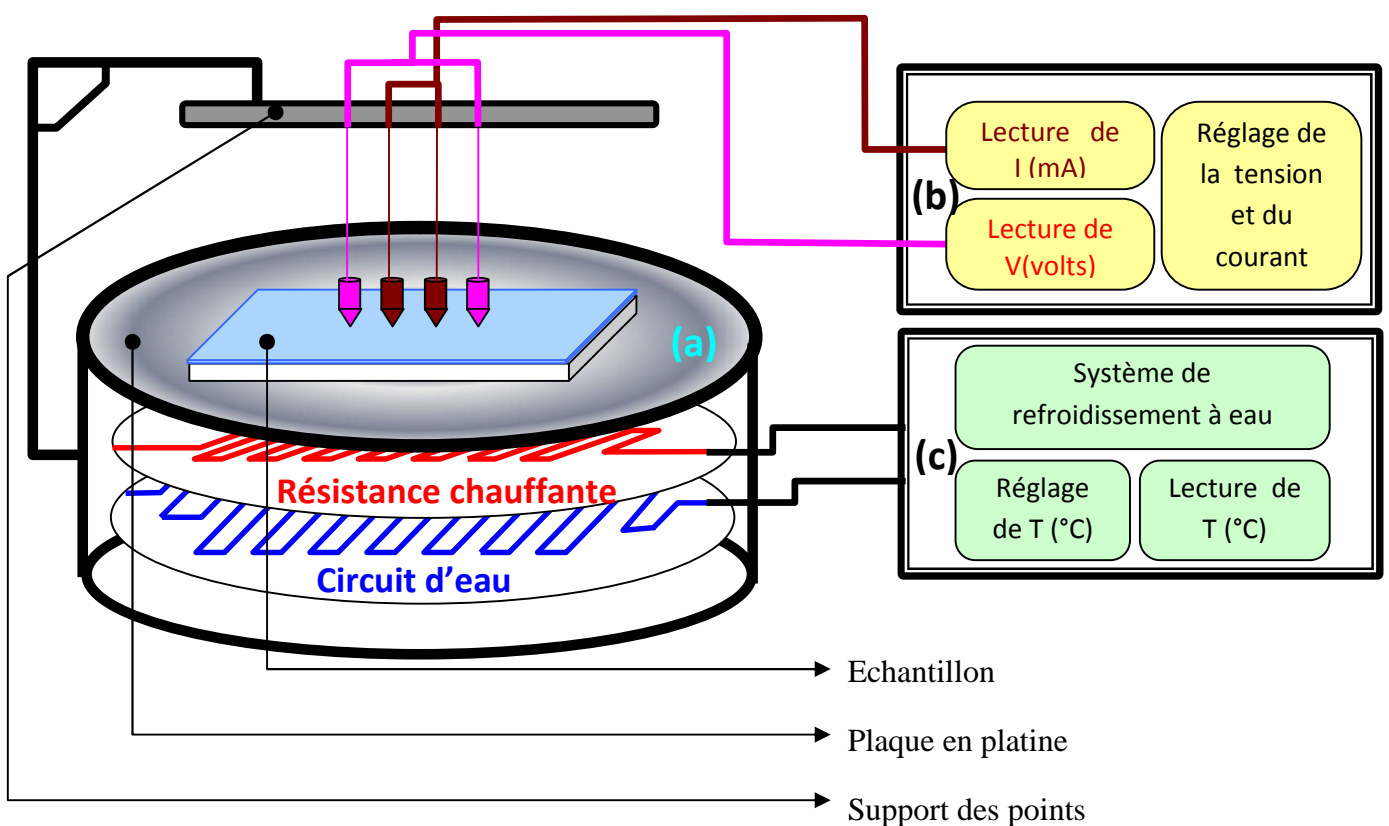


Figure 3.22: Dispositif expérimental de la mesure de la résistance surface par la méthode des 4 pointes (laboratoire microélectronique-Université de Sidi belabbesse)



### 3.4.1.3 Courbes d'isorésistance carrée

Le tracé des courbes d'isorésistance carrée est effectué à l'aide d'un résistivimètre CMT-SR 2000N (sonde à 4 pointes) représenté en figure 3.23. La distance entre les pointes disposées en carré détermine un point de la surface de dimension ( 1 x 1 ) mm<sup>2</sup>.

<p><b>Caractéristiques du CMT-SR 2000N :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Mesure de la résistance carrée</b> Méthode de mesure: Entrée en contact par la sonde 4-pointes Principe de mesure de VALDES. Gamme de mesure: 1 mΩ/□ - 2 MΩ/□ Source du Courant : 10nA à 100mA, Gamme de tension : 0 V à 2,000 mV</li> <li>• <b>Les quatre pointes :</b> Distance entre les pointes: 0.7-1.2 mm, Diamètre des pointes: ~40 μm</li> <li>• <b>Temps de mesure :</b> Approximativement: 4± 1sec/point</li> <li>• <b>Environnement d'opération</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Température ambiante: 23 ± 1 °C</li> <li>• Humidité relative: 30 -70 %</li> </ul> </li> </ul>	
--	--

Figure 3.23: Résistivimètre CMT-SR 2000N (UDTS).

### 3.4.2 Caractérisation optique

Les mesures optiques consistent à tracer les spectres optiques des couches minces d'oxyde d'étain obtenues avec des conditions expérimentales différentes. L'analyse des spectres optiques est faite sur la base de définitions et relations théoriques traitant de l'interaction rayonnement-matière.

#### 3.4.2.1 Théorie de l'absorbance

L'interaction d'un rayonnement incident avec un milieu homogène se manifeste par une absorption partielle ou totale de l'énergie incidente. Des spectres optiques de réflexion (de transmission ou d'absorption), d'indice de réfraction (n) et de coefficient d'extinction (k) sont établis pour chaque type de matériau. Les propriétés et les grandeurs optiques caractéristiques d'un matériau sont définies à partir de spectres optiques. Parmi ces spectres optiques, on s'est intéressé dans

notre travail à celui de la densité optique ou de l'absorbance [158, 203, 227, 254] définie par la relation (3.31) :

$$A(\omega) = \alpha(\omega) \cdot d \quad (3.31)$$

Dans laquelle  $\alpha(\omega)$  et  $d$  représentent respectivement le coefficient d'absorption et l'épaisseur des couches minces traversées par un rayonnement d'intensité incidente  $I_0$ .

On distingue selon la nature du matériau cristallin de différents mécanismes d'interaction qui contribuent à l'absorption optique. Dans les matériaux métalliques et isolants, l'absorption est définie respectivement par l'absorption de photons ( $h\nu$ ) par les électrons et les phonons.

L'absorption optique dans les matériaux semi-conducteurs résulte de l'interaction photon ( $h\nu$ ) - électrons de valence puis le passage de ces derniers de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) [177, 237].

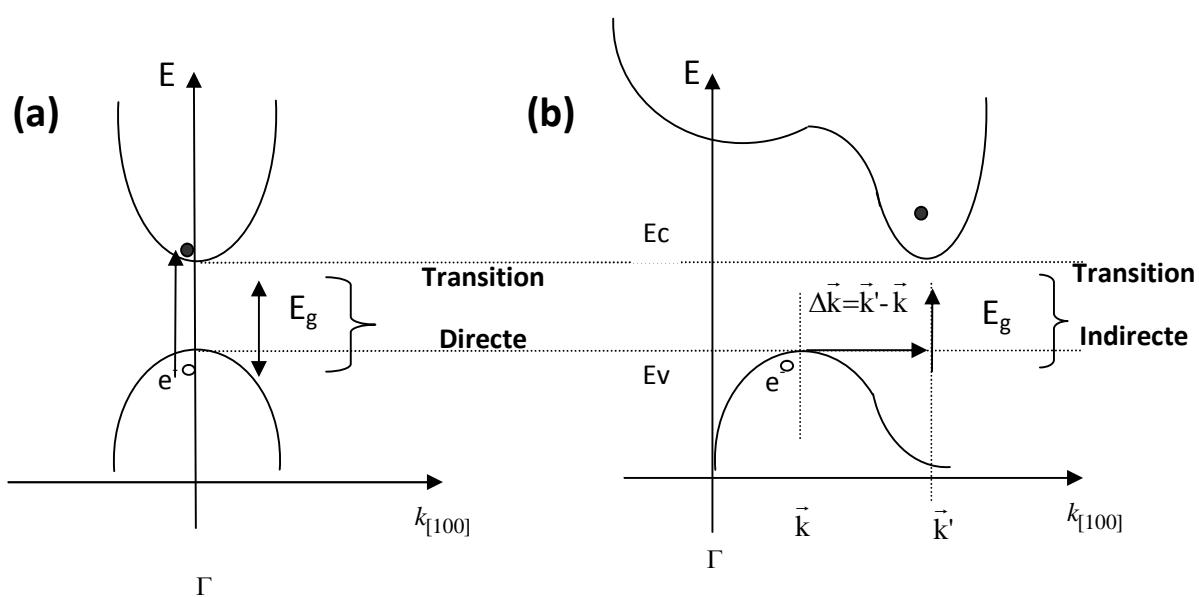


Figure 3.24: Transitions optiques dans les matériaux semi-conducteurs à (a) gap direct et (b) gap indirect

Le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction s'effectue par une transition directe ou indirecte (Figure 3.24). La densité optique

totale correspondante à chacune des transitions est définie par les relations [53, 227, 255]:

$$\text{(transition directe) : } A_{\text{tot}}(\omega) = A(\omega)_{\text{électrons de valence}} \quad (3.32)$$

$$\text{(transition indirecte) : } A_{\text{tot}}(\omega) = A(\omega)_{\text{phonons}} + A(\omega)_{\text{électrons de valence}} \quad (3.33)$$

La relation (3.32) exprime l'absorbance dans une transition directe. La contribution des phonons dans la relation (3.33) devient nécessaire pour que la transition puisse aboutir dans un semi-conducteur à gap indirect (figure 3.24.b). L'absorbance des couches minces de matériaux semi-conducteurs à gap direct tel que l'oxyde d'étain est définie par la relation (3.32). D'autre part, on montre à partir de la densité d'état et la loi de conservation de l'énergie du photon incident ( $h\nu$ ) en interaction avec les porteurs de charge libres d'un matériau semi-conducteur à gap direct que la relation (3.34) s'écrit sous la forme [53, 203] :

$$A(\omega) = k.(h\nu - E_g)^n \quad (3.34)$$

Où  $k$  est une constante dépendante de l'épaisseur du film mince et de la masse réduite des porteurs de charge libres.  $E_g$  représente l'énergie de gap et  $n=1/2$  au voisinage du centre  $\Gamma$  de la première zone de Brillouin d'une transition directe.

#### 3.4.2.2 Appareillage

Les spectres optiques des couches minces d'oxyde d'étain sont obtenus avec un spectrophotomètre UV-Visible (Figure 3.25).



Figure 3.25: Spectrophotomètre UV-Visible, Modèle : UV-1201-SHIMADZU  
(Laboratoire LCPMM – USD de Blida)

Notons à la fin que les propriétés physiques des couches minces peuvent être obtenues par l'ensemble des techniques indiquées en figure 3.26. Dans notre travail, nous avons utilisé plusieurs techniques de caractérisation qui donne aux résultats obtenus plus de crédibilité.

## Onde en Particulaire

- Electrons
- Neutrons
- Ions

## Onde électromagnétique

- RX
- Uv-Visible

Interaction : lumière-matière

Application : Couches minces

## Diffraction

- **RX : XRD**  
(cristallinité, structure cristalline, taille des cristallites)
- **Ions : -Rutherford backscattering (RBS):**  
(composition chimique)
- **Electrons:** a / **lent (LEED):**  
(Structure cristalline de la surface)  
b/ **rapide (RHEED):**  
(visualisation de marches, émergences de défauts cristallins, orientation de cristaux, identification de composés par diffraction)

## Spectrométrie

- **RX :**
  - a/ **EDS :**( identification élémentaire et quantitatif)
  - b/ **Fluorescence X (XRF) :** (composition chimique)
  - c/ **Absorption X (EXAFS) :** (l'état d'oxydation, nombre et distances interatomiques, propriétés magnétiques)
- **Ions : Emission d'ions secondaire (FIM) :**  
(défauts, cristallographie, alliages)
- **Electrons : - Sonde électronique (EPMA)**
  - **photo électron**
  - **Auger (AES) :** (composition chimique en surface, contamination, l'adhésion)
  - **perte d'énergie :** détection de vibrations des phonons, atomes et particules

## Microscopie (M)

- **MEB:** (morphologie de la surface, taille des grains)
- **MET:** (topologie, défauts, orientation de croissance, identification de composés)
- **ME à effet tunnel (STM) :** (morphologie, isualisation des défauts, marches, ..., atomes de surface, identification des atomes, fonction sous air, sous liquide)
- **Microscope à force atomique (AFM) :** (Topologie, non qualitatif, analyse des isolants, analyse sous air, sous liquide, la rugosité, propriétés mécaniques)

Figure 3.26 : Techniques d'analyse utilisées dans le domaine des matériaux

### 3.5 Conclusion

Nos avons décrit dans ce chapitre les différentes techniques d'analyses utilisées dans ce travail expérimental. La théorie de chaque technique est discutée ainsi que les appareillages adéquats.

Les avantages et les inconvénients de chaque technique de caractérisation sont rappelés et comparés avec celles qui existent dans le domaine des matériaux.

Aussi, nous avons acquis le savoir faire technologique de manipuler les techniques d'analyse dans le domaine des matériaux, notamment la microscopie à force atomique.

## **CHAPITRE 4**

### **ELABORATION DE L'OXYDE D'ETAIN EN COUCHES MINCES**

#### 4.1 Introduction

La maîtrise du procédé d'élaboration et l'optimisation des paramètres expérimentaux affectent la qualité des couches minces de l'oxyde d'étain.

Au laboratoire LASICOM, nous avons mis en point un procédé d'élaboration de l'oxyde d'étain non dopé et dopé à l'antimoine en couches minces basé sur la technique CVD. En effet, L'optimisation des conditions d'élaboration selon les meilleures propriétés physiques consiste à fixer certains paramètres expérimentaux et varier successivement le temps et la température de déposition, le débit d'oxygène et la concentration de dopage.

Ce chapitre se devise en trois parties. Tout d'abord, nous décrivons les étapes de pré élaboration et la préparation des solutions dans la première partie. Le procédé d'élaboration de couches minces par APCVD, les conditions d'élaboration et le traitement thermique sont détaillés dans la seconde partie. La 3<sup>ème</sup> partie concerne l'étude des tests préliminaires et l'influence des conditions opératoires vis à vis les paramètres caractéristiques en particulier l'évolution de l'épaisseur en fonction de la concentration de dopage.

#### 4.2 Déposition de l'oxyde d'étain en couches minces par la technique APCVD

Les propriétés structurales, électriques et optiques de l'oxyde d'étain en couches minces sont modifiées par la technique d'élaboration et les conditions expérimentales selon la plupart des travaux publiés [1, 21, 35]. L'oxyde d'étain non

dopé et dopé à l'antimoine en couches minces est déposé par la technique APCVD. La procédure de nettoyage, la préparation des solutions et le dispositif expérimental sont décrites d'une manière détaillée dans cette partie.

#### 4.2.1 Préparation des substrats

Les substrats et leurs supports, découpés selon des dimensions géométriques adaptées à la fois au diamètre de la chambre de déposition et aux supports des dispositifs d'analyse structurale, électrique et optique. Le découpage des substrats donne naissance aux traces d'origine organique en surface (Figure 4.1.a). Pour éliminer ces traces et autres impuretés, nous avons procédé à un nettoyage par des agents chimiques dans un bain ultrason.

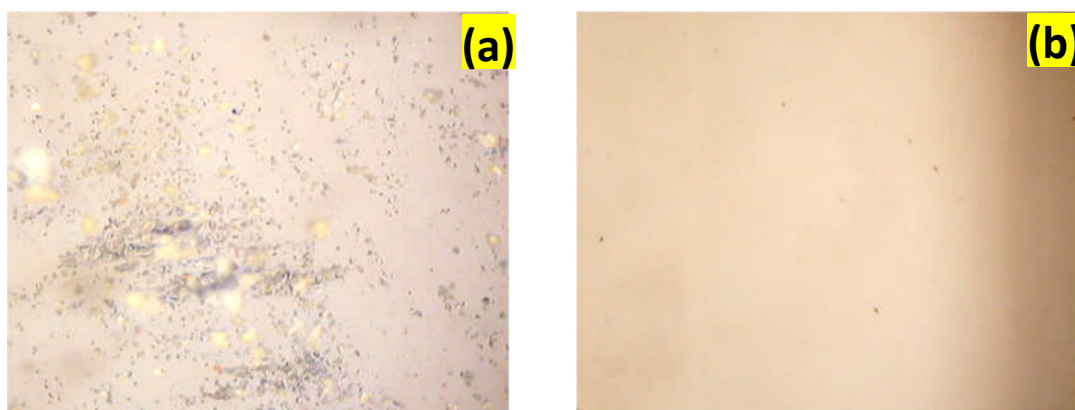


Figure. 4. 1 : Etats de la surface des substrats en verre obtenu par microscope optique(x400), (a) sans nettoyage (b) avec nettoyage

L'acide chlorhydrique, le dichlorométhane et l'éthanol avec des concentrations de 10, 100 et 100% respectivement sont les bases des solutions chimiques utilisées dans la procédure de nettoyage. Cette dernière, consiste à mettre les substrats et leurs supports dans les solutions chimiques d'une part et à rincer avec l'eau distillée d'une autre part. Toutes les étapes de nettoyage sont assistées par un système de vibration mécanique assuré par le bain ultrason. Suite au nettoyage, un séchage est effectué par centrifugeuse pendant 15 minutes sous atmosphère contrôlée (vide primaire). L'analyse au microscope optique de la surface d'un substrat échantillon représentée en Figure. 4.1.b montre l'absence des traces d'origine organique après nettoyage.



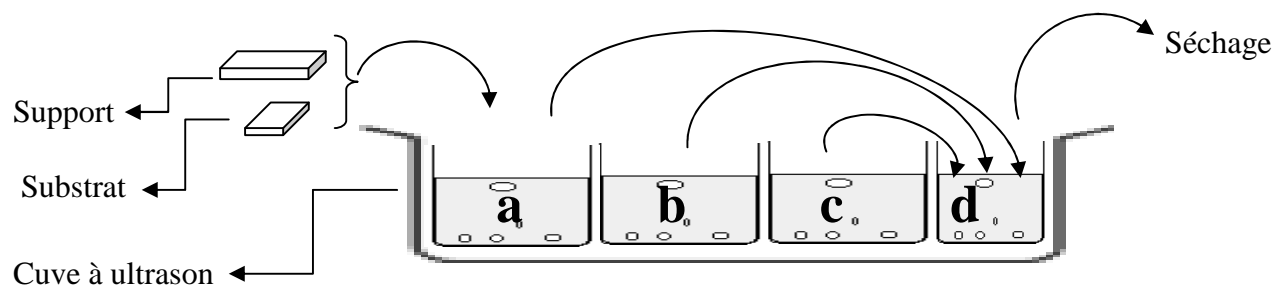


Figure. 4.2 : Etapes de nettoyage des substrats et leurs supports substrat (a) acide chlorhydrique (b) dichlorométhane (c) éthanol (d) eau distillée

Une fois le nettoyage et le séchage accomplis, les substrats sont arrangés sur le support substrat et introduits à la température ambiante dans la deuxième zone du four tubulaire (Figure. 4.3). Le nombre des substrats choisi est justifié par leurs utilisations dans les différentes techniques d'analyse. De plus la disposition des substrats dans la deuxième zone du four est fixée par rapport à la distance qui lui sépare du précurseur. Notons que plusieurs expériences ont été faites pour obtenir une distance optimale  $l_{opt}$  entre le précurseur initial et l'endroit où on met les substrats.

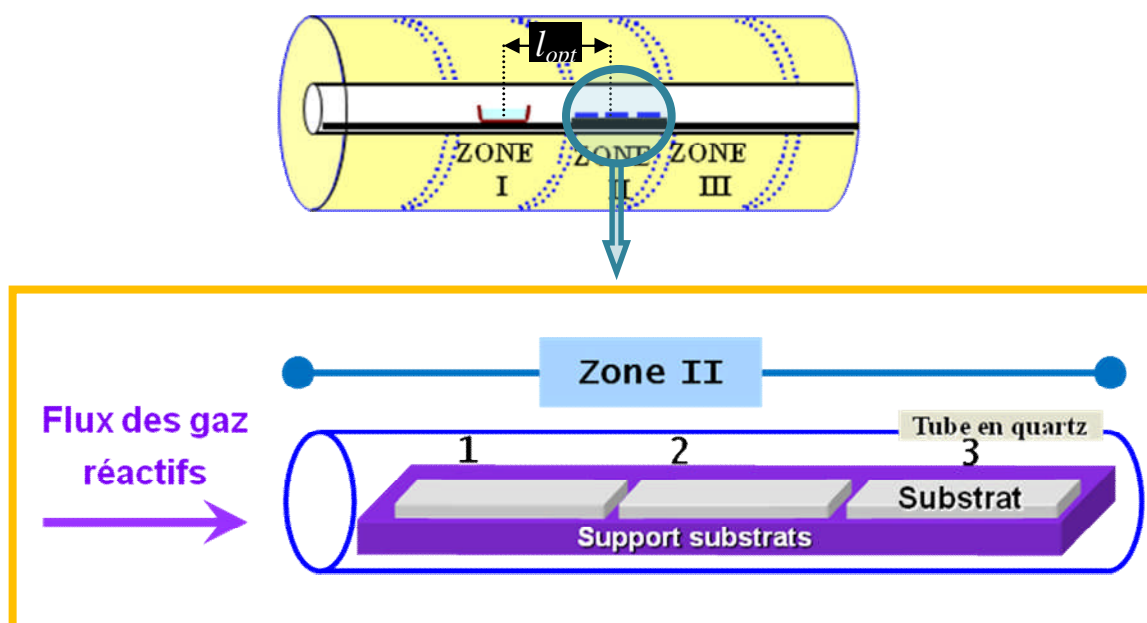
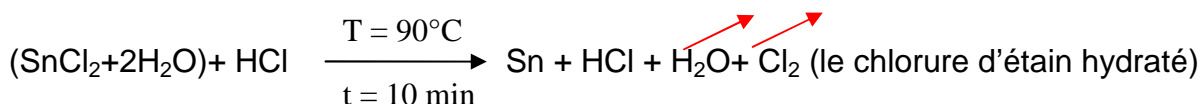
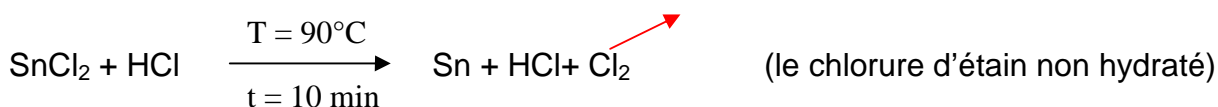


Figure. 4.3: Disposition des substrats dans la deuxième zone du four.

#### 4.2.2 Préparation des solutions

##### a/ Solution A contenant l'étain Sn

La solution A contenant l'étain est obtenue à partir du dichlorure d'étain non hydraté ( $\text{SnCl}_2$ ) ou hydraté par deux molécules d'eau ( $\text{SnCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$ ). Une quantité de dichlorure d'étain de 10 g est utilisée en solution A. Notons que plusieurs tests ont été nécessaires pour trouver la quantité optimale aux dépôts de couches minces de l'oxyde d'étain. La quantité de dichlorure d'étain est ensuite dissoute dans 10ml de l'acide chlorhydrique (HCl) concentré à 100%. L'utilisation de l'acide concentré assure la décomposition du dichlorure d'étain du fait que la liaison Sn-Cl est forte. Après, la solution contenant l'étain est maintenue à une température de  $90^\circ\text{C}$  pendant 10 minutes sous agitation mécanique. Nous remarquons un changement de couleur de la solution (A) du blanc au jaune au cours des réactions chimiques suivantes :

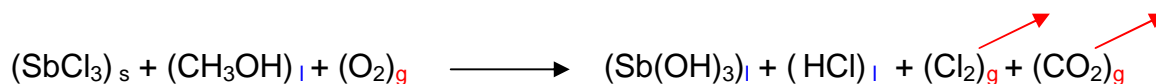


La solution obtenue est soumise, en premier temps, au refroidissement à la température ambiante pendant 30 minutes avant qu'elle soit utilisée comme précurseur.

##### b/ Solution B contenant l'Antimoine Sb

La procédure de dopage consiste à rajouter une faible quantité de l'antimoine dans la solution contenant l'étain. Pour se faire, nous avons utilisé le chlorure de l'antimoine non hydraté ( $\text{SbCl}_3$ ) en poudre. Le chlorure de l'antimoine est utilisé pour sa stabilité thermodynamique et la non réactivité par rapport à celui qui est hydraté ( $\text{SbCl}_3+\text{H}_2\text{O}$ ). La solution contenant l'antimoine est obtenue selon les étapes suivantes :

La quantité de  $\text{SbCl}_3$  utilisée dans le précurseur est obtenue en fonction du rapport de la concentration massique  $x=\text{Sb}/\text{Sn}$  voulu. Par exemple, pour déposer des couches minces de l'oxyde d'étain dopé à 4% d'antimoine, il faut rajouter une quantité de 0.04g de chlorure d'antimoine dans la solution contenant 10g de chlorure d'étain. La quantité de  $\text{SbCl}_3$  obtenue selon la concentration désirée est mélangée avec 5ml de méthanol pendant 5 minutes. La séparation de l'antimoine sous forme des racines en antimoine se base sur la réaction chimique suivante :



La solution obtenue est maintenue à la température ambiante pendant 15min de refroidissement, avant qu'elle soit mélangée avec la solution A, en raison d'avoir un équilibre thermique.

#### c/ Solution mixte (C=A+B) contenant l'étain Sn et l'antimoine Sb

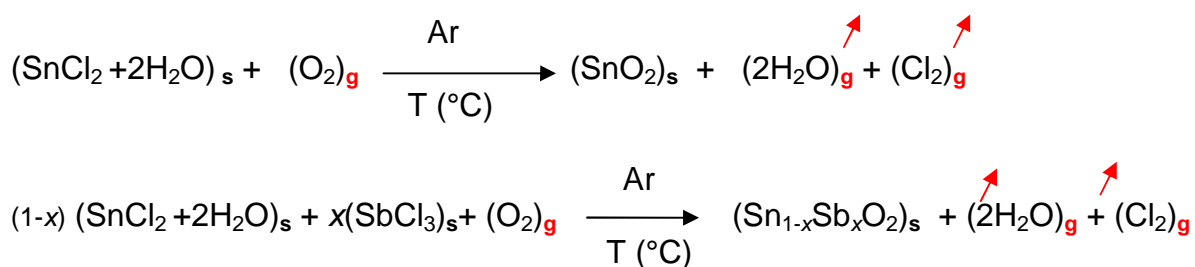
La solution C contenant les deux éléments Sn et Sb est obtenue par le mélange des solutions A et B, après refroidissement de la solution A. L'homogénéité de la solution C est assurée par agitation thermique et mécanique pendant 30 min. Afin d'assurer la bonne qualité de couches minces, la solution obtenue est maintenue dans une fiole vidée et fermée à la température ambiante.

La préparation des solutions, possède plusieurs agents chimiques concentrés et agressifs tels que le HCl ou le méthanol. Pour cela, il est important de prévoir un système d'évacuation et de filtrage des gaz sortants de ces réactions chimiques dans des locaux airés.

### 4.2.3 Déposition de l'oxyde d'étain non dopé et dopé Sb

#### 4.2.3.1 Principe

La déposition des couches minces de l'oxyde d'étain non dopé ou dopé à l'antimoine par la technique APCVD, est basée sur les réactions chimiques suivantes :



Où x représente le rapport de la concentration massique Sb/Sn.

Les molécules de  $\text{SnCl}_2$  sont obtenues en phase gazeuse par l'évaporation de la poudre  $(\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O})$  de la solution A. Mélangé à un flux d'oxygène provenant d'une source extérieur du four, les atomes de l'étain permettent d'effectuer la réaction de formation des molécules de  $\text{SnO}_2$  ou  $\text{SnO}$ . De même les atomes de l'étain et l'antimoine dans le cas de dopage forment les molécules  $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ . Sous flux d'un gaz porteur (Argon), ces molécules vont se fixer sur la surface du substrat et aussi sur la surface interne de la chambre de réaction.

La fixation des molécules de l'oxyde d'étain non dopé ou dopé à l'antimoine ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ ) ne peut pas se produire à la température ambiante, pour cela nous avons chauffé les substrats à la température de déposition. De même, il faut suffisamment du temps pour produire une croissance cristalline dont l'épaisseur doit être convenable aux couches minces. Notons que la température et le temps de déposition sont parmi les paramètres expérimentaux nécessaires qu'on doit les maîtriser pour l'obtention de l'oxyde d'étain afin que la cristallinité et l'homogénéité soient vérifiées.

L'incorporation d'additifs (l'antimoine dans notre cas) dans les couches minces d'oxyde d'étain modifie les propriétés intrinsèques de celles-ci. Les propriétés physiques des couches minces de l'oxyde d'étain contenant des additifs sont fonction de la nature du dopant, la technique et les voies d'incorporation de l'additif dans la matrice de l'oxyde d'étain. Les travaux publiés portent dans leur majorité sur l'étude de l'influence des additifs de nature métallique (métaux de transition) sur les propriétés électriques, optiques et la sensibilité chimique de l'oxyde d'étain [20, 35, 42, 92-93, 150].

Ils existent deux techniques d'incorporation d'additifs dans les couches minces d'oxyde d'étain : les techniques d'incorporation directe et indirecte. Dans la

technique directe, les additifs sont mélangés avec les réactifs en phase solide sous forme de poudre, de liquide ou de vapeur. L'antimoine se dépose en même temps que l'étain pour former des couches minces d'oxyde d'étain dopées. Tandis que la technique d'incorporation indirecte consiste à faire introduire les additifs dans les couches minces de l'oxyde d'étain après formation de celles-ci. Les additifs en phase gazeuse ou liquide sont incorporés dans les couches minces de l'oxyde d'étain par diffusion thermique.

Dans notre travail, nous avons utilisé la technique d'incorporation directe du fait que le procédé d'élaboration APCVD est basé sur la réaction chimique de l'étain et de l'antimoine avec l'oxygène. De plus, l'étain et l'antimoine sont à la base des composés en chlorure qui possèdent des températures de fusions proches. L'incorporation des additifs dans la solution ou après la déposition de couches minces affecte différemment les propriétés intrinsèques de l'oxyde d'étain en couches minces. Ceci est également valable dans notre travail par rapport aux autres travaux ; le tableau 4.3 présente les différentes techniques d'incorporation de l'antimoine dans la matrice de l'oxyde d'étain.

Tableau 4.1. Différents techniques et modes d'incorporation de l'antimoine.

<b>Méthode d'élaboration</b>	<b>Précurseur initial contenant le Sb</b>	<b>Phase du précurseur</b>
DC-magnetron sputtering[1]	Sb	solide
MOCVD[21]	Sb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Solution
APCVD[35]	SbCl <sub>3</sub>	Solution
D.C magnetron sputtrng[91]	Sb <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	solide
Spray pyrolysis[94]	SbCl <sub>3</sub>	Solution
Soft chemical method[9]	Sb <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	Solution
Spray pyrolysis[42]	SbCl <sub>3</sub>	Solution
Pechini method [38]	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Solution
Sol-gel [172]	SbCl <sub>3</sub>	Solution
Sol gel dip [39]	SbCl <sub>3</sub>	Solution
CMD "chemical mist deposition" [40]	SbCl <sub>3</sub>	Solution

#### 4.2.3.2 Dispositif expérimental

L'oxyde d'étain non dopé et dopé à l'antimoine est obtenu en couches minces par la technique de déposition chimique en phase vapeur sous pression atmosphérique APCVD. La déposition de l'oxyde d'étain est réalisée sur des substrats en verre (servo-prax) ou bien en quartz (Heraeus Quarzglas-pol).

La chambre de réaction utilisée est un tube en verre ou en quartz. Lorsqu'on travaille à basse température ( $T < 425^{\circ}\text{C}$ ), nous utilisons des tubes en verre. Tandis que les tubes en quartz sont utilisés dans le cas où la température de déposition est relativement supérieure à la température de fusion du verre.

La croissance cristalline est réalisée dans un réacteur à paroi chaude composé d'un ensemble d'alimentation en gaz et en produits réactifs et un four tubulaire à trois zones équipé d'un système d'évacuation (Figure. 4.4). Des sources d'oxygène et d'argon de débits contrôlés constituent avec le composé contenant l'étain et l'antimoine (solution initial) sous forme liquide l'ensemble d'alimentation. Le contrôle de flux des gaz est effectué à l'aide des débitmètres massique de type AALBORG (Annexe B).

Le four tubulaire horizontal de type *LINN, Elektro Therm* 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 chacune des trois zones est de  $1300^{\circ}\text{C}$ . Un régulateur relié au four permet le contrôle séparé de la température d'une zone. La vitesse de régulation et la durée pour qu'une température fixée se stabilise sont variables. Deux zones voisines portées à des températures différentes présentent une influence mutuelle en température de l'ordre de 2 à  $5^{\circ}\text{C}$  après stabilisation. Nous avons procédé à la vérification de la température au niveau de la surface des substrats et constaté qu'elle diffère de celle affichée par le régulateur de 2 à  $3^{\circ}\text{C}$ .

Un tube en quartz de diamètre 2 cm, introduit dans le cylindre creux est utilisé simultanément comme chambre de réaction et conduit pour les différents gaz et alimentations. La zone une est réservée pour le creuset en céramique contenant les solutions A et B ( $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SbCl}_3$ ) à évaporer tandis que les substrats en verre ou en quartz sur lesquels s'effectue la croissance cristalline sont placés dans la zone deux. La troisième zone est utilisée simultanément pour réaliser un gradient de température et faciliter l'évacuation à la ventilation.

Le dispositif expérimental est équipé d'un système d'évacuation formé d'un tuyau rigide qui prolonge le tube en quartz sur un ventilateur. De plus, le ventilateur est relié à un système de filtrage qui est nécessaire pour éviter la pollution de l'environnement. Les mesures de sécurité sont obligatoires avant, au cours et après la déposition de couches minces comme l'utilisation du masque, des lunettes et des gants. De plus, l'expérience doit être réalisée dans des locaux aérés pour éviter toute contamination liée aux espèces gazeuses dégagées (Annexe C).

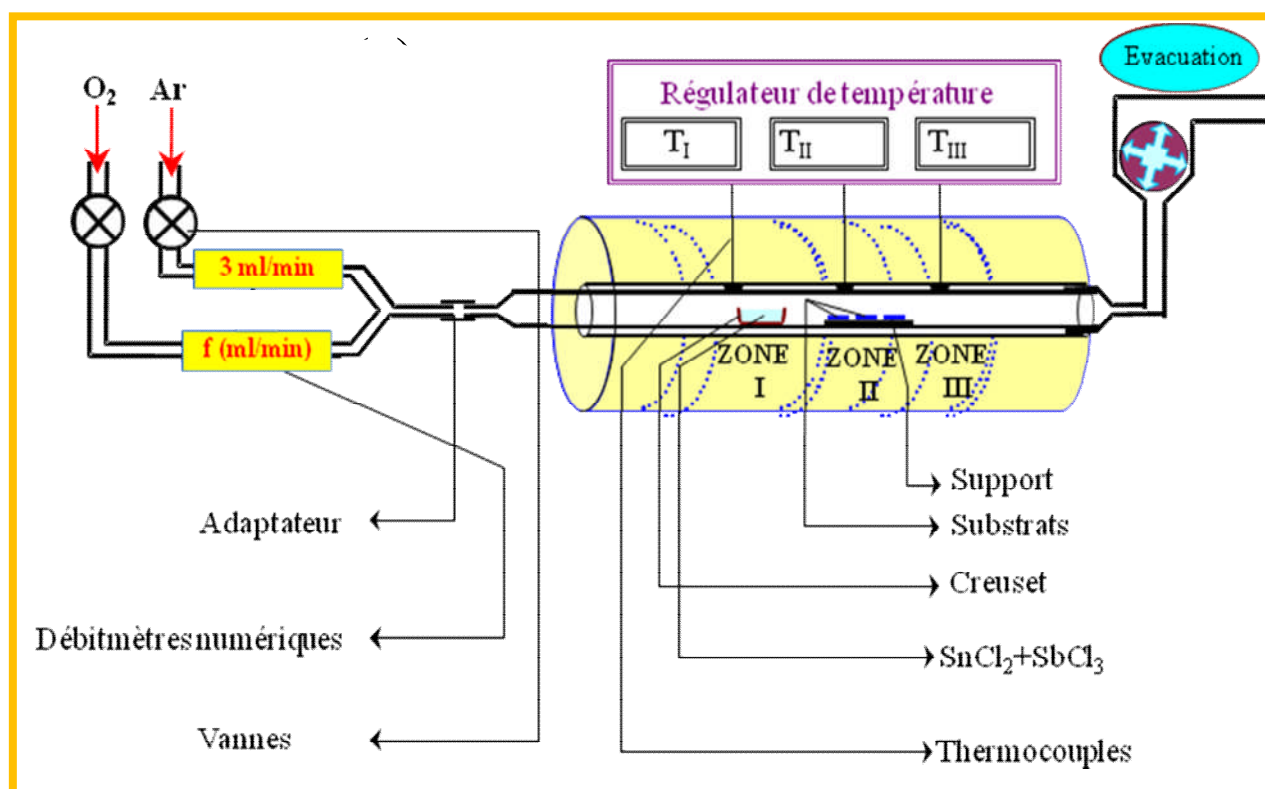


Figure. 4. 4 : Dispositif expérimental de la technique de croissance cristalline APCVD

#### 4.2.3.3 Stabilisation de la température de déposition

L'étalonnage du four et la stabilisation de la température de déposition sont effectués avant la croissance cristalline de l'oxyde d'étain. Le four est équipé d'un système de chauffage par dissipation à effet joule. Pendant l'opération de chauffage, la résistance électrique subit les commandes in situ du système de contrôle.

La stabilisation de la température du four à une valeur désirée est obtenue en fonction de deux paramètres, la température voulue et la vitesse de chauffage fixée auparavant (figure 4.5). La fixation de celles-ci est effectuée de trois heures avant la déposition de couches minces. Cette étape est nécessaire à la stabilisation thermique dans la chambre de réaction. Nous remarquons que pour chaque valeur de la température et de la vitesse de chauffage on obtient une courbe de chauffage différente. L'optimisation de cette opération donne la courbe de chauffage indiquée dans la figure 4.5. Malgré que la température de déposition est variable dans notre travail, la vitesse de chauffage est fixée autour de 3°C/min.

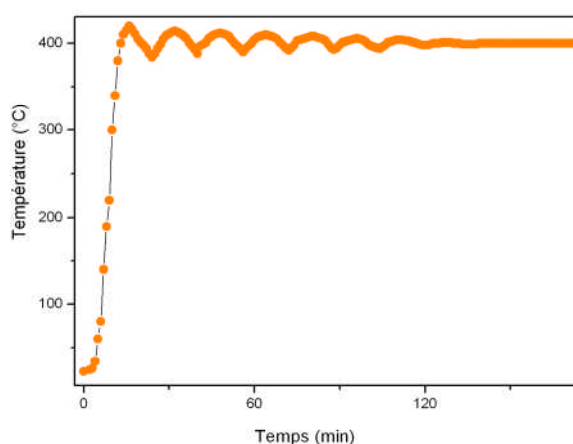


Figure 4.5 : Evolution de la température de chauffage en fonction du temps pour une vitesse de 3°C/min.

#### 4.2.4. Conditions expérimentales

De la description précédente se dégage un ensemble de paramètres qui constituent les conditions expérimentales dont la qualité des couches minces en dépend. Pour cela, nous avons choisi comme références d'optimisation des conditions expérimentales la cristallinité et l'homogénéité des couches minces et leurs propriétés optiques et électriques. La température et le temps de déposition, les flux d'Oxygène et d'Argon, la quantité de la poudre  $\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , le rapport de la concentration de dopage  $x=\text{Sb}/\text{Sn}$ , la distance creuset – substrats, la température et le temps du traitement thermique constituent l'ensemble des conditions expérimentales.



La déposition de l'oxyde d'étain en couches minces est réalisée selon les conditions expérimentales déduites du procédé de déposition. Le processus de déposition de couches minces commence par le chauffage progressif (3°C/min) des substrats jusqu'à atteindre la température de déposition désirée. La variation de cette dernière entraîne un changement au niveau de la vitesse de chauffage et le temps nécessaire pour l'aboutir.

Le composé ( $\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) de la solution A est évaporé dans la première zone à une température de 250°C, valeur initiale à partir de laquelle apparaissent les premières vapeurs. Une durée de chauffage globale de 11.5 minutes est nécessaire pour atteindre, après une phase d'ébullition, un début d'évaporation.

L'introduction contrôlée de l'Oxygène et de l'Argon s'effectue au moment où la durée de l'évaporation s'est écoulée. La diffusion volumique de l'oxygène mélangé à la vapeur de la solution A ou A+B entre le creuset et les substrats est contrôlée par le flux d'Argon. La quantité de l'oxygène contrôlée par un débitmètre varie de 1 à 9 ml/min.

La fixation des molécules de l'oxyde d'étain sur les substrats en verre par la technique de la croissance cristalline CVD nécessite une température et un temps de déposition supérieure à 300 et à 5 minutes respectivement. Nous soulignons que plusieurs expériences ont été nécessaires pour obtenir la variation adéquate.

Afin d'améliorer les propriétés électrique et optique de l'oxyde d'étain, nous avons procédé à l'incorporation des impuretés de type donneur telle que l'antimoine. Le dopage avec l'antimoine est assuré par l'introduction de petite quantité du trichlorure d'antimoine directement dans le précurseur initial. Le phénomène du dopage est représenté par le rapport de la concentration massique  $x=\text{Sb}/\text{Sn}$  entre 0 et 6%. Notons que la variation du rapport de la concentration massique est déduite après une série d'expérience, d'analyse et selon les travaux effectués précédemment (tableau 1.4).

L'ensemble des conditions expérimentales obtenues à travers le processus d'élaboration est donné dans le tableau suivant:

Tableau. 4.2 : Conditions expérimentales de la déposition d'oxyde d'étain non dopé et dopé à l'antimoine.

Quantité de la poudre SnCl <sub>2</sub> non hydratée	(10 ± 0.01)g
Rapport de la concentration massique Sb/Sn	1 – 6 (%)
Durée d'évaporation des solutions A, B ou C	11.5 min
Temps de déposition	5 - 17,5 (min)
Température de déposition	Substrats en verre (300 à 450 °C)
	Substrats en quartz (450 à 600 °C)
Débit des gaz	Oxygène (1 – 11 ml/min)
	Argon (3 ml/min)
Nature de substrat	Verre – Quartz
Traitement thermique	Temps de recuit = 2h
	Température de recuit = 200°C
Distance précurseur-substrat ( $l_{opt}$ )	24.5 cm

Afin d'éviter tout problème lié aux chocs et aux déformations thermiques, les échantillons élaborés sont maintenus dans le four pendant 5 à 6 heures jusqu'à atteindre la température ambiante sous flux d'argon. Notons, qu'il faut maintenir les échantillons élaborés dans un endroit à pression contrôlée (sous vide primaire) pour isoler la surface de toute réaction avec l'air.

#### 4.3 Traitement thermique

L'analyse morphologique par microscopie à force atomique de couches minces de l'oxyde d'étain non dopé ou dopé à l'antimoine, montre une forte rugosité de la surface (Figure. 5.12.b). Tandis qu'après traitement thermique, on remarque une claire amélioration au niveau de l'homogénéité des grains et une diminution importante des défauts en surface. Dans ce contexte, nous avons effectué un traitement thermique à 200°C pendant 2h sous atmosphère d'Argon.

Cette étape consiste à diminuer la rugosité de la surface des dépôts, en se basant sur l'assemblage des grains de petite taille. Suite à cette coalescence des grains, la surface de couches minces devient plus uniforme du fait que la taille des

grains augmente (les conséquences du traitement thermique seront discutées dans le chapitre 5.

#### 4.4 Tests préliminaires

Les tests préliminaires sont effectués dans le but d'évaluer l'existence du dépôt et l'adhérence des couches minces avec le substrat. Nous procédons à la mesure électrique, l'adhérence avec le substrat et le changement de la couleur des dépôts obtenus. Les tests électriques, chimiques et optiques sont nécessaires du fait que les analyses physiques nécessitent assez du temps pour les effectuer.

Les tests électriques consistent à mesurer la résistance en surface des dépôts de l'oxyde d'étain en couches mince par un multimètre (Figure 4.6). Les substrats en verre possèdent une grande résistance en surface ( $>100 \text{ M } \Omega$ ) du fait que le verre est un isolant. Après la déposition, nous remarquons une diminution de la résistance en surface dont la valeur devenue de l'ordre de 50 à 1000  $\Omega$ . Cette indication montre l'existence d'un dépôt de couches de caractère métallique ou bien semi-métallique.

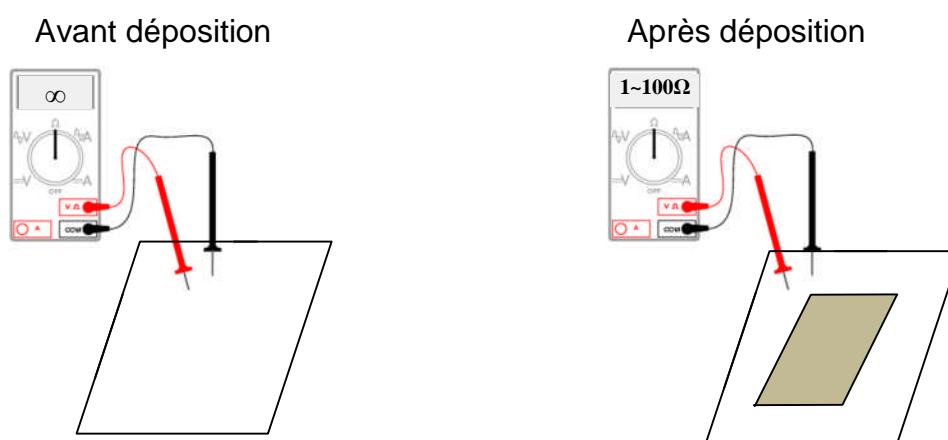


Figure 4.6 : Test électrique de mesure de la résistance en surface

Suite aux tests électriques, nous avons procédé aux tests chimiques qui consistent à émerger les dépôts dans les solutions contenant des agents chimiques agressifs. Avec des concentrations croissantes, Les acides HF(10N), HCl(50N) et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (100N) sont utilisées successivement. Les résultats du test montrent l'adhérence des dépôts de l'oxyde d'étain avec le substrat du fait que leurs couleurs

restent inchangeable vis-à-vis l'attaque chimique. Notons que, le phénomène d'adhérence au niveau de l'interface est due à la nature du substrat, le mécanisme et le mode de la croissance cristalline [42, 99, 30, 60]. Ce paramètre est évalué à l'aide de la force latérale obtenu par l'analyse AFM.

Les tests optiques sont complémentaires aux précédents. Ils consistent à une observation macrographique de la surface de l'oxyde d'étain en couches minces. Après la déposition de couches minces, nous remarquons un changement de couleur sur le substrat dont la couleur devenue marron jaune (brune). Ce changement de couleur montre l'existence d'un dépôt du matériau relativement transparent au visible.

D'après les tests réalisés, nous choisissons les dépôts qui possèdent une forte adhérence, couleur jaune-marron et une faible résistance en surface. Ces bonnes indications nous conduisent à établir les analyses et les caractérisations fondamentales nécessaires.

#### 4.5 Paramètres caractéristiques

L'épaisseur ( $d$ ), l'indice de réfraction ( $n$ ) et le coefficient d'extinction ( $k$ ) sont obtenus par la technique d'ellipsométrie. Les valeurs des paramètres  $d$ ,  $n$  et  $k$ , sont mesurées simultanément après réflexion du faisceau laser. Notons que, l'épaisseur est déterminée aussi par la technique RBS à titre de comparaison.

La figure 4.7 représente la variation de l'épaisseur de l'oxyde d'étain en couches minces en fonction du temps et de la température de déposition. Nous constatons que l'épaisseur de couches minces est une fonction croissante de la température et du temps de déposition. La variation de l'épaisseur en fonction du temps de déposition peut être représentée par un modèle de fonction linéaire :

$$d = a t + b \quad \text{avec} \quad a = \frac{17}{2} \text{ nm/min} \text{ et } b = 66 \text{ nm} \quad (4.1)$$

La valeur de l'épaisseur des couches minces d'oxyde d'étain obtenues en fonction du temps et la température de déposition est comprise entre 60 et 210 nm. Des valeurs limites caractéristiques de couches très minces sont convenables pour des applications citées à l'introduction.

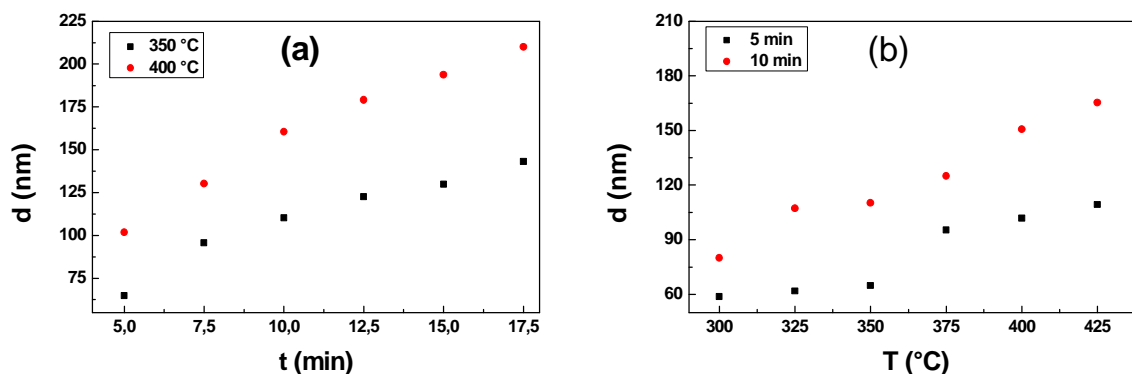


Figure 4. 7: Variation de l'épaisseur de d'oxyde d'étain en couches minces déposé sur des substrats en verre en fonction (a) du temps et (b) de la température de déposition

L'épaisseur des couches minces en fonction de la concentration de dopage est obtenue par la technique RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry). Cette dernière possède une meilleure précision par rapport à la technique d'ellipsométrie [132, 224, 226].

En figure 4.8, nous représentons un exemple du spectre RBS pour un dépôt de l'oxyde d'étain non dopé. L'épaisseur de couches minces est déduite du pic principal du spectre RBS après une simulation théorique. La variation de l'épaisseur en fonction du rapport de la concentration massique  $x$  est représenté en figure 4.9.

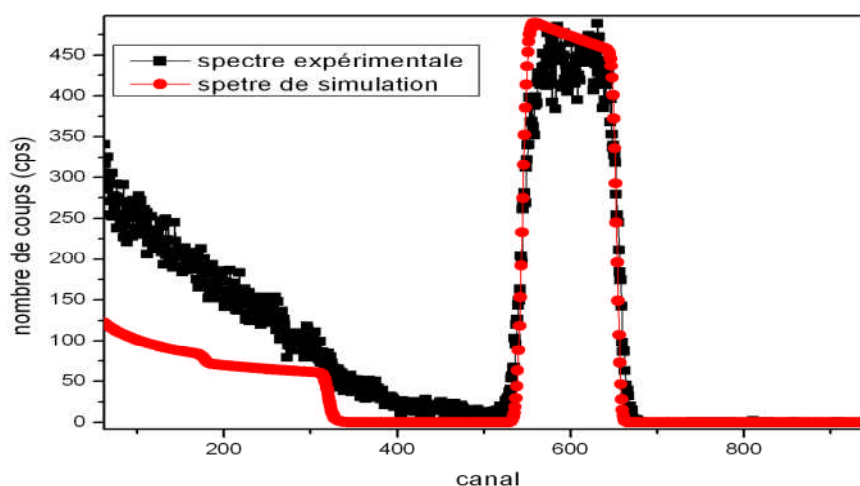


Figure 4.8 : Spectre RBS de dépôt de l'oxyde d'étain non dopé en couches minces.

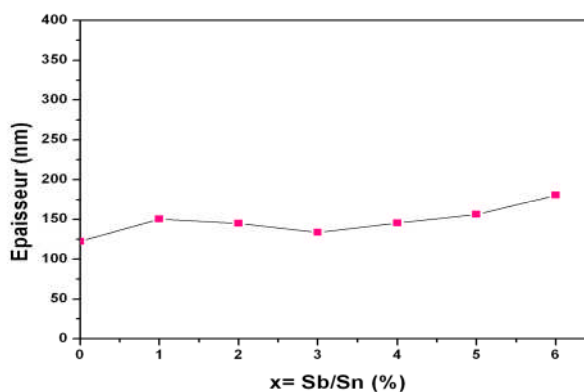


Figure 4.9 : Epaisseur de l'oxyde d'étain en fonction de la concentration massique Sb/Sn

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que l'épaisseur varie légèrement avec la concentration de dopage. La plupart des travaux cités dans la bibliographie de l'oxyde d'étain mentionne la stabilité de l'épaisseur pour les faibles concentrations de dopage. Par contre, nous constatons qu'il y a une croissance de l'épaisseur lorsque la concentration de dopage augmente au-delà de 3%. Même remarque a été signalé dans les travaux de kojima et ces collègues [256]. Le tracé de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction est représenté en figures. 4.10-11. Nous remarquons que les deux paramètres sont pratiquement indépendants de la température et du temps de déposition. Des valeurs voisines de 1.9 et  $10^{-5}$  sont mesurées respectivement pour l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$ . La valeur faible du coefficient d'extinction confirme le caractère transparent des couches minces d'oxyde d'étain [42].

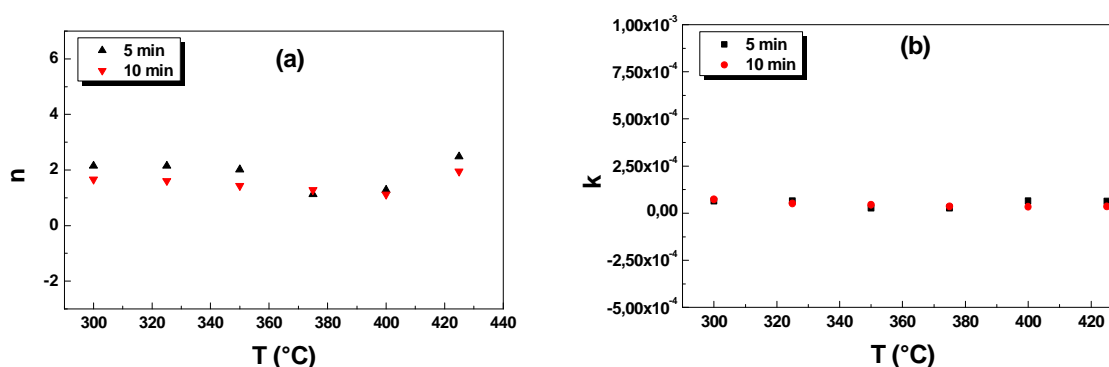


Figure 4. 10: Variation de l'indice de réfraction(a) coefficient d'extinction (b) en fonction de la température de déposition pour une longueur d'onde incidente

$$\lambda_{\text{He-Ne}}=6328\text{\AA}$$

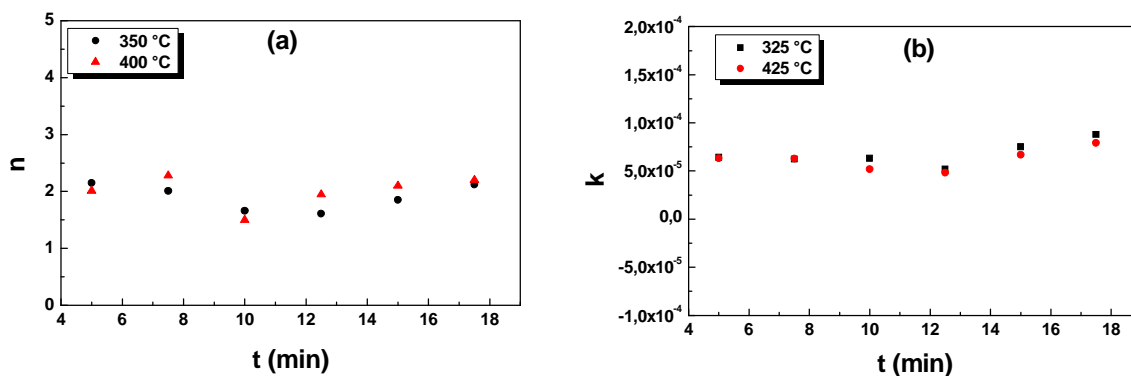


Figure 4. 11: Variation de l'indice de réfraction (a) coefficient d'extinction(b) en fonction du temps de déposition pour une longueur d'onde incidente  $\lambda_{\text{He-Ne}} = 6328\text{\AA}$

#### 4.6 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre le processus d'élaboration de l'oxyde d'étain non dopé et dopé à l'antimoine par la technique de la croissance cristalline APCVD. L'ensemble des paramètres expérimentaux dans la technique APCVD et la technologie d'incorporation des aditifs sont décrites dans ce chapitre. La rugosité importante de la surface de l'oxyde d'étain en couches minces nécessite un traitement thermique dont le temps et la température sont optimisés. L'étape de l'élaboration est suivie par les tests préliminaires pour vérifier l'existence d'un dépôt sur le substrat.

Comme premiers résultats, les paramètres caractéristiques sont obtenus en fonction des conditions d'élaboration. Nous avons remarqué que l'épaisseur de l'oxyde d'étain en couches minces est affectée par le temps et la température de déposition, tandis que les dépôts dopés à l'antimoine possèdent une légère variation de l'épaisseur en fonction de la concentration de dopage. L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction sont faiblement variés en fonction de la température et le temps de déposition.

## Chapitre 5

### PROPRIETES STRUCTURALE ET MORPHOLOGIQUE

#### 5.1 Introduction

D'après la bibliographie de l'oxyde d'étain en couches minces, nous avons constaté que les propriétés électriques et optiques dépendent étroitement de leur structure cristalline et de leurs paramètres microstructurales (la nature, la taille et les joints des grains). Dans ce chapitre, nous présentons une analyse structurale et microstructurale, réalisées aux dépôts de l'oxyde d'étain en couches minces non dopé et dopé à l'antimoine.

L'analyse structurale utilise la diffraction des rayons X permet de connaître la structure cristalline et l'orientation préférentielle en fonction du temps ( $t_d$ ), de la température de déposition ( $T_d$ ) et du rapport de la concentration massique  $x(\text{Sb}/\text{Sn})$ ). De plus, nous avons étudié l'évolution de la concentration massique de dopage dans la couche mince en fonction de la concentration de dopage dans la solution en utilisant l'analyse EDS.

Les propriétés morphologiques étudiées par Microscopie Electronique à balayage (MEB) et Microscopie à Force Atomique (AFM) entre dans l'étude microstructurale de couches minces. L'effet du temps et la température de déposition et le rapport de la concentration massique sur la morphologie de la surface de couches minces est évalué.

Les résultats obtenus sont représentés en fonction des paramètres expérimentaux ( $t_d$ ,  $T_d$ ,  $x(\text{Sb}/\text{Sn})$ ). Notons que l'effet de l'oxygène sera étudié seulement sur les propriétés électriques et optiques.



## 5.2 Propriétés structurales

### 5.2.1 Effet des conditions d'élaboration

Les propriétés structurales des couches minces de l'oxyde d'étain sont étroitement liées aux procédés de fabrication et aux conditions opératoires. En effet, il sera possible d'obtenir des couches minces possédant une structure amorphe ou cristalline suivant les conditions d'élaboration. La structure cristalline, l'orientation préférentielle et la taille des grains sont étudiées en fonction du temps et la température de déposition et de la concentration de dopage, tandis que le flux de l'oxygène est pris comme paramètre fixe (5 ml/min).

Les propriétés structurales en fonction des conditions expérimentales sont discutées à travers le tracé des spectres de diffraction des RX. L'analyse de ces derniers est effectuée à l'aide d'un logiciel du diffractomètre des RX (Xpowder-2004). L'indexation des raies, la structure cristalline, les paramètres de maille, l'orientation préférentielle et la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  sont obtenus par identification aux fichiers de référence [135].

#### 5.2.1.1 Effet du temps et de la température de déposition

Les spectres de diffraction des RX en fonction du temps et de la température de déposition sont représentés en figure 5.1.a-b. Les raies caractéristiques de la phase de l'oxyde d'étain sont apparues avec différentes intensités par rapport à ceux de la référence (figure 1.11).

L'identification des pics de diffraction montre que les dépôts en couches minces gardent la phase de l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) lorsqu'on augmente la température et le temps de déposition de 350 à 425°C et de 7,5 à 12,5 min respectivement. De plus, un temps et une température inférieurs à 4 min et 275°C sont insuffisants pour l'obtention de la phase cristalline de l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) et donnent une structure amorphe. La quasi-totalité des travaux expérimentaux utilisant la technique CVD, mentionne qu'un temps et une température inférieurs à 5min et 275°C respectivement, sont insuffisant pour la formation de la phase de l'oxyde d'étain [123]. Les limites du temps et de la température de déposition sont liées au accumules des molécules de l'oxyde d'étain sur le substrat et l'énergie d'activation ou de fixation de celles-ci. L'optimisation du temps et de la température de déposition

en tenant compte l'existence de la phase  $\text{SnO}_2$  donne des valeurs supérieures à 5 min et  $350^\circ\text{C}$  respectivement.

Les spectres de diffraction des RX en fonction du temps et la température de déposition montrent que les dépôts en couches minces obtenues se cristallisent dans une structure du réseau tétragonal (cassitérite) et de groupe de symétrie  $P_{42/mnm}$ . De plus, un changement de l'orientation préférentielle est observé lorsque le temps de déposition augmente. Cette orientation change de (110) à (211) lorsqu'on varie le temps de déposition de 7.5 à 12.5 minutes (figure 5.1.a). De même, une variation de la température de déposition affecte un changement dans l'intensité de l'orientation préférentielle et la cristallinité de la phase de l'oxyde d'étain. Plusieurs auteurs, ont signalé le même comportement de l'orientation préférentielle vis-à-vis la température de déposition [40, 99]. Ce changement, est remarquable pour les pics représentant les plans (101) et (211). En effet, nous remarquons une augmentation importante de l'intensité de ces derniers lorsqu'on augmente la température de déposition de  $350$  à  $400^\circ\text{C}$  (figure 5.1.b). Le changement de l'orientation préférentielle en fonction de la température de déposition est plus important que le temps de déposition puisque l'apparition des phases  $\text{SnO}$  et  $\text{SnO}_2$  peut être dû au premier paramètre [88].

L'optimisation des conditions expérimentales est effectuée en fonction de la meilleure cristallinité et l'apparition de la phase d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ). Ainsi, un temps et une température de déposition de 10 min et  $400^\circ\text{C}$  respectivement représentent les meilleures conditions d'élaboration.

Par conséquent, l'effet du dopage sur les propriétés structurales sera étudié avec les meilleures conditions expérimentales obtenues ( $T_d$  et  $t_d$ ). Notons que le flux d'oxygène sera optimisé selon les meilleures propriétés optique et électrique dans le dernier chapitre.

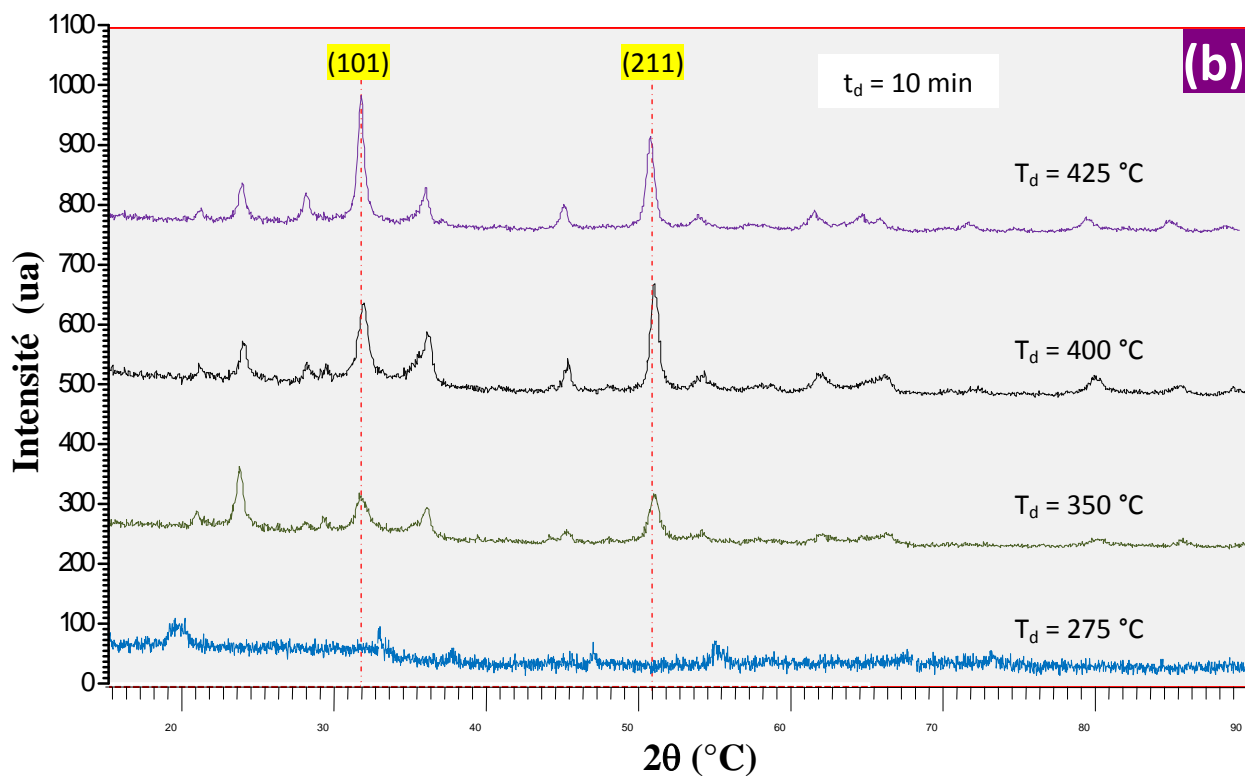
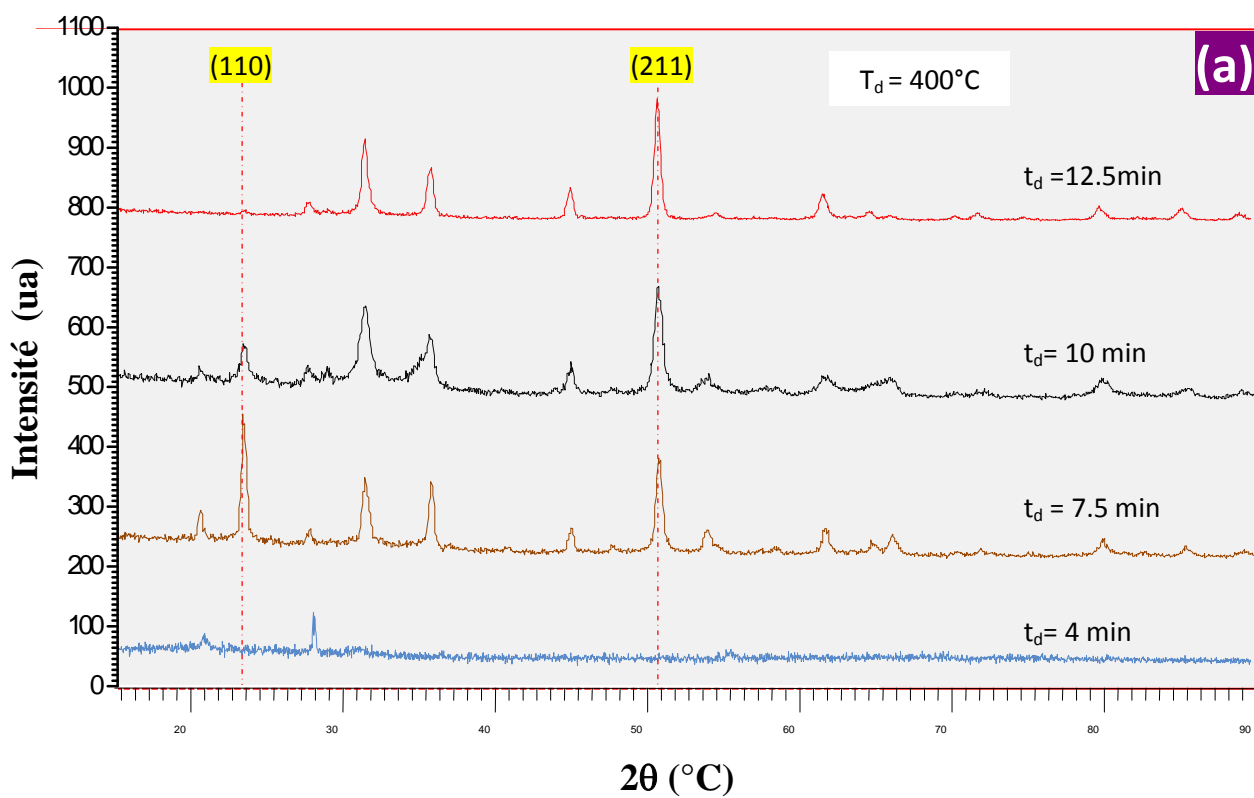


Figure 5.1 : Spectre XRD normalisé de couches minces d'oxyde d'étain non dopés en fonction du temps(a) et de la température (b) de déposition.

### 5.2.1.2 Dépôts de l'oxyde d'étain non dopé

Le spectre de diffraction des RX de l'oxyde d'étain non dopé déposé à un temps et une température de déposition optimales (10 min et 400°C) est représenté en figure 5.2. L'indexation des pics du spectre DRX montre l'existence des pics représentant la phase de dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub> (tableau 5.1).

L'orientation préférentielle obtenue selon (110) coïncide avec la phase de l'oxyde d'étain représentée en fichier de référence (tableau 5.1). Plusieurs paramètres expérimentaux affectent l'orientation préférentielle des dépôts de l'oxyde d'étain [21, 88, 94,96, 99-100, 142, 257-258]. Le type du précurseur initial et sa concentration, la nature du substrat, la pression de l'oxygène, la concentration de dopage et la température de déposition regroupent les paramètres affectant l'orientation préférentielle.

L'utilisation de l'acide HCl dans le précurseur initial modifie l'orientation préférentielle de la croissance cristalline. La préparation de la solution contenant l'étain (SnCl<sub>2</sub>) modifie l'orientation préférentielle de (110) sans HCl vers (200) avec l'utilisation de HCl. La réaction chimique du dichlorure d'étain avec l'acide HCl donne naissance à la molécule HSnCl<sub>3</sub> qui est très réactive pour former la phase SnO<sub>2</sub>(200) [30]. Ce paramètre contribue essentiellement à la croissance de couches minces selon (110) et (200) [42]. De plus, le type du substrat utilisé en déposition de couches minces a un effet similaire sur l'orientation préférentielle signalé par plusieurs références [259]. Remarquons que l'utilisation d'un substrat en verre contribue à l'apparition de l'orientation (110). L'un des paramètres qui a plus d'influence sur l'orientation préférentielle est la pression de l'oxygène utilisée. La quantité de l'oxygène introduite dans la réaction chimique fait apparaître les phases SnO et SnO<sub>2</sub>, dont la première favorise une croissance cristalline selon (002) et la deuxième selon (200) ou (110) [258]. De même, la variation de la température de déposition joue un rôle très important au changement de la texture. Ce changement du plan préférentiel (110) au (211) est clairement remarqué lorsqu'on augmente la température de déposition de 300 à 425°C [88]. L'apparition de l'orientation préférentielle (211) est généralement liée à l'augmentation de la température de déposition du fait que l'énergie d'activation dépend de la température de fixation des molécules de l'oxyde d'étain.

Notons que le changement de l'orientation préférentielle affecte la morphologie de la surface (la taille, la forme et les joints des grains). En bibliographie, la forme des grains est étroitement liée à l'orientation préférentielle tel que le changement de la forme des grains du rectangulaire au cubique pour une texture qui change de (200) à (301) [30].

L'analyse du spectre de diffraction des RX montre que l'oxyde d'étain non dopé se cristallise dans une structure de cassitérite (rutile) qui possède une symétrie d'espace  $P_{42/mnm}$ . Par conséquent, nous obtenons une maille élémentaire de réseau quadratique (tétragonale) de paramètres de maille ( $a=b=4,738 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,185 \text{ \AA}$  et  $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ ). La comparaison des paramètres de maille, montre que les couches minces déposées se cristallisent dans la même structure cristalline et présente des valeurs de  $a$  et  $c$  proches de celles obtenues par d'autres travaux expérimentaux et théoriques (tableau 5.2).

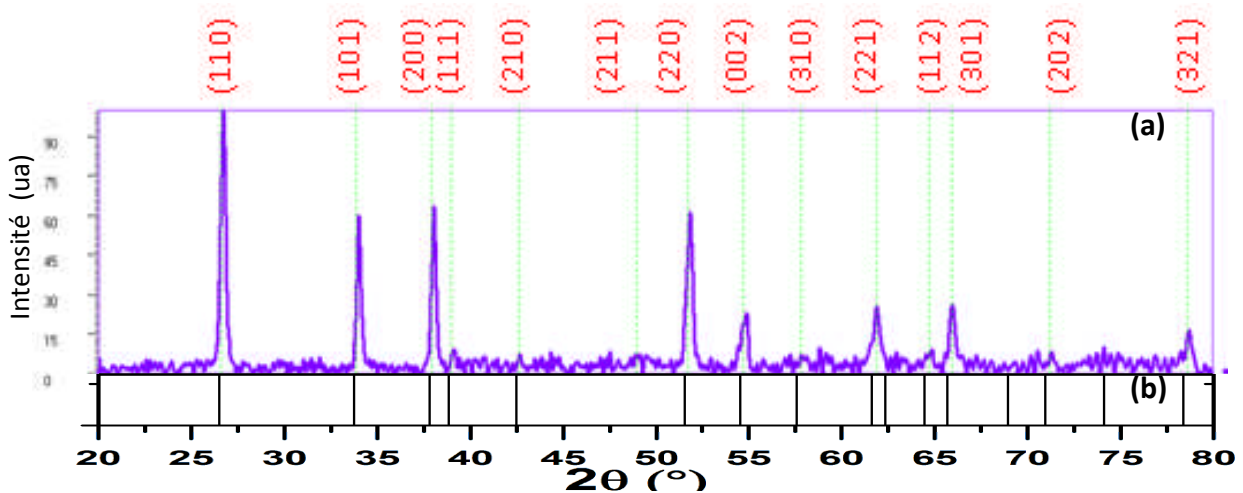


Figure. 5.2 : (a) Spectre de diffraction des RX normalisé de l'oxyde d'étain en couches minces non dopé déposé à  $t=10\text{min}$ ,  $T=400^\circ\text{C}$  et  $r_{\text{O}_2}=5\text{ml/min}$ . (b)

SnO<sub>2</sub>\_JCPDS, Card no. 41-1445.1989

Tableau 5.1 : Indexation des rais caractéristiques de la figure 5.2.

2 $\theta$ (°)	Intensité (u.a)		Plan (hkl)
	[Nos résultats]	[32, 135]	
<b>26.487</b>	1000	999	(110)
<b>33.740</b>	810	757	(101)
<b>37.808</b>	240	207	(200)
<b>38.823</b>	50	33	(111)
<b>42.474</b>	20	12	(210)
<b>51.564</b>	630	515	(211)
<b>54.539</b>	170	116	(220)
<b>57.574</b>	80	58	(002)
<b>61.629</b>	130	104	(310)
<b>62.342</b>	170	1	(221)
<b>64.454</b>	150	106	(112)
<b>65.688</b>	70	127	(301)
<b>68.947</b>	110	1	(311)
<b>70.957</b>	1000	51	(202)
<b>74.110</b>	810	2	(212)
<b>78.359</b>	240	73	(321)

Tableau 5.2 : Valeurs comparatives des paramètres de maille (a et c) de l'oxyde d'étain en couches minces avec d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

Méthode d'élaboration ou de calcul	Paramètres de maille (Å)	
	a	c
DFT (B3LYP) [145]	4.718	3.187
Hartree Fock [159]	4.689	3.154
PW pseudo-potential [148]	4.725	3.180
LCAO [147]	4.832	3.266
PWPP [147]	4.730	3.212
Spray pyrolysis [30]	4.780	3.150
Spray pyrolysis [171]	4.760	3.160
Soft chemical method [9]	4.740	3.189
Hydrothermal method [260]	4.737	3.178
Oxydation pyrolysis [140]	4.720	3.160
Pulsed laser [96]	4.750	3.193
<b>APCVD [Nos résultats]</b>	<b>4,721</b>	<b>3,235</b>

La maille élémentaire conventionnelle pour un dépôt de l'oxyde d'étain non dopé obtenue par diffraction des RX est représentée en figure (5.3). Elle contient six atomes, deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain ( $r_{\text{Sn}^{+4}} = 0,71\text{\AA}$ ) est le centre d'un octaèdre régulier formé par six atomes d'oxygène ( $r_{\text{O}^{2-}} = 1,40\text{\AA}$ ), tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle équilatéral. Les positions des atomes de l'oxygène sont données par :  $(u, u, 0)$ ,  $(1-u, 1-u, 0)$ ,  $(\frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}+u, \frac{1}{2})$  tandis que l'étain occupe les positions  $(0, 0, 0)$  et  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  tel que  $u=0.3$ .

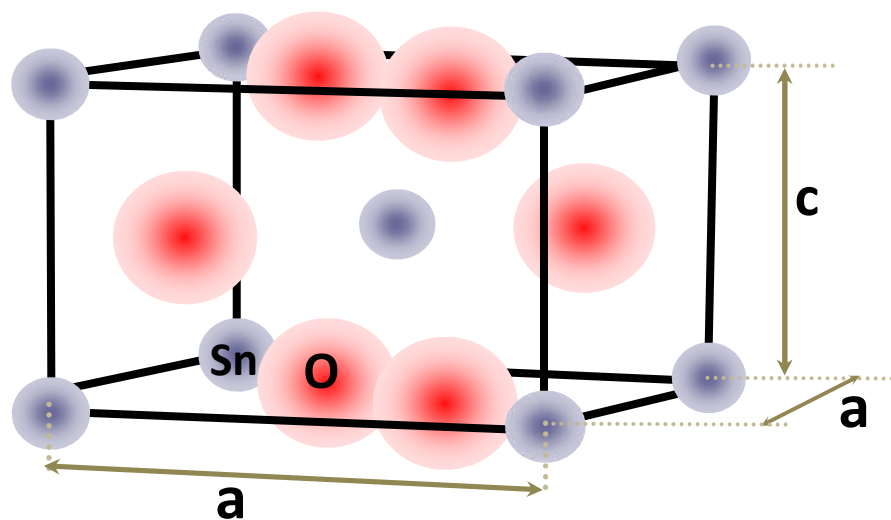


Figure 5.3 : Maille élémentaire de dépôt de l'oxyde d'étain en couches minces obtenue par la technique APCVD.

### 5.2.1.3 Dépôts de l'oxyde d'étain en couches minces dopé à l'antimoine

L'influence du dopage par l'antimoine sur les propriétés structurales est étudiée pour un rapport de concentration massique entre 0 et 6%. Cette variation de la concentration de dopage est justifiée par plusieurs essais réalisés auparavant et suivant les références de la bibliographie de l'oxyde d'étain [20, 21, 94, 96]. Le tracé des spectres de diffraction des RX en fonction du rapport de la concentration massique est représenté en figure 5.4. L'analyse des spectres DRX montre que pour les rapports massiques de 1 à 6%, les dépôts en couches minces sont polycristallins.

L'effet du rapport de la concentration massique  $x=\text{Sb}/\text{Sn}$  sur l'orientation préférentielle est étudié selon l'évolution de l'intensité des pics en fonction de  $x$  (tableau 5.3). Les couches minces de l'oxyde d'étain dopé à 3 et à 4% possèdent une orientation préférentielle parallèle à  $\langle 200 \rangle$ , tandis que les couches minces dopées à 1, 2, 5 et 6% préfèrent l'orientation (110) (tableau 5.3). A titre de comparaison, E. Elangovan a remarqué un changement de l'orientation préférentielle de (211) vers (301) sous l'effet de dopage [94]. Aussi, Y. Wang a signalé un changement de (110) vers (200) avec l'augmentation de la concentration de dopage [142]. Enfin, Elangovan a montré dans une autre référence que l'orientation préférentielle change de (110) vers (301) sous l'effet de dopage. [171].

L'orientation préférentielle peut être un paramètre très important qui peut expliquer le changement de la morphologie de la surface de l'oxyde d'étain et par conséquent l'évolution de la résistivité en surface et la transmission optique [17, 21, 87, 94, 99, 106, 198].

L'oxyde d'étain dopé à l'antimoine obtenu en couches minces se cristallise dans une structure de réseau tétragonale (cassitérite) de groupe de symétrie  $P_{42/mnm}$  avec la présence des phases de caractère résistif telles que  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  et  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$ . Cette dernière phase est obtenue uniquement dans notre travail [261]. Nous remarquons que l'intensité du pic de la phase  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$  est devenue importante pour un rapport de concentration massique de 6%. L'apparition de cette phase, peut être expliquée par la saturation des sites occupés par l'antimoine et par substitution de l'étain. En effet, les atomes de l'antimoine occupent les sites interstitiels et forment d'autres phases telles que  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  et  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$ . L'existence de la phase  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$  peut nous expliquer l'évolution de la résistivité en surface lorsqu'on augmente le rapport de concentration massique de 3 à 6%.



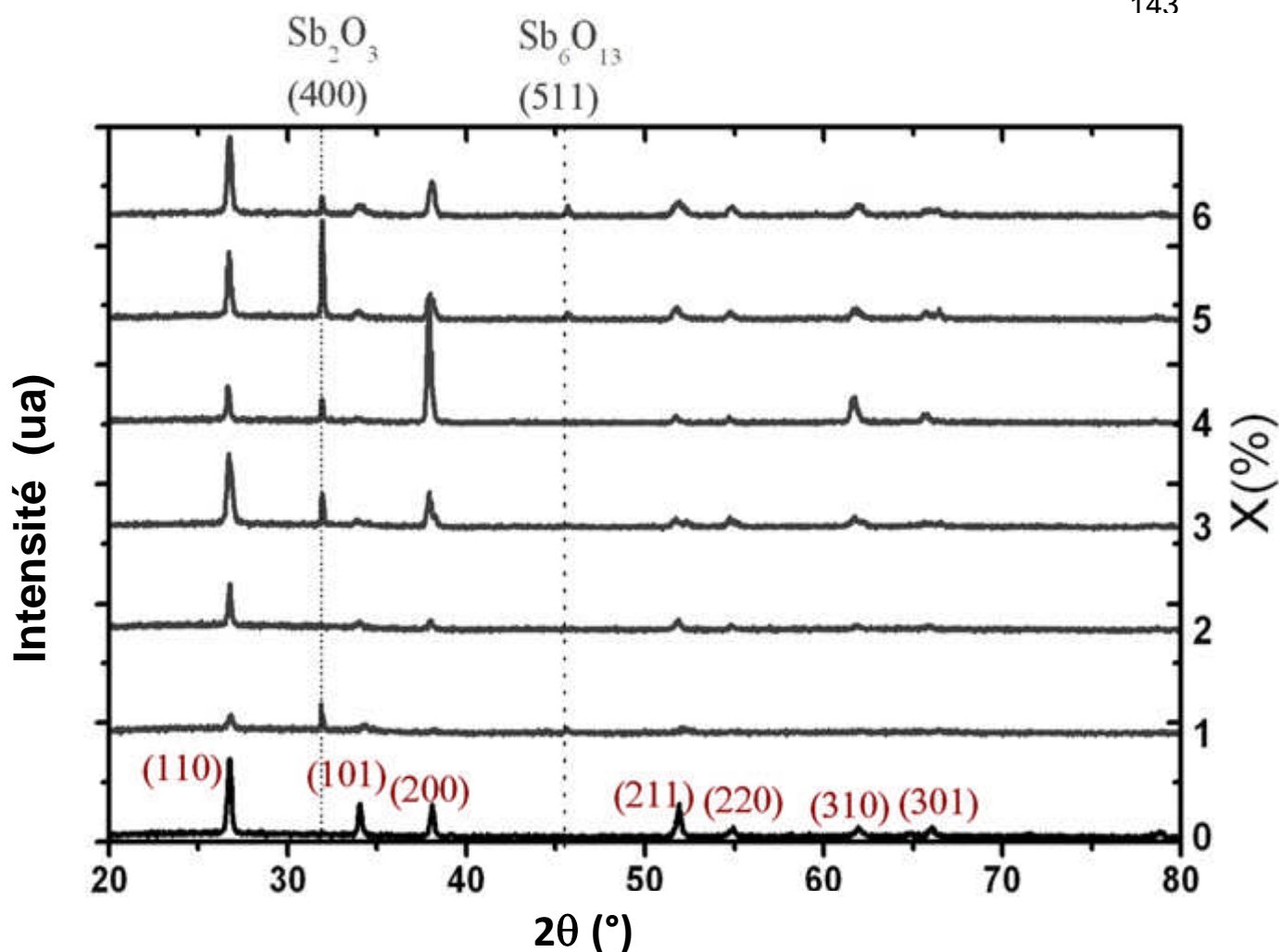


Figure 5.4: Spectres de diffraction des RX normalisés de l'oxyde d'étain en couches minces dopé à l'antimoine de 0 à 6% et déposé à  $t_d = 10$  min,  $T_d = 400^\circ\text{C}$  et  $r = 5\text{ml/min}$   $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (JCPDS Card no. 43-1071),  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$  (JCPDS Card no. 33-0111).

Tableau. 5.3 : Intensité des orientations préférentielles en fonction du rapport de concentration massique Sb/Sn.

Rapport de concentration massique $x = \text{Sb/Sn}(\%)$	Rapport d'intensité de l'orientation (101) par rapport à (110)	Rapport d'intensité des orientations (200) par rapport à (110)
0	46,94	48,98
1	46,36	37,27
2	20,76	33,05
3	12,19	45,82
4	14,36	159,67
5	15,89	44,93
6	17,63	58,38

Les paramètres de maille (a, c) obtenus à partir des spectres de diffraction des rayons X en fonction du rapport de la concentration massique sont reportées dans le tableau 5.4. Nous remarquons que les paramètres de maille ne changent que légèrement avec l'augmentation de  $x=\text{Sb}/\text{Sn}(\%)$ , du fait que les atomes d'antimoine prennent par substitution les sites de l'étain ainsi que les rayons atomiques de l'étain et l'antimoine sont très proches. Les valeurs des paramètres de maille a et c moyennes sont proches de celui du massif ( $a=4,7382\text{\AA}$  et  $c=3,2058\text{\AA}$ ) [135]. Un comportement similaire des paramètres de maille est signalé par d'autres auteurs [42, 159, 140].

Tableau. 5.4 : variation en fonction de la concentration de dopage des paramètres de maille.

Rapport de la concentration massique $x=\text{Sb}/\text{Sn} (\%)$	Paramètres de maille( $\text{\AA}$ )	
	a	c
0	4,7126	3,2060
1	4,7370	3,1238
2	4,7123	3,2296
3	4,7212	3,2349
4	4,7276	3,2156
5	4,7198	3,2292
6	4,7199	3,2012

Pour les rapports de la concentration massique  $x > 3\%$ , l'incorporation de l'antimoine devient par insertion en plus de la substitution. De plus, nous constatons que l'apparition des phases de l'antimoine ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$  et  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$ ) est dû au changement de type d'incorporation de l'antimoine.

L'étude quantitative de la structure cristalline en fonction du dopage est effectuée par l'analyse EDS accompagnant l'analyse microscopique (MEB) (figure 5.5). L'analyse EDS montre que le pic du Sb devient plus intense lorsqu'on augmente la concentration de dopage de 0 à 6%. Une comparaison de la concentration de dopage avant et après la déposition de couches minces montre que la concentration avant déposition (dans le précurseur initial de 0 à 6%) se diffère à celle obtenue par EDS (dans la couche mince de 0 à 45%) (Tableau. 5.5).

A titre d'exemple nous avons mis une concentration de 3% en solution correspondante à une concentration de 26% obtenue dans la couche mince. Cette évolution peut être expliquée par l'énergie de formation de l'antimoine qui est supérieure à celle de formation de l'étain. De même, L'énergie d'activation thermique est aussi un paramètre très important qui favorise la formation des phases en antimoine plus que les phases en étain.

Peu de travaux dans la littérature, qui ont discuté le lien entre la concentration de dopage dans la solution et celle dans la couche mince, en raison de tenir compte sauf la concentration en solution. Tandis que, les études théoriques utilisent la concentration de dopage dans la structure déjà optimisée de l'oxyde d'étain [123].

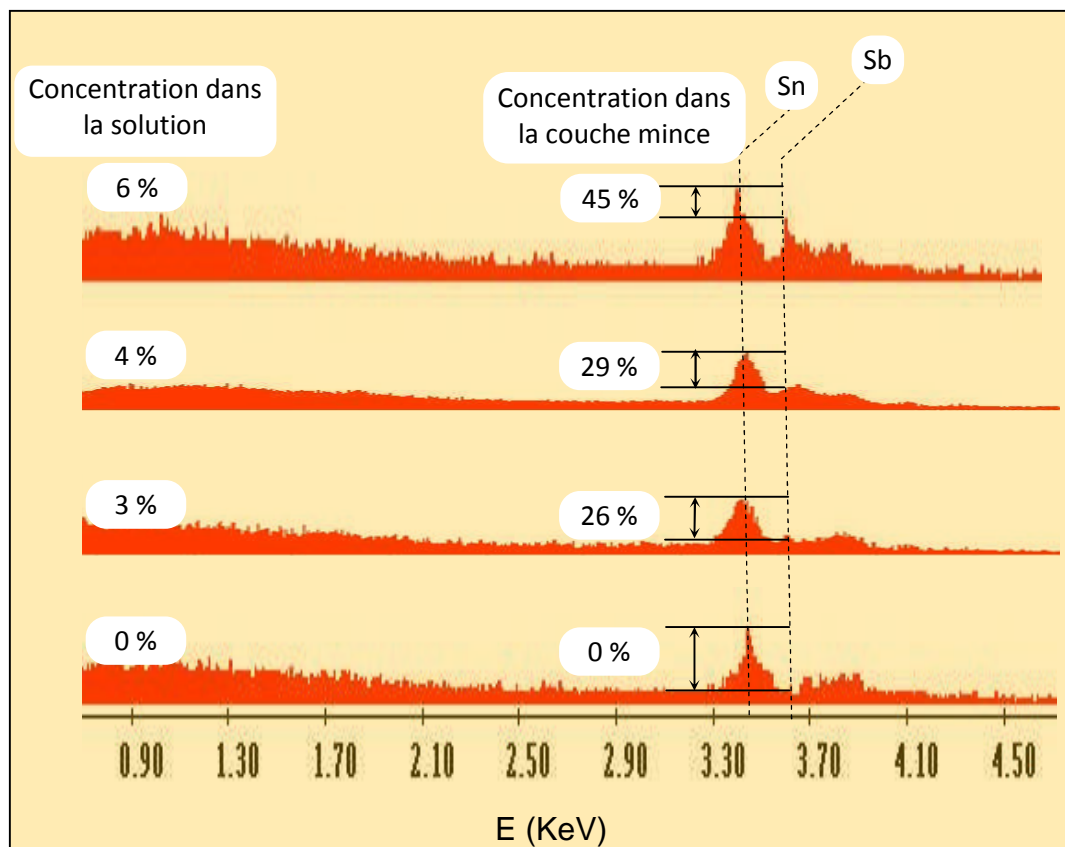


Figure 5.5 : Spectres EDS normalisés de l'oxyde d'étain dopé à l'antimoine en couches minces.

Les spectres EDS montrent que l'oxyde d'étain en couches minces contient des impuretés involontaires de très faibles concentrations et de l'origine du substrat en verre telles que le Si, Na, C, O (tableau 5.5). Ces dernières sont facilement diffusées du substrat aux couches intérieures de raison qu'elles possèdent de faibles rayons atomiques [51, 95]. Une faible quantité du chlore est également détectée dans les couches minces d'oxyde d'étain. La présence du chlore est provenue de la décomposition du précurseur  $\text{SnCl}_2$  lors de la réaction chimique (Ch. 4, p. 122). L'incorporation non-intentionnelle des éléments provenant du substrat ou bien de la réaction chimique sous l'effet de la haute température dégradent les propriétés électrique et optique. [51, 95].

En raison d'utiliser un seul paramètre qui représente l'effet du dopage, la concentration de dopage sera exprimées par le rapport de la concentration massique en solution source ( $x = [\text{Sb}] / [\text{Sn}] \%$ ).

Tableau. 5.5 : valeurs comparatives du rapport de concentration massique Sb/Sn en solution et en couches minces

Sb/Sn (%) en (solution)	Sn (massique) (%)	Sb (massique) (%)	Différents impuretés (%) (Si, Na, C, O, Cl)	Total (Sb et Sn)	Sn (%)	Sb (%)	(Sb/Sn)% en (couche mince)
0	90.00	0.00	10.00	90.00	100	0	0
1	72.23	11.67	16.10	83.90	86	14	16
2	74.47	12.53	13.00	87.00	86	14	17
3	65.09	16.91	18.00	82.00	79	21	26
4	62.95	18.05	19.00	81.00	78	22	29
5	66.19	20.31	13.50	86.50	77	23	31
6	68.29	30.71	01.00	99.00	69	31	45

### 5.3 Propriétés morphologiques

Le mode et le mécanisme de la croissance cristalline de l'oxyde d'étain en couches minces sont étudiés par microscope électronique à balayage MEB et microscope à force atomique AFM. L'analyse de la surface de couches minces nous permet de remonter à la chronologie des mécanismes de nucléation et de la

croissance cristalline. En effet, il suffit d'observer plusieurs surfaces déposées avec des conditions expérimentales différentes pour décrire le mode et le mécanisme de la croissance cristalline. Pour ce faire, nous avons utilisé un MEB et un AFM de type Philips XL30-ESEM FEG et SEMINA, respectivement.

L'étude quantitative menée sur les images MEB et AFM est effectuée en utilisant les logiciels « T-Scan » et « Nova » respectivement. Comme un paramètre très important dans la croissance cristalline, nous avons calculé l'énergie de formation des couches minces à l'aide des calculs ab-initio et en fonction des conditions expérimentales.

### 5.3.1 Mode et mécanisme de la croissance cristalline

L'analyse MEB est effectuée sur l'oxyde d'étain non dopé en fonction du temps de déposition. La figure 5.6 représente l'évolution en fonction du temps de déposition de la morphologie de la surface de l'oxyde d'étain. Nous avons choisi des dépôts de l'oxyde d'étain non dopé déposés à une température de 400°C et un temps qui varie entre 7.5 et 12.5 min. La surface de l'oxyde d'étain devient plus recouverte lorsqu'on augmente le temps de 7.5 à 10 min. Nous constatons qu'un temps de déposition de 10 min doit être nécessaire pour obtenir des couches minces d'oxyde d'étain dont l'épaisseur est convenable aux applications citées au premier chapitre. La migration des agrégats sur la surface vers un îlot déjà formé est à l'origine de la forme dendritique des îlots. La forme des grains devient plus uniforme avec des octaèdres homogènes. Notons que la forme des grains est fortement liée à l'orientation préférentielle [35].

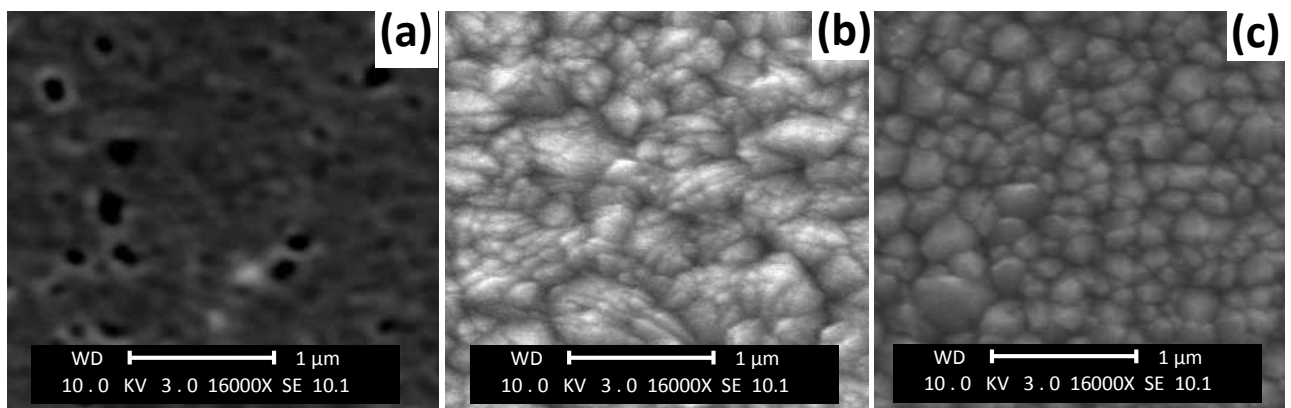


Figure 5.6 : Image MEB de la surface de SnO<sub>2</sub> non dopé déposé à une température de 400°C et un temps de déposition de (a) 7.5min (b) 10min (c)12.5 min

La morphologie de la surface de l'oxyde d'étain obtenue par MEB en fonction de l'agrandissement est présentée par la figure 5.7. Nous remarquons que lorsqu'on augmente la magnification à (160000), la forme et le contour des grains deviennent plus clairs et remarquables. Cette étape est nécessaire pour choisir la magnification adéquate à l'étude morphologique de l'oxyde d'étain non dopé et dopé à l'antimoine.

Dans la technique APCVD, l'oxyde d'étain arrive au niveau du substrat sous forme des molécules, des dimères ou d'autres [206-205, 262]. L'arrangement des molécules s'effectue selon le mode de **Stranski Krastanov (SK)** sous forme d'ilots et de couches fines (figure 5.7). Ce mode de croissance cristalline est représenté par une forte rugosité en surface (Ch. 2, p. 72). Nous remarquons aussi que, les couches minces obtenues avec le mode de croissance **SK** sont généralement non homogènes.

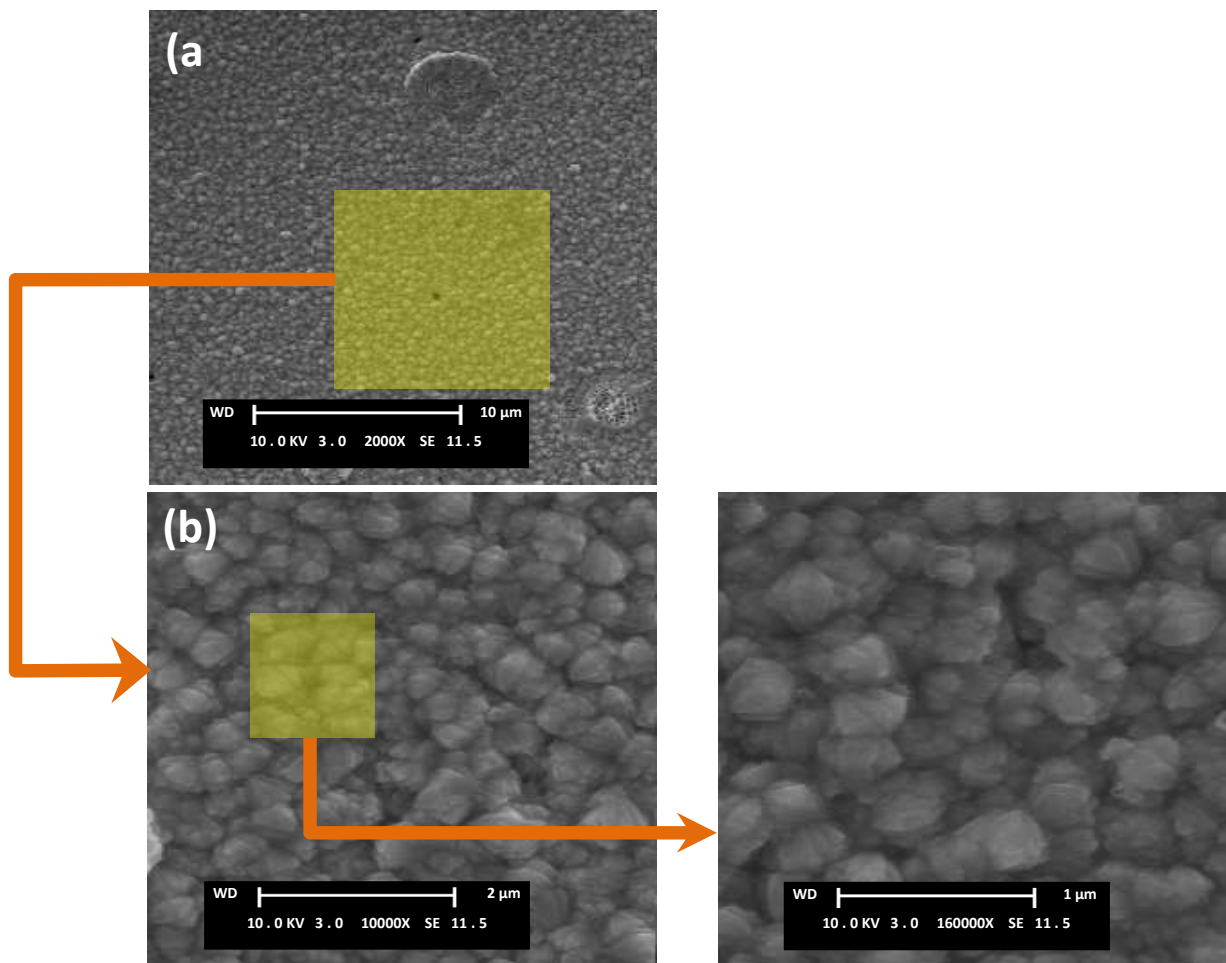


Figure 5.7 : Morphologie en fonction de l'agrandissement de la surface d'un dépôt d'oxyde d'étain non dopé déposées à  $T=425^{\circ}\text{C}$ ,  $t=10\text{min}$  et  $r=5\text{ml/min}$ .

### 5.3.2 Energie de formation de couches minces

L'énergie de formation de couches minces est calculée selon la relation suivante (Ch. 2) :

$$E_F = \frac{1}{2A} \left( E_{SnO_2:Sb} - E_{SnO_2} + E_{Sb} - E_{Sn} + \frac{1}{2} \left( N_{Sn} - \frac{N_O}{2} \right) \left( \mu_{O_2}^0 + K_B T \cdot \ln \left( \frac{P_{O_2}}{P_T} \right) \right) \right)$$

Des calculs numériques SCF (B3LYP) effectués par l'équipe *ab initio* nous a permis de déterminer les énergies  $E_{SnO_2:Sb}$ ,  $E_{SnO_2}$ ,  $E_{Sb}$ ,  $E_{Sn}$ . De plus, les nombres d'atome  $N_{Sn}$  et  $N_O$  sont déterminés par l'analyse EDS effectuée par le MEB et le potentiel chimique  $\mu_{O_2}^0$  est obtenu de la bibliographie des DATAs [164]. L'énergie de formation de l'oxyde d'étain dopé à l'antimoine est calculée à 3% de la concentration massique Sb/Sn qui correspond à la concentration de 26% dans le dépôt (EDS) et qui convient également aux conditions de calcul (26.31%).

La figure 5.8 représente la variation de l'énergie de formation  $E_F$  en fonction de la température de déposition. Nous remarquons que l'énergie de formation diminue en fonction de la température de déposition et les courbes ont une tendance d'être constants à une pression de 11 ml/min.

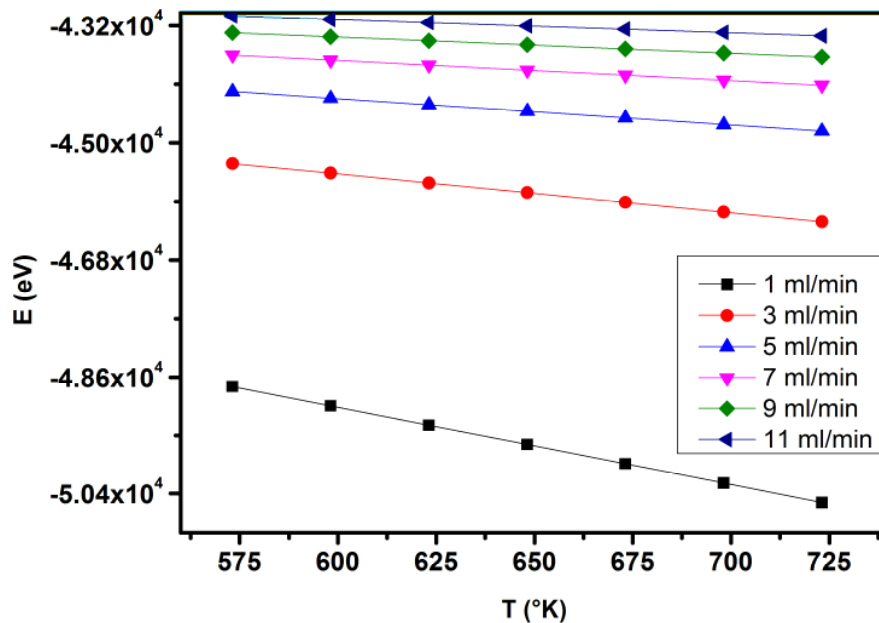


Figure 5.8 : Energie de formation en fonction de la température de déposition.

L'évolution de l'énergie de formation en fonction de la pression présentée dans la figure 5.9 montre que l'énergie de formation croît rapidement avec la pression d'oxygène. De plus, la croissance cristalline favorise une faible quantité d'oxygène

(1 ml/min) et une température élevée (450°C). Une optimisation de l'énergie de formation donne une valeur de  $-4,40.10^4$  eV qui correspond aux conditions expérimentales optimales ( $T=400^\circ\text{C}$ ,  $r=5\text{ml/min}$ ).

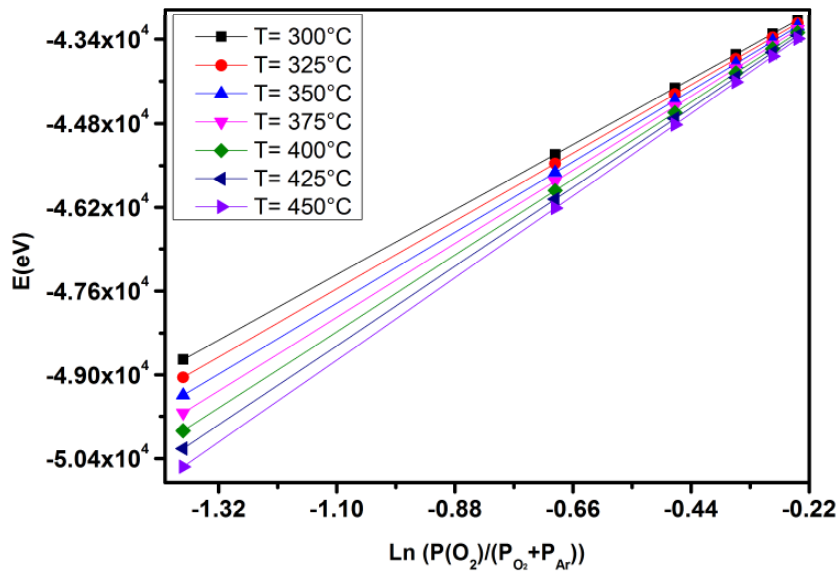


Figure 5.9 : Energie de formation en fonction de la pression d'oxygène.

### 5.3.3 Force d'adhérence de couches minces

Après les tests préliminaires effectués, Nous avons remarqué que les couches minces montrent une bonne adhérence avec le substrat du fait que le contact avec les agents chimique agressifs ne représente aucun changement sur celles-ci.

Parmi les paramètres caractéristiques de la surface de l'oxyde d'étain obtenus par AFM, la force latérale est obtenue en fonction des conditions d'élaboration. Cette propriété mécanique est un moyen pour vérifier l'adhérence de couches minces avec le substrat et un paramètre quantitatif qui représente les forces de frottement entre la pointe du AFM et la surface de couches minces. La force latérale est obtenue sous forme d'une image topographique à 3D en fonction de la géométrie (x,y) de la surface de couches minces. La variation de la force latérale est étudiée selon la concentration de dopage pour les conditions du temps, de la température et du flux d'oxygène optimales.



La figure 5.10 représente une image de la force latérale en fonction du rapport de la concentration massique  $x(\%)$ .

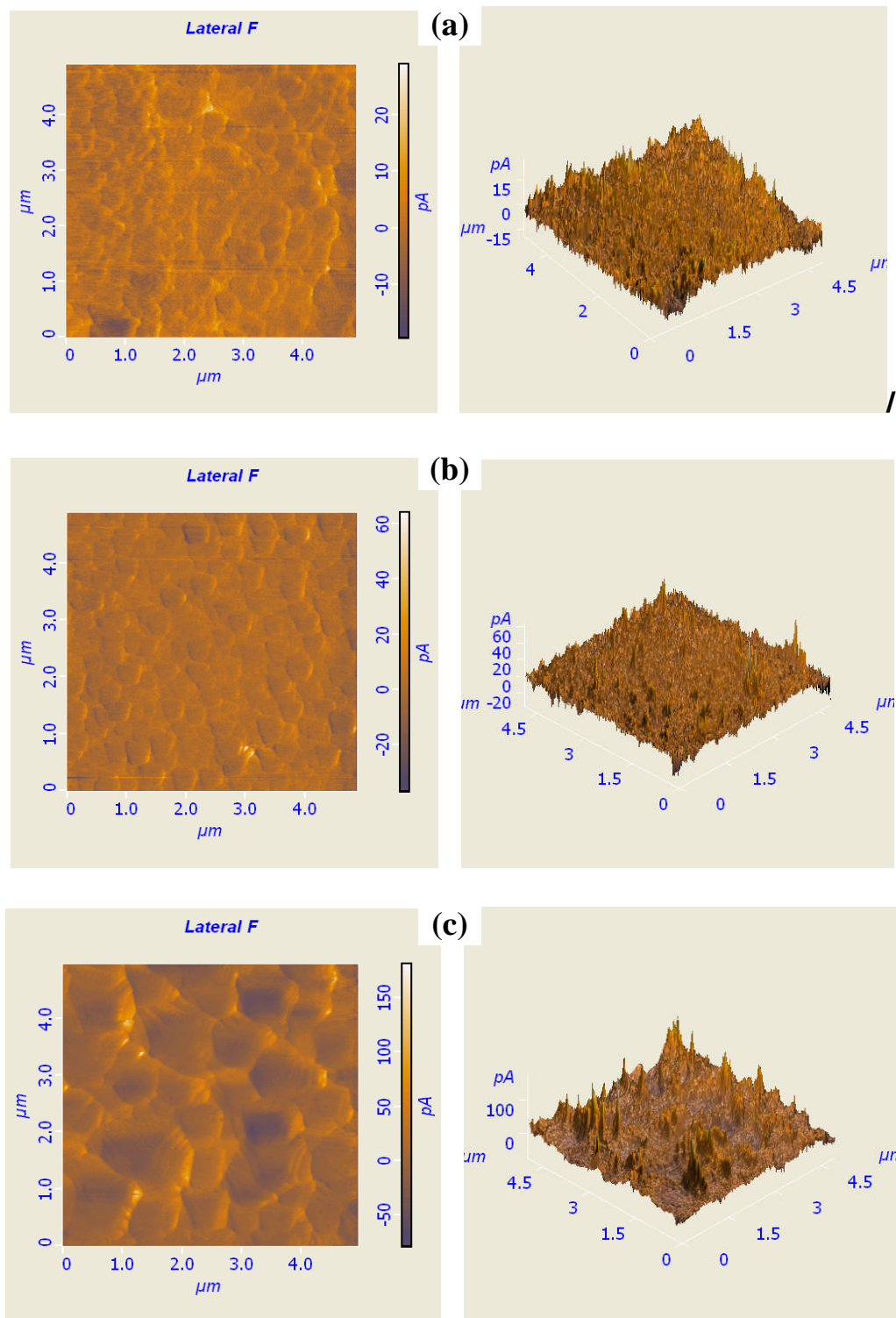


Figure 5.10 : Images AFM de la force latérale de la surface de l'oxyde d'étain en couches minces déposé à 10min, 400°C et dopé à 0% (a), 3% (b) et 6% (c).

Nous remarquons que la force latérale augmente de 20 à 150pA lorsqu'on augmente le rapport de la concentration de dopage de 0 à 6%. Ce caractère confirme la coalescence des grains observée par la microscopie MEB et la forte adhérence avec le substrat remarquée au cours des tests préliminaires chimiques.

#### 5.3.4 Morphologie du dépôt de l'oxyde d'étain non dopé et dopé à l'antimoine

La morphologie de la surface, la rugosité et la taille des grains regroupent les propriétés morphologiques discutées en fonction des conditions expérimentales dans cette partie.

L'image MEB de la figure 5.11 montre que le dépôt de l'oxyde d'étain non dopé en couche mince est polycristallin. Les cristaux sont des polygones avec une forme octaédrique prédominante. Les orientations parallèles aux longueurs des cristaux sont aléatoirement distribuées. Aussi, le tracé de la rugosité en figure 5.11, montre que la surface de l'oxyde d'étain est caractérisée par une forte rugosité. Cette dernière est obtenue à travers une mesure de gradient de couleur de la luminosité des grains dont la valeur moyenne est comprise entre 50 et 130nm [119]

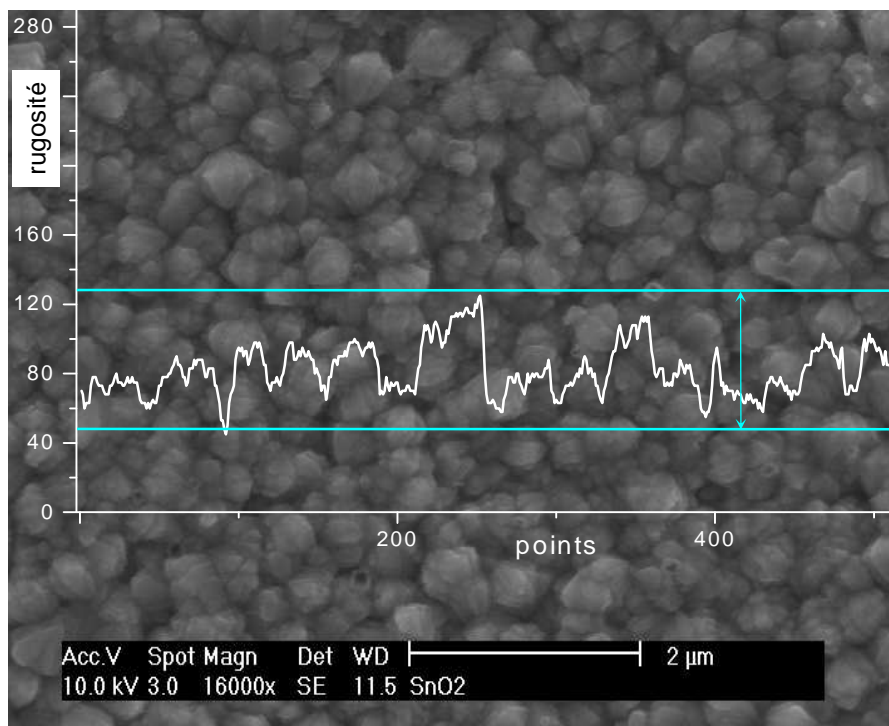


Figure 5.11 : Image MEB de la surface de l'oxyde d'étain non dopé en couches minces déposé à  $T_d = 400$  °C et  $t_d = 10$  min.

L'effet du traitement thermique sur la morphologie de la surface est étudié selon la figure 5.12. Cette dernière montre que les dépôts de l'oxyde d'étain dopé à l'antimoine ayant subi un traitement thermique, possèdent une coalescence des grains vers la forme octaédrique. De plus, nous constatons qu'après un traitement thermique, les dépôts de l'oxyde d'étain possèdent une légère diminution en ce qui concerne la rugosité de la surface. De même, l'étude statistique effectuée par T-scan sur tous les échantillons montre que le nombre des joints de grains diminue après le traitement thermique. Cela peut être expliqué par le fait que le traitement thermique diminue le nombre des joints de grains et augmente la taille des grains (tableau 5.6). La formation des grains de grande taille après le traitement thermique diminue impérativement la rugosité de la surface.

Nous remarquons aussi une nette amélioration de la morphologie des grains en terme de l'homogénéité de la surface, l'uniformité de la forme des grains et de la diminution des joints de grains [17]. Cette diminution peut être l'un des paramètres explicatifs de la décroissance de la résistance carrée en surface de l'oxyde d'étain du fait que les joints de grains jouent un rôle d'une barrière de potentiel. En effet, la barrière du potentiel générée par les joints des grains diminue considérablement la mobilité des électrons en surface. Un modèle théorique a simulé la mobilité comme un condensateur électrique montre que la mobilité et le nombre des joints de grains ont une relation inversement proportionnelle [113].

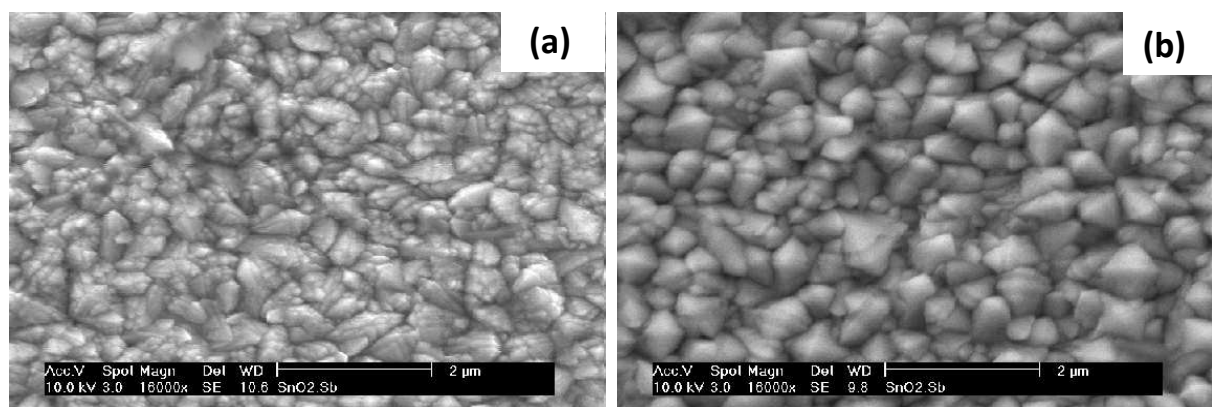


Figure 5.12 : Image MEB de la surface de l'oxyde d'étain en couches minces déposé avec les conditions (10min, 400°C, 5%) avant recuit (a) après recuit (b).

L'analyse microscopique en fonction du rapport de la concentration massique Sb/Sn est discutée selon l'évolution de la nature et la taille des grains

lorsqu'on augmente la concentration de dopage de 0 à 6%. Nous observons sur les images MEB de la figure 5.13, des îlots de forme dendrite qui deviennent plus grands avec l'augmentation de dopage. En plus, Les dendrites sont eux-mêmes formés d'îlots ou d'agrégats de petites tailles [56, 144, 188, 204, 205]. L'incorporation de l'antimoine introduit une coalescence remarquable des grains en surface. Cela diminue le nombre des joints de grains et par conséquent diminue la barrière de potentiel devant les porteurs de charge au niveau de la surface.

Tableau 5.6 : Propriétés microstructurales de l'oxyde d'étain en fonction du rapport de la concentration massique Sb/Sn (%).

		Avant traitement thermique		Après traitement thermique								
Rapport de la concentration massique $x=(Sb/Sn)\%$		0	3	0			1		2	2.5	3	6
Propriétés microstructurales	Taille des grains D (nm)	50-72	38 - 41	40,1	11.6 -47.6	200	11.6 - 47.6	20 – 200	28.7	250 – 400	41.0	23
	Rugosité RMS (nm)	102-160	96-114	87.23	11.6 - 30.5	12-14	11.6 - 60.5	-	-	2.07	78.1	-
	Orientation des grains	Aléatoire	Aléatoire	Aléatoire	-	-	-	Pyramide	-	-	Parallèle	-
Références		[Nos résultats]		[Nos résultats]	[88]	[263]	[88]	[35]	[143]	[103]	[Nos résultats]	[96]

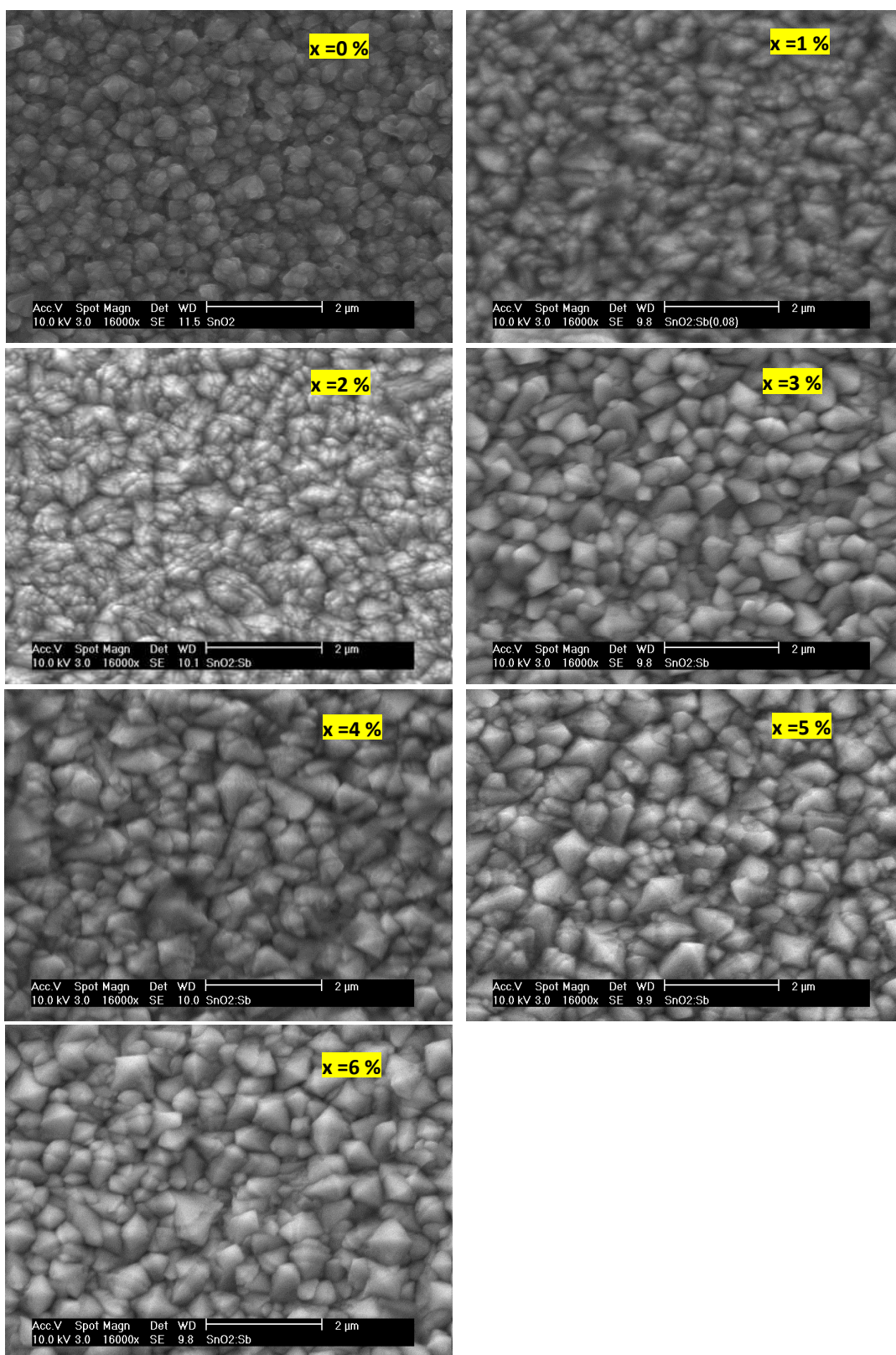


Figure 5.13 : Image MEB de la surface de l'oxyde d'étain en couches minces déposé à 10min, 400°C et dopé à l'antimoine de  $x=0$  à 6%.

Suite à l'étude morphologique de la surface de l'oxyde d'étain à deux dimensions par MEB, nous avons effectué une analyse microscopique à trois

dimensions (3D) par AFM. L'analyse AFM est effectuée sur les dépôts de l'oxyde d'étain non dopé et dopé à l'antimoine et selon les conditions expérimentales à optimiser. Nous représentons en figure 5.14, la surface, le relief et la rugosité d'un dépôt de l'oxyde d'étain obtenu avec un débit d'oxygène, une température et un temps de déposition de 5ml/min, 400°C et 10min respectivement. Nous remarquons que le substrat est totalement recouverte par des ilots de forme dendrite. Selon la figure 5.14.b-c, nous constatons qu'il y a une forte rugosité de l'ordre de 87nm au niveau de la surface. La forte rugosité de couches minces est expliquée par le fait que la technique CVD possède un mode de croissance selon **Stranski Krastanov**. De plus, la fixation des molécules SnO<sub>2</sub> est fortement dépend de la géométrie de la chambre de réaction, la température de déposition et l'énergie de formation.

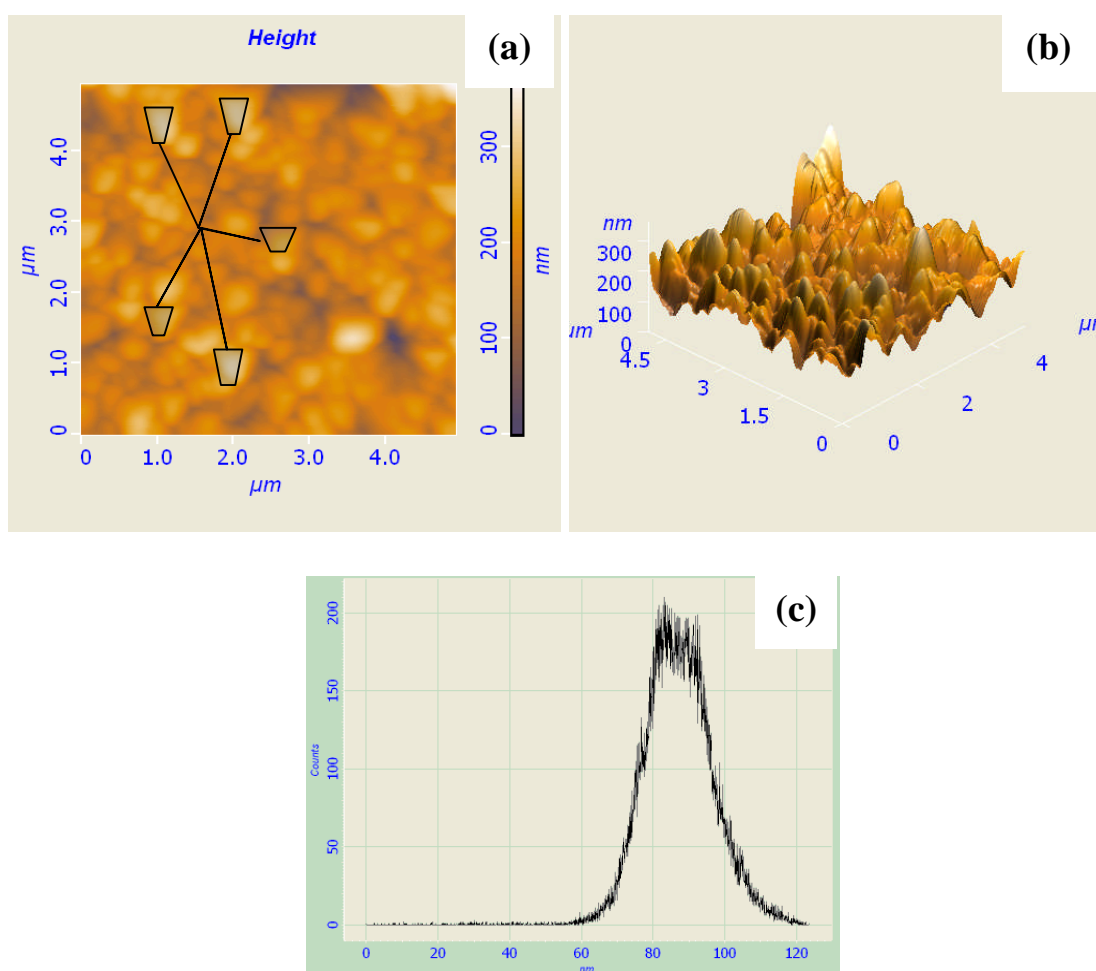


Figure 5.14: Analyse par AFM d'un dépôt de l'oxyde d'étain non dopé déposé à 400°C, 10min et un flux d'oxygène de 5 ml/min (a) Image AFM à 2D et (b) 3D (c) évaluation statistique de la rugosité.

L'évolution de la morphologie et du relief en fonction de la concentration de dopage est représenté en figure 5.15.

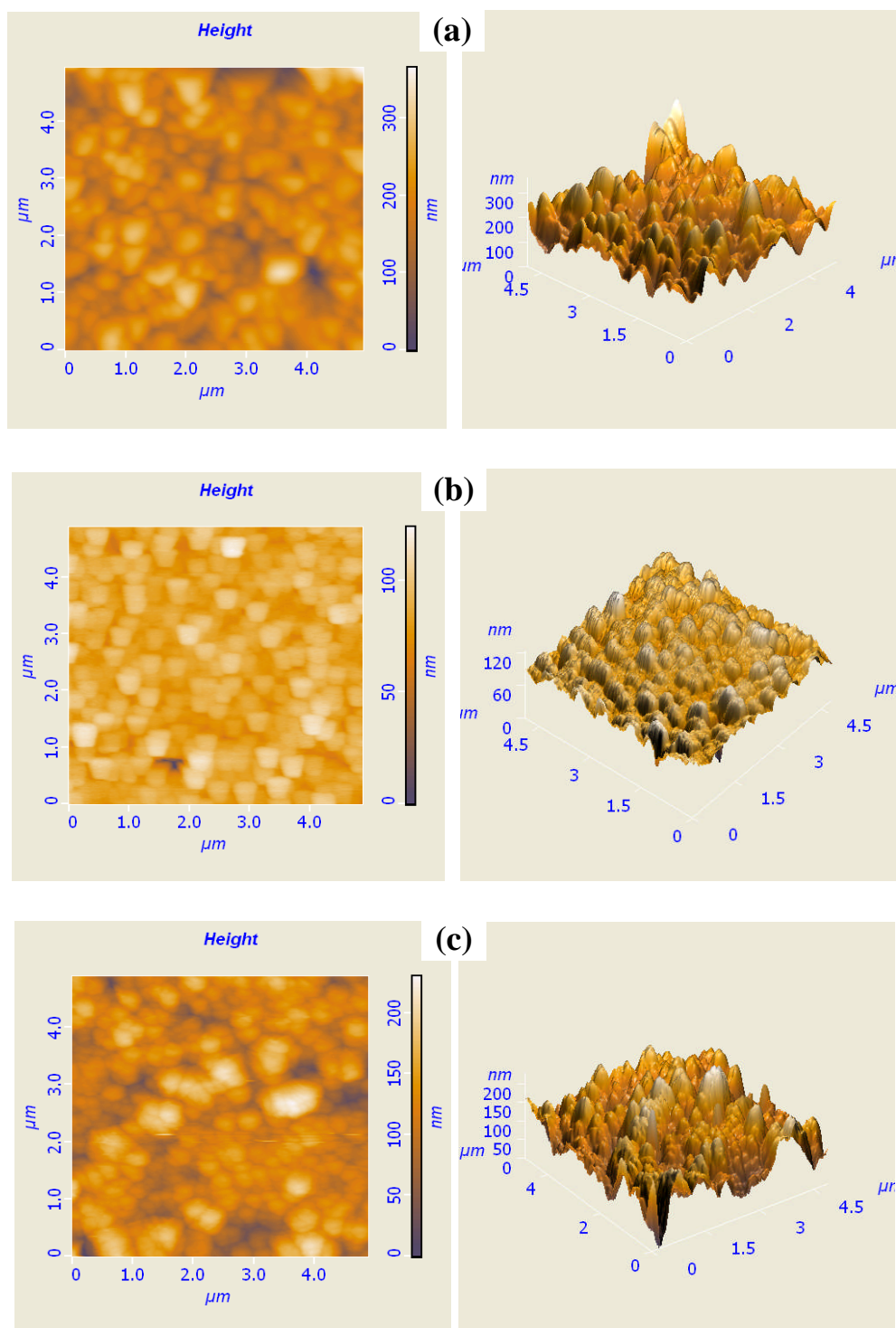


Figure 5.15 : Images AFM de la surface de l'oxyde d'étain en couches minces élaboré à 10min, 400°C et dopé (a) 0%, (b) 3% (c) 6%.



Nous constatons que la forme des dendrites devient plus uniforme lorsqu'on augmente le rapport de la concentration massique de dopage. De plus, nous remarquons que les couches minces de l'oxyde d'étain dopé à 3% d'antimoine possèdent une orientation similaire des dendrites vers la structure octaédrique. Aussi, nous remarquons une coalescence des grains lorsqu'on augmente la concentration de dopage, notamment pour  $x = 6\%$ .

Les valeurs de la rugosité de la surface d'oxyde d'étain en fonction du rapport massique Sb/Sn sont reportées dans le tableau 5.7. Une légère variation de la rugosité en fonction du rapport Sb/Sn est remarquée. Cette variation est due peut être au phénomène de la coalescence des grains lorsqu'on augmente l'incorporation des impurés Sb dans la matrice de l'oxyde d'étain.

Tableau 5.7 : Valeurs de la rugosité de l'oxyde d'étain en surface en fonction du rapport de la concentration massique Sb/Sn (%).

<b>Rapport de la concentration massique Sb/Sn (%)</b>	<b>Rugosité moyenne (nm)</b>
0	87.23
1	85.49
2	81.74
3	78.08
4	74.81
5	69.22
6	66.86

### 5.3.5 Taille des grains

La taille des grains est obtenue par deux techniques d'analyse, XRD et MEB à titre comparatif. Dans notre travail, la taille des grains est très variable. De ce fait, nous sommes ramenés à effectuer un calcul statistique sur les images MEB. Nous remarquons en figure 5.12 qu'il est difficile d'évaluer la taille des grains en se basant sur le contraste des couleurs. Par conséquent, la méthode de Debye Scherrer utilisée au calcul de la taille des grains est la plus précise du fait qu'elle est calculée

à travers les spectres de diffraction des Rx. Nous remarquons une large différence entre les valeurs de la taille des grains calculées par les deux méthodes.

Les valeurs de la taille des grains  $D$  (nm) sont regroupées dans le tableau 5.8. Nous remarquons que la taille de grains change légèrement lorsqu'on augmente le rapport de la concentration massique de dopage. La taille des grains moyenne de 41.0 nm est obtenue pour l'oxyde d'étain avec les conditions du temps et de la température de déposition, le débit d'oxygène et le rapport de la concentration massique mentionnées auparavant. La même valeur a été obtenue par d'autres références [30, 96].

Tableau. 5.8 : Taille des grains en fonction du rapport de concentration massique Sb/Sn (%).

<b>Rapport de la concentration massique <math>x = \text{Sb/Sn}</math> (%)</b>	<b>Taille des grains <math>D</math> (nm)</b>
0	34.6
1	39.8
2	40,1
3	41.0
4	42.7
5	45.6
6	48.3

#### 5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, Nous avons obtenu les propriétés structurale et morphologique en fonction des conditions d'élaboration. Nous avons remarqué que la concentration de dopage, le temps et la température de déposition sont les conditions expérimentales affectants les propriétés structurales et morphologique.

L'analyse de diffraction des Rx nous montre que la concentration de dopage affecte l'orientation préférentielle de la structure de couches minces de l'oxyde d'étain. L'orientation préférentielle de la croissance cristalline de couches minces non

dopé ou faiblement dopé est selon (110), tandis qu'une autre orientation est apparue comme orientation préférentielle telle que (200) pour les échantillons fortement dopés. Cette structure cristalline tétragonale reste inchangeable lorsqu'on varie la concentration de dopage. Aussi, les paramètres de maille ne changent que légèrement en fonction de toutes les conditions d'élaboration. A partir de la caractérisation EDS, Nous avons présenté les profils de la composition chimique et les principales caractéristiques de la microstructure de nos dépôts.

D'après l'étude microscopique effectuée par AFM et MEB, nous avons essayé de donner une description de la morphologie de la surface. Quelques propriétés morphologiques telles que la taille des grains, la force latérale et la rugosité au niveau de la surface sont obtenues et sont variés respectivement dans les intervalles [34.6 - 48.3] nm, [20-150] pA et [87.23-66.86] nm.

## **CHAPITRE 6**

### **CARACTERISATIONS ELECTRIQUE ET OPTIQUE**

#### 6.1 Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous continuons la discussion des résultats obtenus en ce qui concerne les propriétés électrique et optique en fonction des conditions d'élaboration. Aussi, nous essayerons de faire le lien entre l'aspect structural et microstructural de l'oxyde d'étain avec l'évolution des propriétés électrique et optique en fonction des paramètres expérimentaux.

Une première partie sera consacrée aux propriétés électriques dont la variation de la résistance carrée sera discutée en fonction des conditions expérimentales telles que la température et le temps de déposition, la concentration de dopage et le débit d'oxygène. La résistance carrée est aussi affectée par la température de l'environnement, notamment dans la gamme des températures utilisées au fonctionnement des détecteurs de gaz. Dans ce contexte, la résistance carrée sera étudiée en fonction de la température de mesure. De plus, l'énergie d'activation des porteurs de charges représente un argument très important pour valoriser la qualité de détection. Parmi les paramètres qui changent le comportement électrique de l'oxyde d'étain, le traitement thermique joue un rôle très important dans l'homogénéité de la surface. Ce comportement électrique sera étudié à travers les courbes d'isorésistance.

L'étude de propriétés optiques représentées par les spectres de l'absorbance et de la transmission est discutée selon les mêmes conditions expérimentales citées en haut. Aussi l'évolution de l'énergie de gap en fonction des

paramètres expérimentaux est prononcée dans la seconde partie. Comme application dans le domaine photovoltaïque, la figure de mérite est obtenue pour les meilleures propriétés électrique et optique.

## 6.2 Résistance carrée en surface

### 6.2.1 Résistance carrée en fonction des conditions d'élaboration

L'effet des conditions expérimentales sur les propriétés électriques des couches minces d'oxyde d'étain non dopées est étudié à travers des mesures de la résistance carrée en surface.

Comme conditions expérimentales, nous avons considéré l'effet du temps, de la température de déposition, du rapport de la concentration massique Sb/Sn et de la pression d'oxygène.

#### a/ Effet du temps et de la température de déposition

La variation de la résistance carrée en fonction du temps et de la température de déposition est représentée en figure 6.1. Nous observons que la résistance en surface dépend à la fois de la température et du temps de déposition. En effet, la résistance en surface décroît rapidement quand la température de déposition augmente de 300 à 350°C. Des valeurs limites de 1782 et 114  $\Omega/\square$  sont mesurées respectivement à 300°C et à 350°C. Lorsque la température de déposition croît de 350°C jusqu'à 450°C, la résistance en surface se stabilise à la valeur minimale de 31.72  $\Omega/\square$  et devient indépendante de la température et du temps de déposition. La décroissance de la résistance carrée en fonction de la température de déposition est liée à l'état stœchiométrique de la molécule  $\text{SnO}_{2-\gamma}$ . En effet, nous remarquons qu'aux faibles températures, la présence de la phase SnO est très importante par rapport au  $\text{SnO}_2$  selon l'analyse EDS signalée par plusieurs références [32]. Cependant, la phase du monoxyde de l'étain n'apparue pas dans les spectres de DRX, du fait que les pics des deux phases sont proches en fonction de l'angle de diffraction. Autour de 400°C, la présence de la phase  $\text{SnO}_2$  est devenue prédominante par rapport à la phase SnO. Nous constatons aussi qu'un temps de

déposition inférieur à 7.5 min a un effet similaire à celui de la température de déposition.

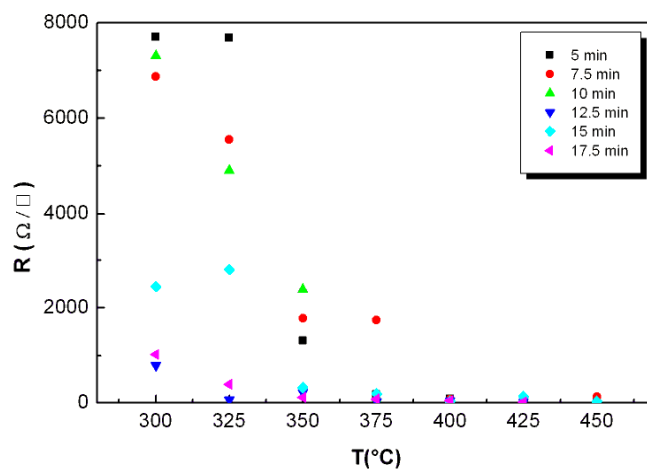


Figure 6.1: Variation de la résistance carrée en fonction de la température et du temps de déposition.

La figure 6.2 montre l'effet du traitement thermique sur le comportement électrique des échantillons. Contrairement aux mesures faites avant traitement thermique, nous avons remarqué que les valeurs des résistances en surface mesurées dans des endroits différents du même échantillon sont égales dans la gamme des erreurs expérimentales permises, ce qui confirme l'homogénéité observée par microscopie (Fig. V.12, p. 153).

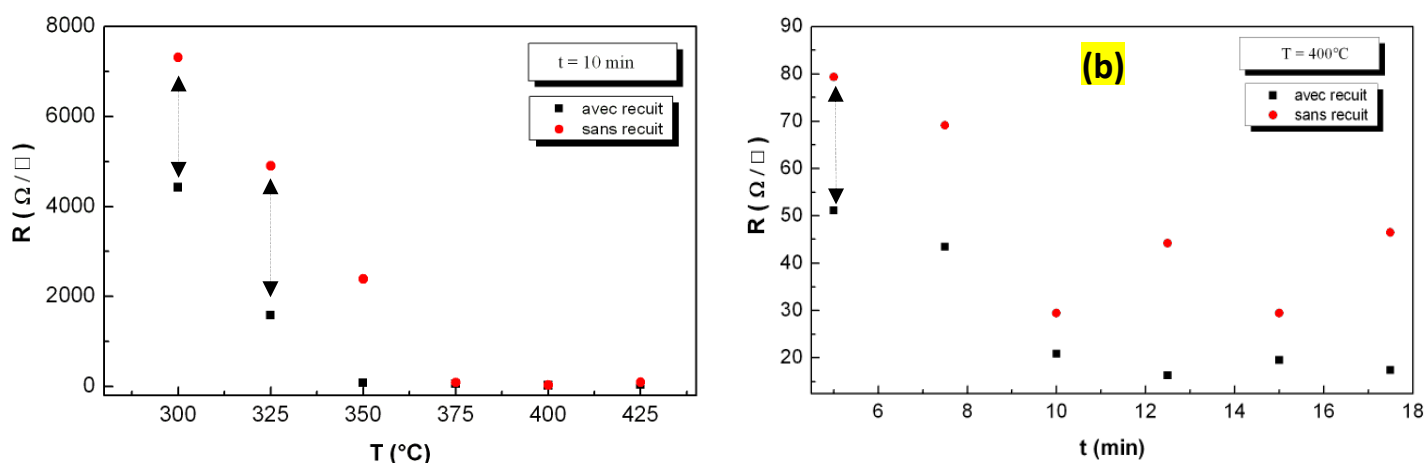


Figure 6.2: Influence du traitement thermique sur la résistance carrée (a) en fonction de la température et (b) en fonction du temps de déposition.

D'autre part, la décroissance de la résistance en fonction du temps et de la température de déposition est moins prononcée et l'allure des courbes étant plus uniforme.

La variation de la résistance en surface des couches minces déposées sur des substrats en quartz diffère de celui décrit précédemment. La résistance croît dans ce cas là avec l'augmentation de la température de déposition (Figure 6.3). Le même comportement de la résistance carré en fonction de la température de déposition a été signalé dans d'autres références [60, 96, 152]. Cette variation peut provenir d'une variation du nombre  $\gamma$  d'atomes d'oxygène de la molécule  $\text{SnO}_{2-\gamma}$ . le nombre  $\gamma$  de la formule chimique de l'oxyde d'étain est contrôlé par plusieurs paramètres tels que la quantité de l'oxygène utilisée et l'énergie d'activation en premier lieu et la température et le temps de déposition en deuxième lieu [20-21, 40, 60, 132]..

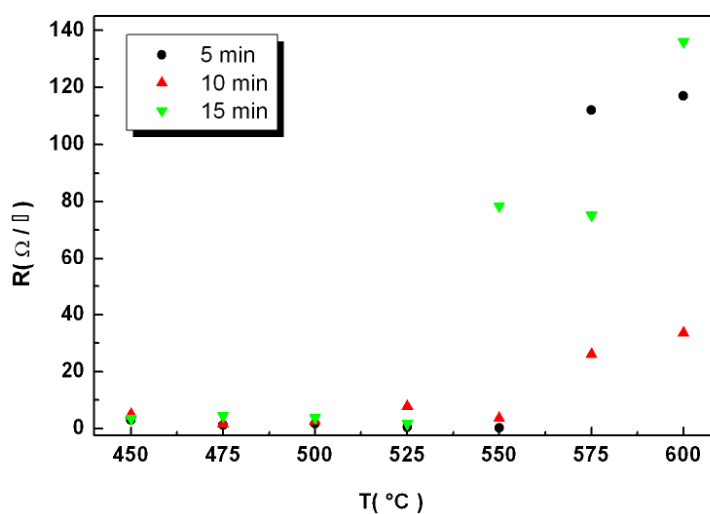


Figure 6.3: Variation de la résistance carrée en surface de l'oxyde d'étain déposé sur des substrats en quartz en fonction de la température de déposition

#### b/ Effet du rapport de la concentration massique $x$ (Sb/Sn)

La variation de la résistance électrique en fonction du rapport de la concentration massique  $x=\text{Sb}/\text{Sn}$  de l'oxyde d'étain est représentée en figure (6.4). L'effet de dopage est effectué sur les dépôts de l'oxyde d'étain déposé à 400°C et 10min et subis un traitement thermique. Le choix de ces conditions expérimentales

est proposé en tant compte la valeur minimale de la résistance en surface. Cette valeur minimale reflète l'intérêt photovoltaïque et la détection des gaz.

Nous remarquons que l'allure de la résistance carrée en fonction de la concentration massique est de la forme d'une parabole. La résistance carrée décroît dans la première région (I) de la parabole jusqu'à atteindre la valeur minimale (optimale) puis croît dans la deuxième région II (figure. 6.4). Le minimum de la parabole coïncide avec une concentration de 3%. L'évolution de la résistance carrée en fonction du rapport de la concentration massique, est liée au changement de la structure et la microstructure de l'oxyde d'étain.

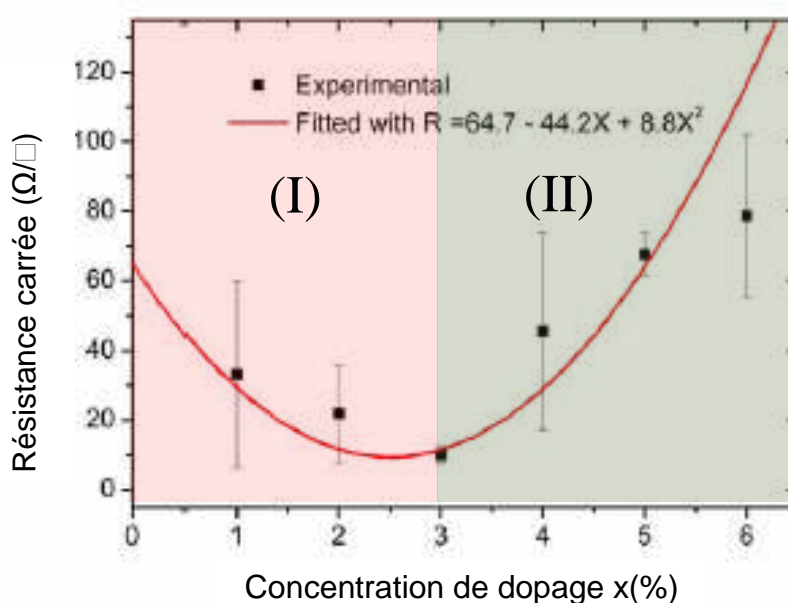
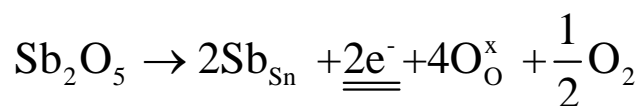


Figure. 6.4 : Variation de la résistance carrée en fonction de la concentration de dopage  $x$ (%) de couches minces d'oxyde d'étain dopé à l'antimoine [261]

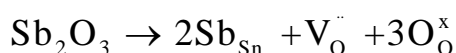
La première région est limitée à la diminution de la résistance carrée de  $57.0$  à  $10.0 \Omega/\square$ , lorsque le rapport de la concentration de dopage croît de  $0$  à  $3\%$ . Ceci est lié en premier lieu à la présence de la phase  $Sb_2O_5$  dont les atomes de Sb sont placés par substitution de Sn du fait que le rayon ionique du  $Sb^{+5}$  est inférieur à celui du  $Sn^{+4}$ . La substitution des atomes de l'étain par les atomes de l'antimoine est représentée par la réaction chimique de charges suivante :





La réaction précédente montre que chaque molécule de  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  contribue avec deux électrons libres qui vont participer à l'augmentation de la conductivité en surface. La phase  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  obtenue pour les faibles concentrations de dopage de 0 à 3% est localisée plus en volume de couches minces selon les études théoriques [42, 96, 142, 264]. Notons, que l'apparition de la phase  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  reste difficile à détecter par la diffraction des RX du fait que l'antimoine prend par substitution les sites de l'étain et les rayons ioniques des deux sont proches selon plusieurs auteurs [97].

La deuxième région de la courbe montre que la valeur de la résistance en surface augmente de  $10.0 \Omega/\square$  (valeur optimale) à une valeur supérieure à celle obtenue pour l'oxyde d'étain non dopé et autour de  $300 \Omega/\square$ . Cette variation de la résistance carrée obtenue lorsqu'on varie le rapport de la concentration massique de 3 à 6% est peut être dû à l'existence de la phase  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Plusieurs travaux publiés ont signalé le même comportement [30, 94, 99, 100]. De plus, la réduction progressive de la phase  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  dans le domaine fort dopé donne naissance à la phase  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Les atomes de Sb prennent toujours par substitution les positions de Sn et en réduction de la phase  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  mais cette fois-ci selon la réaction chimique de charges suivante :



La phase  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  est obtenue pour une variation du rapport de concentration massique de 3 à 6%. Selon la littérature de l'oxyde d'étain dopé à l'antimoine, la phase  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  est obtenue en surface tandis que la phase  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  s'accumule en volume (bulk). Notons également que, plusieurs travaux expérimentaux ont signalé l'existence de la phase  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  pour les fortes concentrations de dopage [87, 152, 265]. Malgré que l'antimoine change de l'état d'oxydation de  $\text{Sb}^{+5}$  à  $\text{Sb}^{+3}$  et que le rayon d'oxydation  $r_{\text{Sb}^{+3}} > r_{\text{Sb}^{+5}}$ , les deux états d'oxydation favorisent l'incorporation de l'antimoine par substitution de l'étain dans les deux régions. En effet, la contribution de la phase  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  à l'augmentation de la résistance en surface n'est que partielle et que l'apparition des autres phases telles que  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$  contribue en plus dans le caractère résistif. Un modèle a été proposé pour expliquer l'évolution de la résistance

carrée en fonction du rapport de la concentration massique dont la fonction proche aux résultats obtenus est donnée par :

$$R = 8.8x^2 - 44x + 64.7 \quad (\Omega/\square) \quad (6.1)$$

Mais le modèle proposé donne une valeur optimale de  $9.7 \Omega/\square$  pour une concentration de dopage de 2.49 %.

### c/ Influence de la pression d'oxygène

La variation de la résistance carrée en fonction de la pression d'oxygène est représentée en figure 6.5. Les valeurs du temps, de la température de déposition et du rapport de la concentration massique sont fixées à  $t_d=10$  min,  $T_d= 400^\circ\text{C}$  et  $x=3\%$ . Nous remarquons que l'allure de la courbe est similaire à celle obtenue en fonction du rapport de la concentration massique. La résistance carrée décroît de 60 à  $8.33 \Omega/\square$  lorsqu'on augmente le flux de l'oxygène de 1 à 5 ml/min. Cette diminution de la résistance carrée peut être expliquée par un déficit en oxygène, dont il y a suffisamment de liaisons indépendantes pour diminuer la résistance carrée en surface dans la région une (I). Contrairement à la première région, la résistance carrée augmente de la valeur optimale à une valeur de  $120 \Omega/\square$  dans la deuxième région. Cette augmentation peut être considérée comme un état de saturation ou un excès d'oxygène à la surface de l'oxyde d'étain.

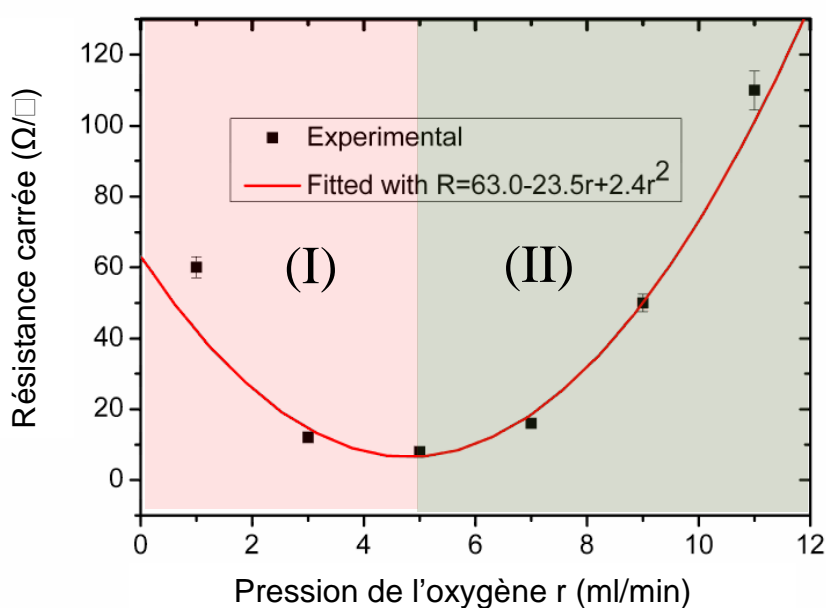


Figure. 6.5 : Variation de résistance carrée en fonction du flux d'oxygène  $r$  (ml/min) de couches minces d'oxyde d'étain dopé à 3% d'antimoine [266]

Une proposition d'un modèle théorique est accordée à la variation de la résistance carrée en fonction de la pression de l'oxygène selon l'équation suivante (6.2):

$$R = 2.4r^2 - 23.5r + 63 \quad (\Omega/\square) \quad (6.2)$$

La résistance carrée des dépôts dopés à 3% d'antimoine est meilleure par rapport à celles obtenues par d'autres travaux (tableau 6.1). L'optimisation des paramètres expérimentaux montre que le rapport de la concentration massique et la pression d'oxygène jouent un rôle très important dans la variation du comportement électrique en surface.

Tableau 6.1 : Valeurs comparatives de la résistance carrée avec d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

	Méthode d'élaboration	x=Sb/Sn (%)	R ( $\Omega/\square$ )	Référence
SnO <sub>2</sub>	APCVD	0	114	[nos résultats]
	Spray pyrolysis	0	16.03	[34]
	APCVD		10	[43]
	CVD		25	[174]
	CVD		200	[89]
SnO <sub>2</sub> : Sb	APCVD	3	8.33	[nos résultats]
	APCVD	0.88	27.00	[35]
	r.f magnetron sputtring	6	65	[98]
	Pechini method	9	17.1	[38]
	Sol-gel	2	500	[62]
	Sol-gel-dip	5	77	[39]

### 6.2.2 Courbes d'isorésistance carrée

En conséquence de la déposition de couches minces, nous avons remarqué à travers l'analyse MEB et AFM que les dépôts ne sont pas relativement homogènes. Les courbes d'isorésistance viennent pour quantifier la qualité de la surface sur laquelle la résistance carrée reste constante. Sur une surface repérée par x et y, nous avons mesuré la résistance carrée sur plusieurs points M(x,y) donnant à la fin un « mapping » de la résistance carrée en fonction des paramètres géométriques x

et  $y$ . Cette intéressante propriété électrique sert à vérifier la possibilité d'utiliser nos dépôts comme élément sensible dans les détecteurs de gaz et même dans les cellules photovoltaïques.

Le tracé des courbes d'isoresistance carrée est obtenu à l'aide d'un résistivimètre CMT-SR 2000N équipé d'une sonde à quatre pointes (Ch.3, p.111). La distance entre les pointes disposées en carré détermine un point de la surface de dimension  $(1 \times 1) \text{ mm}^2$ . L'analyse des courbes (Figure 6.6-7) montre que la résistance carrée est constante sur une partie de la surface de l'échantillon, celle recevant le flux de molécules de l'oxyde d'étain durant la déposition (sens supposé du creuset au substrat).

Par ailleurs, l'allure générale des courbes d'isoresistance des dépôts préparés avec des conditions d'expérience différentes est la même, seules les valeurs caractéristiques changent. De plus, les couches minces déposées sur des substrats en verre sont caractérisées après un traitement thermique par une distribution de grains et une résistance carrée homogènes sur une surface de dimensions géométriques convenables aux applications photovoltaïque ou détection de gaz

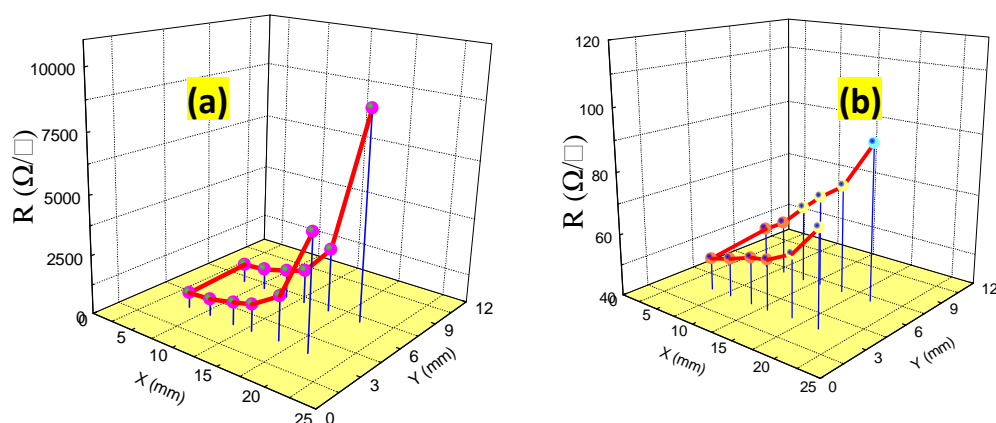


Figure 6.6: Courbes d' isoresistance carrée en surface des couches minces d'oxyde d'étain obtenues avec un temps de déposition de 15 min et des températures de déposition de 325 °C (a) et 400 °C (b). X et Y sont les dimensions géométriques de l'échantillon.

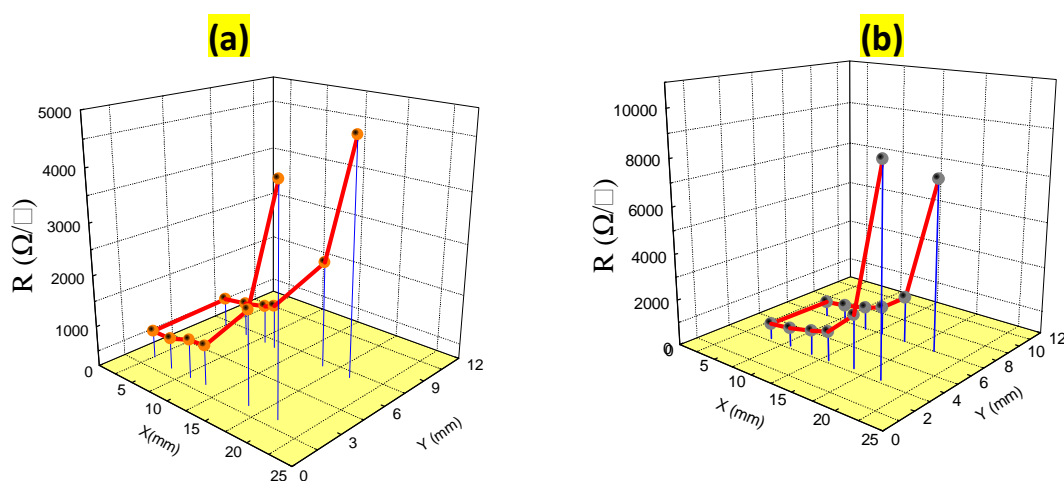


Figure 6.7: Courbes d'isoresistance carrée en surface des couches minces d'oxyde d'étain déposées à une température  $T = 350\text{ °C}$  et des temps de dépôt de 5min (a) et 10 min(b). X et Y sont les dimensions géométriques de l'échantillon.

### 6.2.3 Influence de la température du milieu

Le comportement électrique de l'oxyde d'étain sous l'effet de la température du milieu ( $T_m$ ) reste un sujet d'actualité. Plusieurs phénomènes sont mal connus, en ce qui concerne la variation de la résistance carrée en fonction de la température. Le chauffage progressif de couches minces affecte la résistance carrée en surface. Nous avons effectué une caractérisation électrique sous l'effet de la température de caractérisation  $T_m$ , dont la température varie de l'ambiante ( $25\text{ °C}$ ) à  $300\text{ °C}$ . Une valeur de  $38.5\ \Omega/\square$  est mesurée à une température de chauffage voisine de  $160\text{ °C}$  et au delà de cette valeur, la résistance en surface décroît rapidement quand la température augmente (Figure 6.8).

L'analyse de la courbe représentée en figure 6.8 indique l'existence d'une caractéristique intéressante de la résistance  $R_{\square}$  dans les régions I et II. Dans la première (I), la valeur de la résistance carrée est pratiquement constante jusqu'à une température de fonctionnement de  $160\text{ °C}$ , au delà de celle-ci, elle décroît avec la température (région II). La décroissance est monotone jusqu'à la température de  $225\text{ °C}$  (Figure 6.9). La variation de la résistance carrée dans les régions I et II peut être représentée par un modèle du type:

$$R = \frac{a}{(T - b)^2 + c} - d \quad (6.1)$$

Les paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  dépendent des conditions expérimentales.

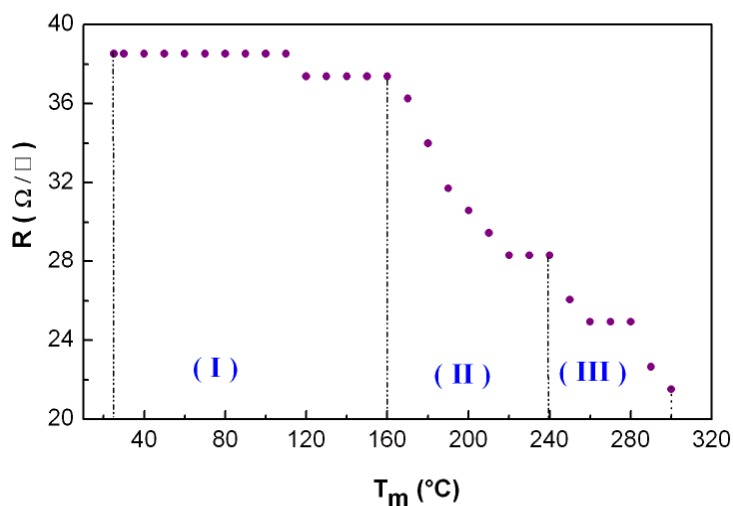


Figure 6.8: Variation de la résistance carrée en fonction de la température de mesure pour des couches minces de l'oxyde d'étain déposées à 10 min , 400°C,  $x=3\%$  et  $r = 5\text{ml/min}$ .

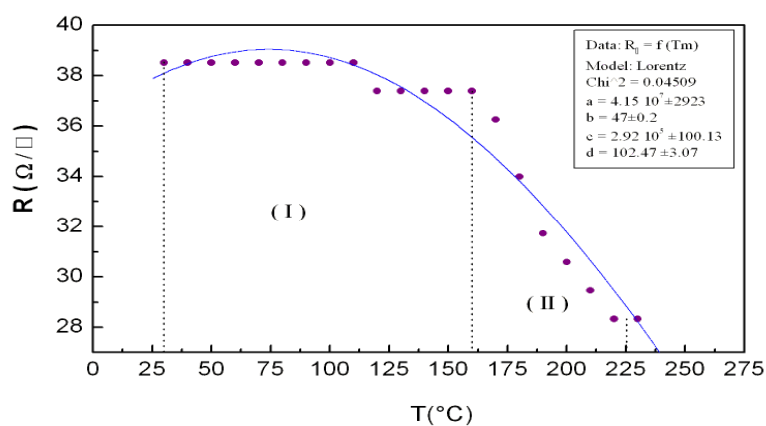


Figure 6.9: Variation de la résistance carrée dans la région I et II de la figure 6.8.

L'étude de la résistance carrée en surface montre qu'il est possible d'élaborer des couches minces d'oxyde d'étain caractérisées par une résistance faible et constante dans une large gamme de la température. Ce comportement électrique montre que le dioxyde d'étain en couches minces est sensible aux

espèces gazeuses. Cela fait l'objet de l'utiliser comme matériau sensible au différents détecteurs de gaz polluants à l'environnement et autres tels que NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, CO...etc.

#### 6.2.4 Energie d'activation

L'énergie d'activation observée lors de la variation de la résistance électrique avec la température peut résulter à la fois d'une activation thermique des porteurs de charges dans la bande de conduction et de l'énergie responsable de la formation des défauts (déficit d'oxygène, lacunes et interstices). De plus, L'énergie d'activation n'est autre que la position du niveau de Fermi par rapport au bas de la bande de conduction ( $E_a = E_c - E_f$ ). Par conséquent, une réduction de l'énergie d'activation se traduit par un rapprochement du niveau de Fermi de la bande de conduction, ceci a pour conséquence une augmentation de la concentration des électrons libres dans cette bande d'où la réduction de la résistivité.

L'énergie d'activation expérimentale est obtenue en traçant les variations du logarithme de l'inverse de la résistance en surface en fonction de l'inverse de la température qui est exprimée en degré Kelvin (Equ.6.2).

La figures 6.10 présente la variation de  $\ln(1/R)$  en fonction de  $1/T$ , pour l'oxyde d'étain non dopé. La valeur de l'énergie d'activation obtenue est dans l'ordre de 0.74 eV dans la gamme de la température [150,300]°C.

$$\ln\left(\frac{1}{R}\right) = \ln\left(\frac{1}{R_0}\right) - \left(\frac{\Delta E_a}{K_B}\right) \frac{1}{T} \quad (6.2)$$

Entre 150 et 300°C, l'énergie d'activation de l'oxyde d'étain non dopé est supérieure à celles obtenues pour les capteurs commerciaux (capteurs TGS) dont  $\Delta E_a$  est comprise entre 0.5 et 0.62 eV, par contre elle est inférieure à celles obtenues pour les capteurs à couches épaisse dont  $\Delta E$  varie de 1.2 à 1.3 eV [267-268]

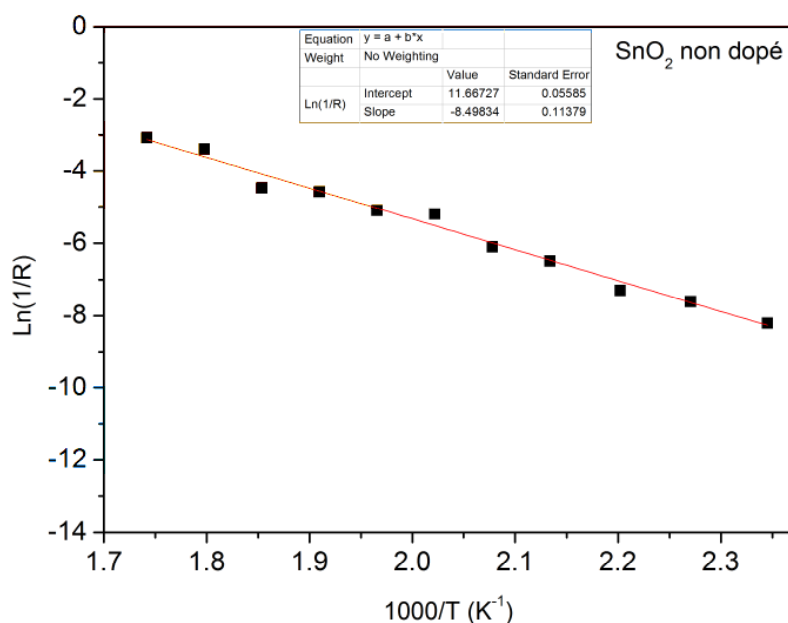


Figure 6.10: Variation de  $\ln(1/R)$  en fonction de l'inverse de la température de l'oxyde d'étain non dopé.

U. Schmatz et collaborateurs ont trouvé des énergies d'activation qui variaient légèrement de 0.54 à 0.65 eV en fonction de la température du recuit en travaillant sur des couches de  $\text{SnO}_2$  céramiques [269], alors que Clifford a trouvé une énergie d'activation de 0.4 eV pour une couche d'oxyde d'étain pur [270]. Nous pouvons dire que nos résultats sont en accord avec la littérature. De plus, le dopage à l'antimoine améliore la valeur de l'énergie d'activation et la rend meilleure par rapport à celle utilisée en capteur TGS.

### 6.3 Caractérisation optique

L'effet des conditions expérimentales sur les propriétés optiques de l'oxyde d'étain non dopées et dopé à l'antimoine est étudié à travers les spectres optiques. Ces derniers sont obtenus à travers un spectrophotomètre UV-Visible (Ch. 3, p. 113). La transmission, l'absorbance et l'énergie de gap constituent l'ensemble des propriétés optiques obtenues en fonction des conditions expérimentales. De même que l'étude des propriétés électriques, nous avons considéré comme paramètre variable le temps, la température de déposition, le rapport de la concentration massique et la pression de l'oxygène.



### 6.3.1 Spectres d'absorbance et de transmission optique

#### a. Effet du temps et de la température de déposition

L'analyse des spectres d'absorbance et de transmission indique que les dépôts de l'oxyde d'étain non dopé sont transparent dans le visible et opaques dans l'Ultraviolet (Figure 6.11). On obtient un coefficient de transmission moyen de (80-90)% pour des longueurs d'onde supérieures à 425nm. Les couches minces obtenues avec un temps de déposition compris entre 5 et 12.5 min et des températures de déposition variables entre 300 et 425°C, sont caractérisées par des spectres optiques très proches (Figure 6.11).

Par ailleurs, on constate que l'influence de la température et du temps de déposition sur l'absorbance diminue pour des longueurs d'onde croissantes dans le visible. Par contre dans le domaine de l'UV ( $\lambda < 300\text{nm}$ ), l'absorbance croît jusqu'à atteindre une valeur maximale  $A_{\text{max}}(\lambda_0)$  dépendante de la température et du temps de déposition tandis que  $\lambda_0$  varie au voisinage de 300nm. Une amplitude maximale de  $A_{\text{max}} = 3.84$  est obtenue avec un temps et une température de déposition respective de 10 min et 400°C (figure 6.12).

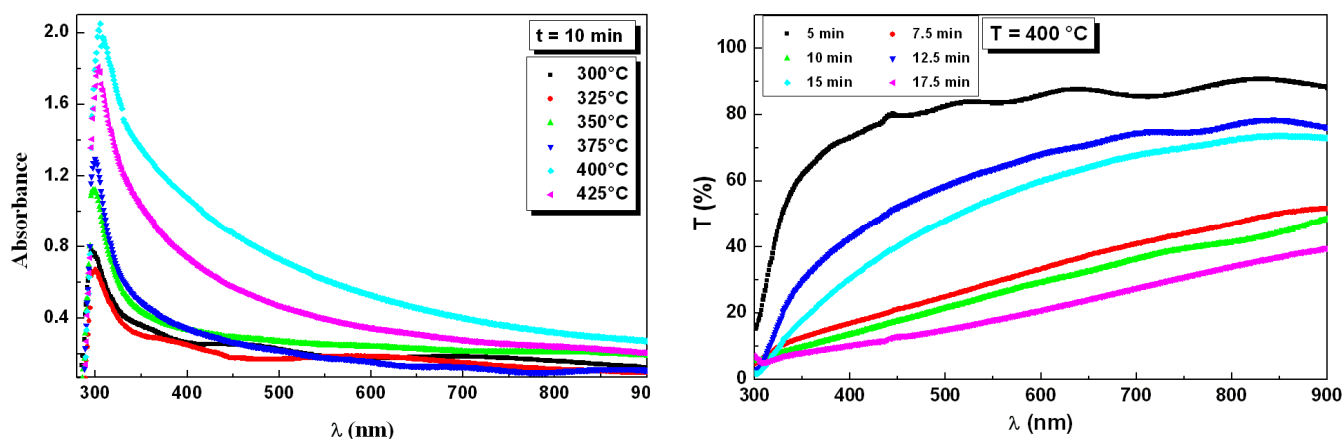


Figure 6.11 : Spectres de l'absorbance et de la transmission de couches minces d'oxyde d'étain en fonction de la température et le temps de déposition.

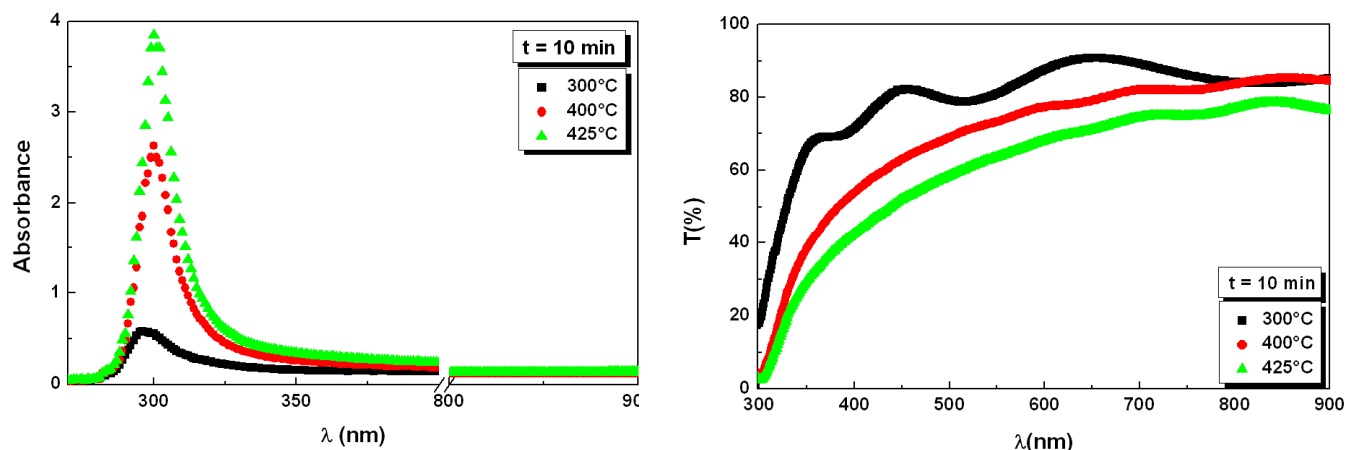


Figure 6.12: Spectres de l'absorbance et de la transmission de couches minces d'oxyde d'étain obtenues avec un temps de dépôt de 10 min.

Les couches minces d'oxyde d'étain ayant subi un traitement thermique présentent des spectres d'absorbance et de transmission plus uniformes (Figure 6.13). La limite inférieure du coefficient de transmission et l'amplitude des pics d'absorbance maximale à 300nm sont affectées par l'effet du traitement thermique. Notons que les couches minces déposées sur des substrats en quartz sont caractérisées par une transparence faible (inférieure à 50 %) (Figure 6.14).

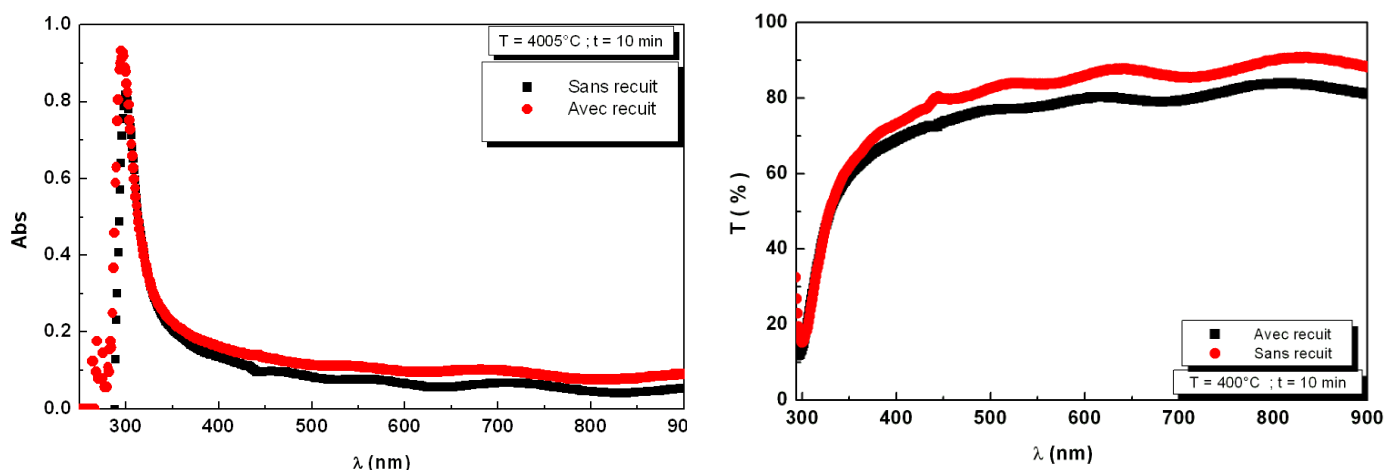


Figure 6.13: Influence de traitement thermique sur les spectres d'absorbance et de transmission de couches minces d'oxyde d'étain non dopées.

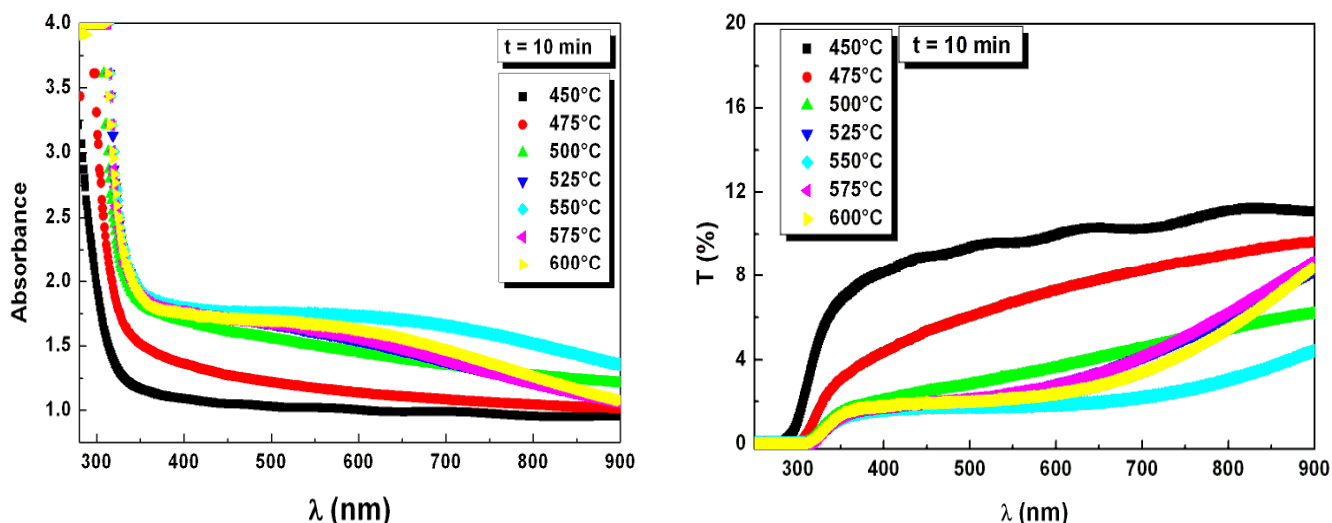


Figure 6. 14: Spectres de l'absorbance et de la transmission de couches minces d'oxyde d'étain déposées sur des substrats en quartz avec un temps de dépôt de 10 min.

#### b. Effet du rapport de la concentration massique $x$ (Sb/Sn)

Les Spectres de transmission de l'oxyde d'étain non dopé et dopé à l'antimoine obtenues en fonction du rapport de la concentration massique sont représentés en figure 6.15.

L'analyse des spectres de transmission montre que les couches minces de l'oxyde d'étain dopé à l'antimoine sont transparentes dans le visible et opaques à l'UV. Nous observons une décroissance de la transmission de couches minces lorsqu'on les dope à l'antimoine. Par conséquent, on obtient un coefficient de transmission moyen de 90% pour l'oxyde d'étain non dopé et de 84%, 79% et 70% pour des rapports de la concentration massique de 1%, 3% et 6% respectivement. Ceci signifie que les couches minces de l'oxyde d'étain deviennent moins transparentes dans le visible lorsqu'on augmente la concentration de dopage. La décroissance de la transmission est due à l'incorporation progressive des impuretés d'antimoine. Ces dernières vont créer des niveaux d'énergie piégés dans la bande interdite dont le rayonnement incident sera facilement absorbé par les électrons qui passent à la bande de conduction. Donc, l'augmentation de la concentration du dopage augmente l'absorption du rayonnement incident et diminue par conséquent la transmission optique de couches minces dans le visible.

Une comparaison du coefficient de transmission dans le domaine du visible montre que les couches minces non dopées présentent une transparence proche de celle obtenue par d'autres travaux (tableau 6.2).

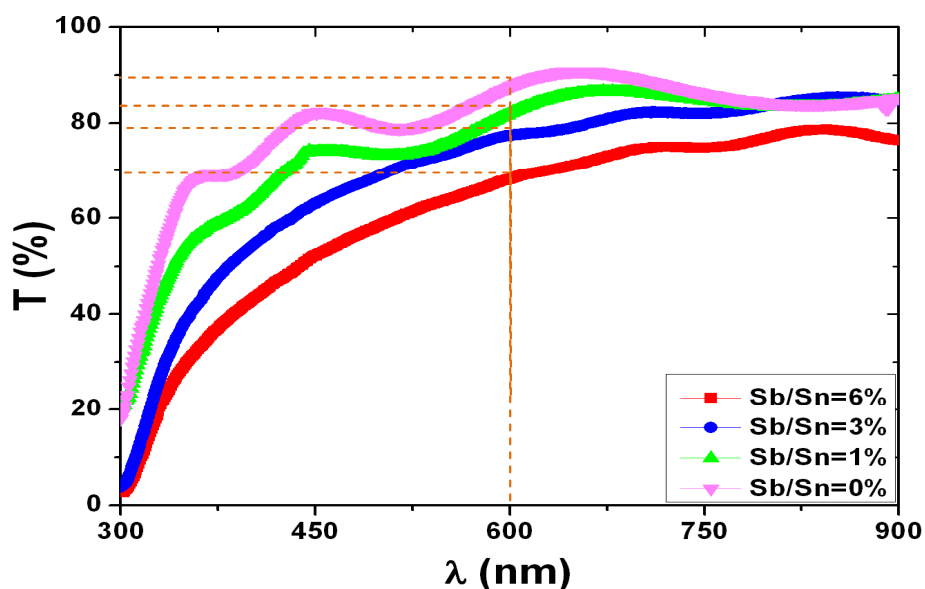


Figure 6.15. Spectre de transmission en fonction de la concentration de dopage  $x=\text{Sb}/\text{Sn}$  de l'oxyde d'étain en couches minces ( $T_d=400$ ,  $t_d=10\text{min}$ ).

Tableau 6.2 : Valeurs comparatives du coefficient de transmission en fonction des conditions expérimentales pour des techniques de dépôt différentes.

Méthodes	Spray pyrolyse [34, 88, 93, 153]	Evaporation réactive [119]	Pulvérisation cathodique [61, 92, 97-99]	CVD [9, 21, 35, 198]	CMD [40]		APCVD [Nos mesures]
Réactifs	$\text{SnCl}_2 - \text{SnCl}_4$	$\text{Sn} - \text{SnO}_2$	$\text{Sn} - \text{SnO}_2$	$\text{SnCl}_2 - \text{SnCl}_4$	$\text{SnCl}_4$		$\text{SnCl}_2$
Concentration de dopage $x$ (Sb/Sn)	2	0	3, 6	0 - 7	3	5	0 - 6%
Température de dépôt $T_d$ (°C)	300 à 600	425	20-200	350-500	500-600		300-425
Coefficient de transmission $T$ (%)	85 à 90	90	80	85 à 93	90	88	70 à 90

En terme d'application, la conversion photovoltaïque nécessite de mieux gérer le compromis entre les propriétés électriques et optiques. Un large gap (transmission élevée) et une bonne conduction électrique (concentration de porteurs de charges et mobilité élevées) ont une relation inversement proportionnelle en fonction de la concentration de dopage. Cet effet est étudié à travers une autre propriété optoélectrique appelée la figure de mérite.

### c. L'effet de la pression d'oxygène

L'étude des propriétés optiques consiste aussi à tracer les spectres de transmission d'oxyde d'étain dopé à l'antimoine en fonction de la pression d'oxygène. Notons que, le rapport de la concentration massique est pris comme fixe à 3% après l'optimisation de la résistance carré effectuée précédemment.

L'analyse des spectres de transmission montre que les couches minces de l'oxyde d'étain demeurent transparentes dans le visible et opaque à l'ultraviolet en fonction de la variation de la pression d'oxygène. De plus, nous remarquons une légère diminution de la transmission pour un flux d'oxygène élevé (figure 6.16).

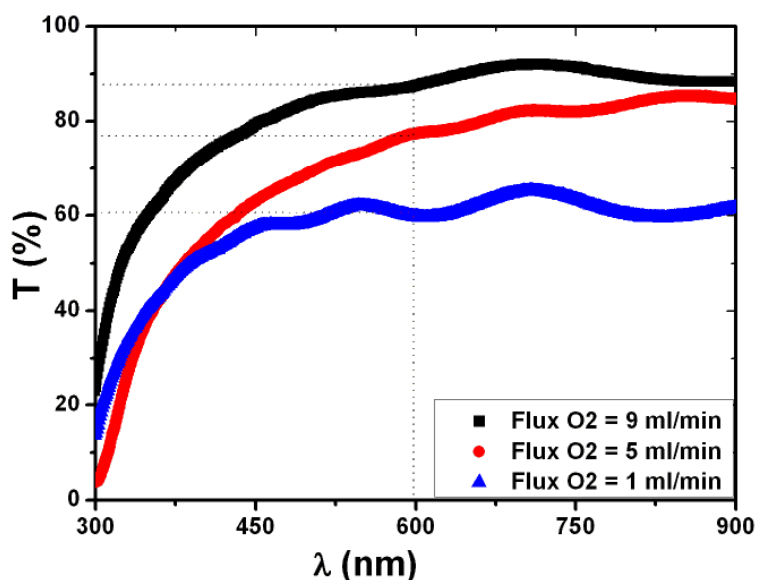


Figure 6.16 : Spectre de transmission en fonction du flux de l'oxygène de l'oxyde d'étain en couches minces dopé à 3% d'antimoine ( $T_d=400$ ,  $t_d=10$ min).

Nous remarquons également que la transmission de l'oxyde d'étain croît lorsqu'on augmente le flux d'oxygène. En effet, on obtient un coefficient de transmission moyen de 62%, 79% et 89% pour les flux d'oxygène de 1, 5 et 9ml/min

respectivement. Ceci signifie que l'oxyde d'étain devient plus transparent dans le visible avec l'augmentation du flux d'oxygène. Nous constatons que la croissance de la transmission est due à l'excès en oxygène au niveau de la surface. Ce comportement peut être expliqué par l'apparition des phases de caractère résistif qui sont riches en oxygène à la surface telles que  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_{16}$ ...etc [266].

### 6.3.2 Energie de gap

La valeur de l'énergie de gap  $E_g$  est calculée à partir de la relation  $A(\omega) = 0$  au centre de la première zone de Brillouin  $\Gamma$  (Ch. 1, p. 32). Les valeurs de l'énergie de gap sont obtenues par extrapolation de la courbe  $(\alpha \cdot hv)^2$  en fonction de l'énergie du photon incident  $hv$ .

#### a. Effet du temps et de la température de déposition

Les spectres de  $(\alpha \cdot hv)^2$  en fonction de la température et le temps de déposition sont représentés en figures 6.17-18. Une analyse des valeurs de l'énergie de gap montre que la variation de  $E_g$  en fonction de la température et du temps de déposition est aléatoire (tableau 6.4). De plus, les valeurs de l'énergie de gap obtenues entre 3.35 et 3.87 eV peuvent être intéressantes pour utiliser l'oxyde d'étain comme émetteur ou récepteur dans le domaine de télécommunication.

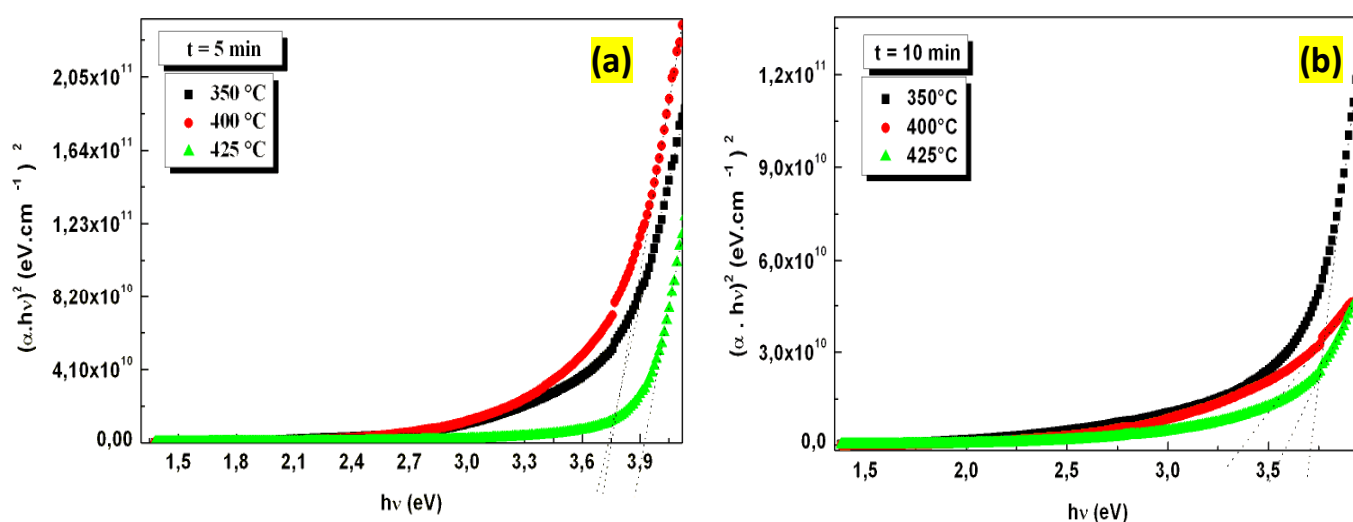


Figure 6.17: Spectres  $(\alpha \cdot hv)^2$  en fonction de l'énergie incidente ( $hv$ ) de couches minces d'oxyde d'étain non dopé déposées avec des conditions expérimentales différentes : (a) 5 min (b) 10 min

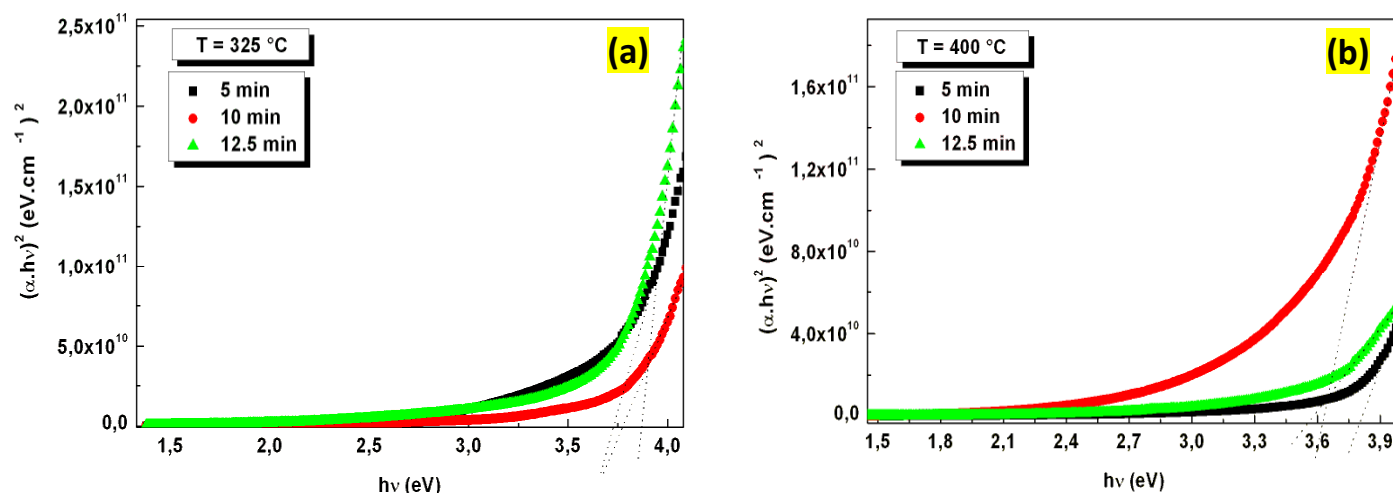


Figure 6.18 : Spectres  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  en fonction de l'énergie incidente ( $h\nu$ ) de couches minces d'oxyde d'étain déposées avec des conditions expérimentales différentes (a) 325 °C (b) 400 °C

Tableau 6.3 : Valeurs de l'énergie de gap  $E_g$  en fonction du temps et de la température de déposition.

$E_g$ (eV)		Temps de Déposition (min)					
		5	7.5	10	12.5	15	17.5
Température de déposition (°C)	300	3.54	3.65	3.65	3.80	3.54	3.60
	325	3.73	3.70	3.76	3.71	3.73	3.52
	350	3.60	3.70	3.70	3.75	3.68	3.60
	375	3.70	3.77	3.70	3.35	3.69	3.66
	400	3.70	3.78	3.70	3.70	3.70	3.68
	425	3.87	3.80	3.63	3.58	3.75	3.74

b. Effet du rapport de la concentration massique  $x$  (Sb/Sn):

Le tracé des courbes  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  est effectué en fonction du rapport de la concentration massique  $x$  (Sb/Sn) (figure 6.19). L'énergie de gap est obtenue pour les dépôts de l'oxyde d'étain non dopé et dopé à l'antimoine avec un rapport de la concentration massique de 0%, 1%, 3% et 6%.

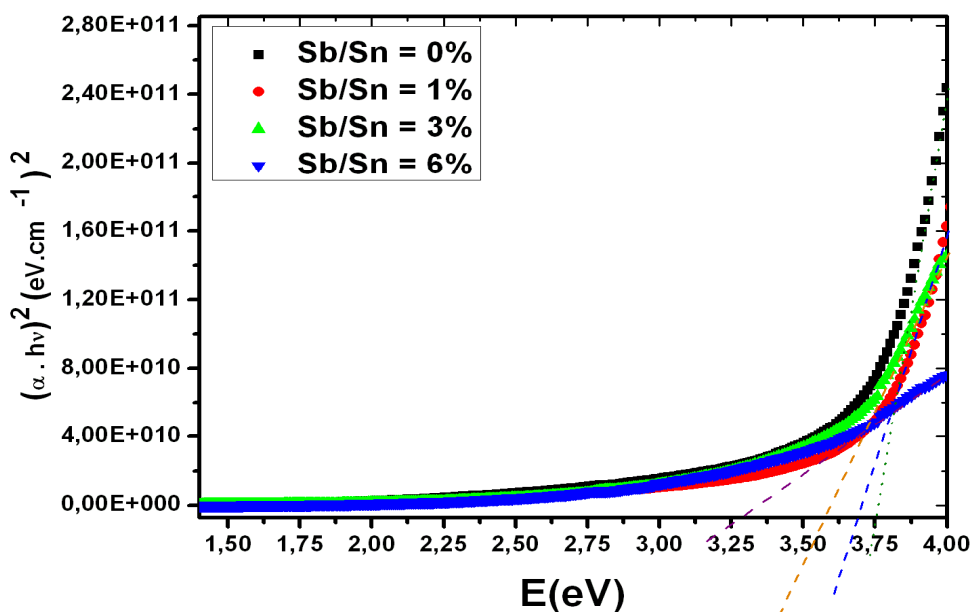


Figure 6.19 : Spectre de  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  en fonction de l'énergie de l'onde incidente et en fonction de la concentration de dopage  $x=\text{Sb/Sn}$

Nous remarquons une diminution de l'énergie de gap lorsqu'on augmente le rapport de la concentration massique  $x$ . La figure 6.20, montre que l'énergie de gap diminue en fonction de la concentration massique  $x$  entre 2 et 4% et diminue légèrement dans le reste de la gamme 0-6%.

L'incorporation de l'antimoine sert à introduire des niveaux d'énergie piégés dans la bande interdite et à déplacer le niveau de fermi ( $E_{FN}$ ) vers le minimum de la bande de conduction. La valeur de l'énergie de gap diminue de 3.75eV pour le cas d'un dépôt de l'oxyde d'étain non dopé à 3.31eV pour celui qui est dopé à 3% d'antimoine. Cette diminution de l'énergie de gap peut être liée partiellement à la diminution de la résistance carrée au niveau de la surface, dont les atomes d'antimoine  $\text{Sb}^{+5}$  contribuent à la conduction et par conséquent à la diminution de l'énergie de gap. De 3 à 6%, l'énergie de gap continue à diminuer jusqu'à la valeur de 3.25% malgré que la résistance carrée augmente. Ce résultat peut être expliqué par le fait que la résistance carrée est mesurée en surface et l'énergie de gap est obtenue à travers des mesures de la transmission optique en volume.



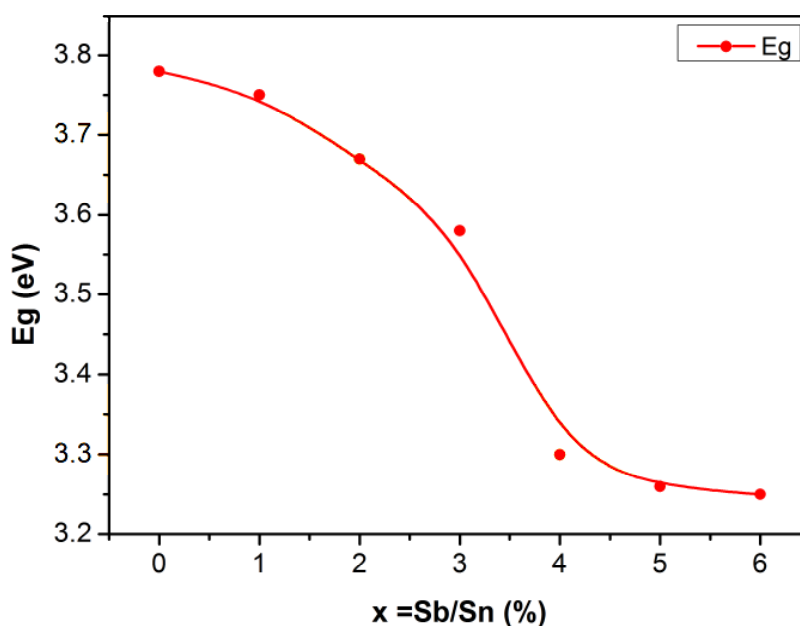


Figure 6. 20 Energie de gap en fonction de la concentration de dopage Sb/Sn.

### c. Effet de la pression d'oxygène

Nous avons tracé également le spectre  $(\alpha \cdot hv)^2$  en fonction du flux d'oxygène représenté en figure 6.21. Les spectres résument l'influence du flux d'oxygène sur l'énergie de gap de l'oxyde d'étain dopé à 3% d'Antimoine. Nous remarquons que le flux d'oxygène a pour effet d'une légère variation de l'énergie de gap.

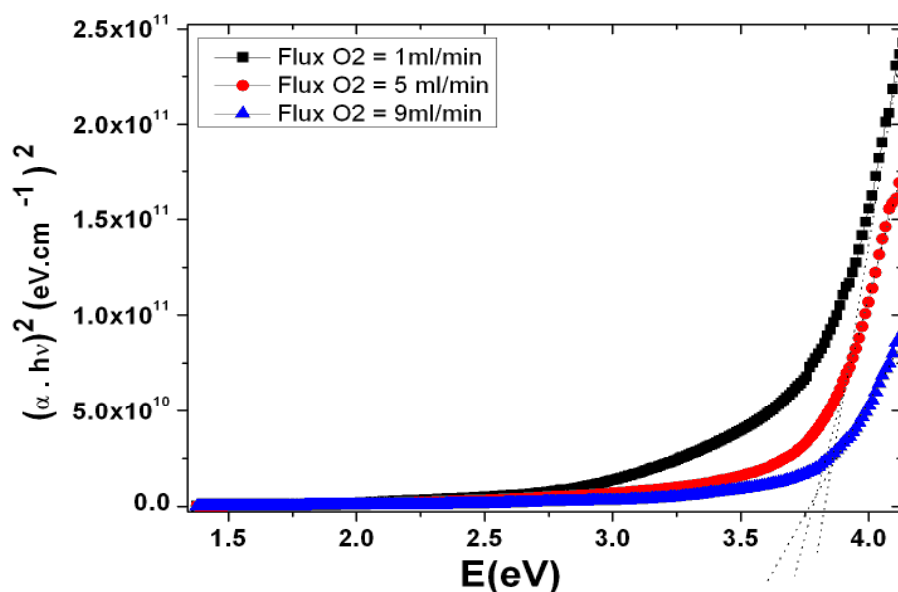


Figure 6.21 : Spectre de  $(\alpha \cdot hv)^2$  ( $eV \cdot cm^{-1}$ )<sup>2</sup> en fonction de l'énergie de l'onde incidente pour différentes valeurs de flux d'oxygène

En effet, une variation de 3.4 eV à 3.5 eV est obtenue pour un flux d'oxygène qui varie entre 1 à 9ml/min. L'augmentation de l'énergie de gap en fonction du flux d'oxygène peut être dû à l'apparition des phases  $Sb_2O_3$  et  $Sb_6O_{13}$  et à l'excès en oxygène.

Les valeurs de  $E_g$  sont surestimées par rapport aux travaux expérimentaux et théoriques (tableau 6.4). Selon les valeurs de l'énergie de gap représentées dans le tableau ci-dessous, nous remarquons qu'elles sont comparables à celle trouvées dans les travaux précédents. Toutefois, nous constatons que l'oxyde d'étain obtenu par les techniques de faible coût telle que la notre, peut donner de meilleures propriétés optiques telles que l'énergie de gap ou la transmission.

Tableau 6.4 : Valeurs comparatives de l'énergie de gap  $E_g$  (eV) avec d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

Techniques d'élaboration ou méthodes de calcul	$E_g$ (eV)
DFT, (LDA) [145]	3.3
DFT, (GGA) [147]	3.01
Sol gel dip-coating[20]	3.69
Rf. Magneto-sputtering [91]	3.74 - 3.96
Rf. Magneto-sputtering[92]	4.07
Electrostatic spray[262]	3.24-3.28
CVD[264]	3.6
Spray pyrolysis [88]	3.94-3.96
Pulsed plasma deposition[16]	4.05-4.22
Pulsed Laser deposition[96]	4.21
Soft chemical method [9]	4.1
Spray pyrolysis[143]	3.61-4.11
MOCVD[216]	3.2
Rf. Magneto-sputtering[107]	3.63-3.76
CVD[174]	3.93
rf - Magnétron-sputtring [101]	3.07-3.80
Magnéto-sputtring . rf [271]	3.7 - 3.8
rf , sputtring [272]	3.42-3.78
<b>APCVD [nos résultats]</b>	<b>3.35 - 3.95</b>

### 6.3.3 Application: conversion photovoltaïque

La détection des gaz et la conversion photovoltaïque sont les applications les plus intéressantes de l'oxyde d'étain en couches minces. La conversion photovoltaïque est étudiée à travers la figure de mérite. En effet, la transmission optique et la résistivité en surface sont optimisées pour donner les meilleures valeurs de la figure de mérite. Cette partie du travail est consacrée à affecter à l'application photovoltaïque citée au premier chapitre les propriétés électrique et optique convenables.

La figure de mérite est une caractéristique optoélectrique définie par le rapport entre la transmission optique et la conductivité électrique d'un matériau [87, 173, 174, 213]. Le tracé de la figure de mérite détermine une relation optimale entre les propriétés électriques et optiques. On utilise souvent comme référence la figure de mérite pour choisir le matériau qui convient le mieux à des applications photovoltaïques ou optoélectroniques.

Parmi les modèles de la figure de mérite utilisés pour les TCO en couches minces, celui de Haacke est le plus adapté (Equ. 6.3) [273] :

$$\phi_{TR} = (T)^y / R_{\square} \quad (6.3)$$

T et  $R_{\square}$  représentent respectivement le coefficient de transmission et la résistance carrée, y est un nombre entier compris 1 et 10.

Nous avons vu précédemment que la résistance carrée et la transmission sont affectées par le temps et la température de déposition, le rapport de la concentration massique et le flux de l'oxygène. Par conséquent, la figure de mérite est aussi affectée par les mêmes conditions expérimentales et son graphe sera tracé en fonction de ceux-ci.

Nous représentons en figure (6.22) les figures de mérite selon le modèle de Haake pour les conditions expérimentales les plus convenables de l'oxyde d'étain non dopé. On obtient une figure de mérite optimale pour  $y = 1$  (figure 6.23), une valeur de y différente de celle trouvée par Sarinivasa [176]. Les conditions expérimentales représentées par le temps et la température de déposition et les grandeurs optimales déduites de la figure de mérite sont indiquées dans le tableau 6.5.

La figure de mérite est également affectée par la concentration de dopage puisque la transmission et la résistance carrée sont en fonction du rapport de la concentration massique. Par conséquent, les meilleures conditions expérimentales vis-à-vis la meilleure valeur de la figure de mérite sont regroupées dans le tableau 6.6.

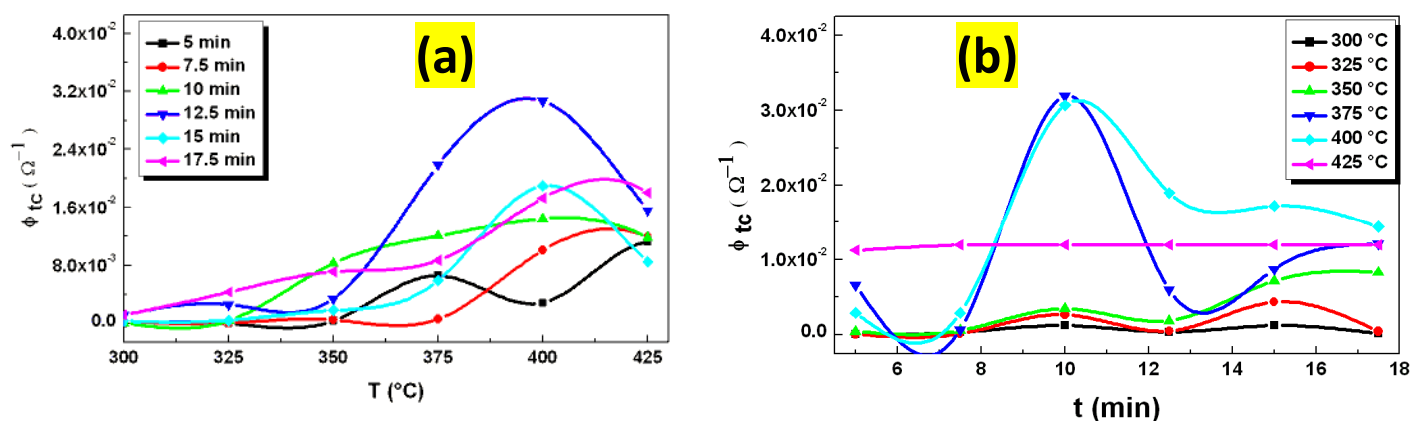


Figure 6. 22: Figure de mérite en fonction de la température(a) et du temps de déposition (b) de l'oxyde d'étain non dopé.

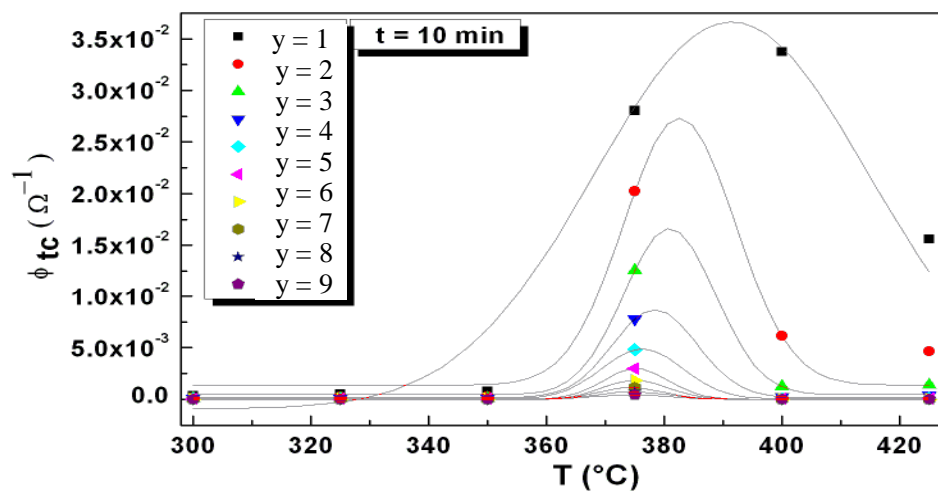


Figure 6.23: Courbes représentatives de la variation de la figure de mérite en fonction de  $y$ .

Tableau 6.5 : Figure de mérite en fonction du temps et de la température de déposition pour une longueur d'onde incidente de 600 nm

Température de déposition	Temps de déposition	$R_{\square}$ ( $\Omega/\square$ )	T (%)	y	$\phi_{TR} \cdot 10^{-2}$ ( $\Omega^{-1}$ )
375	7.5	86.11	88.42	1	1.03
400		44.23	85.65	1	1.94
425		87.24	33.22	1	0.38
375	10	67.00	90.2	1	1.35
<b>400</b>		<b>35.21</b>	<b>90</b>	<b>1</b>	<b>2.56</b>
425		44.50	79.24	1	1.78
375	12.5	191.48	87.6	1	0.46
400		54.63	77.4	1	1.42
425		131.43	68.2	1	0.52

Un rapport de concentration massique de 3% donne la meilleure figure de mérite de  $7 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$  tandis qu'une valeur de  $2.56 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$  est obtenue pour l'oxyde d'étain non dopé (tableau 6.6). Souvent, Nous constatons que l'effet de dopage améliore clairement la qualité optoélectrique de l'oxyde d'étain en couches minces et cela est remarquable dans notre travail.

Tableau 6.6 : Figure de mérite en fonction de la concentration de dopage pour une longueur d'onde incidente de 600 nm

Rapport de la concentration massique Sb/Sn(%)	$R_{\square}$ ( $\Omega/\square$ )	T(%)	$\phi_{TR} \cdot 10^{-2}$ ( $\Omega^{-1}$ )
0	35.21	90.00	2.56
1	33	84.00	2.55
2	21	80.20	3.82
<b>3</b>	<b>10</b>	<b>79.00</b>	<b>7.90</b>
4	46	75.10	1.63
5	68	73.10	1.08
6	78	70.00	0.90

Le caractère optoélectrique est étudié en fonction du flux d'oxygène. La figure de mérite obtenue en fonction du flux d'oxygène est donnée en tableau 6.7. L'optimisation est effectuée pour un dépôt en couches minces de l'oxyde d'étain dopé à 3% d'antimoine et déposé à une température et à un temps de déposition de 400°C et 10 min respectivement.

Tableau 6.7 : Figure de mérite en fonction de la pression d'oxygène pour une longueur d'onde incidente de 600 nm

Pression d'oxygène (ml/min)	$R_{\square}(\Omega/\square)$	T(%)	$\phi_{TR} \cdot 10^{-2} (\Omega^{-1})$
1	60	62,00	1,03
3	12	65,00	5,42
<b>5</b>	<b>8,33</b>	<b>72,00</b>	<b>8,64</b>
7	17	79,00	4,65
9	50	89,00	1,78
11	110	90,00	0,82

Nous remarquons qu'un flux d'oxygène de 5 ml/min donne la meilleure amélioration de la figure de mérite avec  $8.64 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$ . Cette dernière valeur, représente un résultat très important dans la conversion photovoltaïque.

Les valeurs de la figure de mérite optimisées auparavant sont comparées aux travaux expérimentaux (tableau 6.8). Nous remarquons qu'on a obtenu des meilleures valeurs de la figure de mérite par rapport à la bibliographie de l'oxyde d'étain. De plus, la valeur optimale de la figure de mérite de  $8.64 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$  montre que nous pouvons contribuer à l'augmentation du rendement de la cellule solaire. En effet, les résultats obtenus confirment que notre choix du matériau ( $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ) et de la technique d'élaboration de couches minces(APCVD) ont été raisonnables.

Tableau 6.8 : Valeurs comparatives de la figure de mérite avec d'autres travaux expérimentaux <sup>(a)</sup> modèle de Haacke <sup>(\*)</sup> molaire

	Méthode d'élaboration	x=Sb/Sn (%)	$\phi_{TR} \cdot 10^{-2} (\Omega^{-1})^{(a)}$	Référence
SnO <sub>2</sub>	APCVD	Non dopé	2,56	[nos résultats]
	Spray pyrolyssis	0	5,36	[34]
	CVD		3,6	[174]
	CVD		0,4	[89]
SnO <sub>2</sub> : Sb	APCVD	3	8.64	[nos résultats]
	APCVD	0.88	2,22	[35]
	r.f magnetron sputtring	6	1,31	[98]
	Pechini	0.09 <sup>(*)</sup>	6,2	[38]

#### 6.4 Conclusion

Nous avons discuté, dans ce chapitre, l'effet des paramètres expérimentaux tels que la température et le temps de déposition, la concentration de dopage et le flux d'oxygène sur les propriétés électriques et optiques et de l'oxyde d'étain en couches minces.

Nous avons obtenu une résistance en surface de 8 à 34 $\Omega/\square$ , une transmission optique de l'ordre de 70-90% et une énergie de gap de 3.25 à 3.80 eV pour les conditions optimales de l'expérience ( $T_d=400^\circ\text{C}$ ,  $t_d=10\text{min}$ ,  $x=3\%$  et  $r_{O_2}=5\text{ml/min}$ ). De plus, Les propriétés physique obtenues sont comparable à celle de la bibliographie et prononcées aux applications optoélectronique et photovoltaïque citées à l'introduction.

La valorisation de ce travail est passée par l'utilisation de nos échantillons dans les domaines d'applications citées auparavant (détection des gaz et conversion photovoltaïque). Pour cela, la variation de la température de milieu affecte la résistance carrée notamment à la température de fonctionnement du détecteur de gaz autour de 160°C. Au domaine photovoltaïque, nous avons utilisé la figure de mérite pour choisir les meilleures propriétés électrique et optique. Une figure de

mérite de  $8.64.10^{-2} \Omega^{-1}$  obtenue pour une résistance de  $8.34 \Omega/\square$  et une transmission de 72%.

L'optimisation finale prend en considération toutes les propriétés physiques obtenues dans ce travail et en particulier la résistance carrée et la transmission de couches minces de l'oxyde d'étain dopé à l'antimoine (Tableau 6.9). Ceci a pour but d'améliorer les propriétés optoélectriques de nos dépôts pour les utiliser particulièrement aux applications de la conversion photovoltaïque et la détection des gaz.



Tableau 6.9: Caractéristiques électriques et optiques optimales de couches minces d'oxyde d'étain non dopé et dopé à l'antimoine déposées sur des substrats en verre.

Grandeurs et paramètres caractéristiques		Conditions expérimentales et de mesures					
		Expérimentales				Mesures	
		x Sb/Sn (%)	Pression d'oxygène (ml/min)	Température T (°C)	t (min)	$\lambda$ (nm)	Tm (°C)
Résistance en surface $R_{\square}$ ( $\Omega/\square$ )	114	0	1 – 11	300 - 425	5 - 17.5	---	Ambiante
	38.2						30 - 160
	38.2 - 31.6						160 - 225
	<b>8.33</b>						<b>3.00</b>
Transmission optique T(%)	<b>70 – 90</b>	0 - 6	1 – 11	300 - 400	5 - 12.5	400 - 800	Ambiante
Energie de gap Eg (eV)	<b>3.35 - 3.80</b>			300 - 425	5 - 17.5	---	
Figure de mérite $\phi_{TR}$ ( $\Omega^{-1}$ ) . $10^{-2}$	<b>8,64</b>	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>400</b>	<b>10</b>	---	
Epaisseur (nm)	<b>58.7 – 210</b>	0 - 6	1 – 11	325 - 425	5 - 12.5	632.8	
Indice de réfraction (n)	<b>1.92 - 2.84</b>						
Coefficient d'extinction (k) . $10^{-5}$	<b>2.70 - 8.8</b>						

## CONCLUSION GENERALE

L'étude expérimentale effectuée dans ce travail est l'élaboration et la caractérisation physique de l'oxyde d'étain non dopé et dopé à l'antimoine en couches minces. Nous avons mis au point au laboratoire LASICOM, un dispositif expérimental de la technique de la croissance cristalline APCVD. Le dioxyde d'étain non dopé et dopé à l'antimoine est déposé en couches minces sur des substrats en verre et en quartz.

Les paramètres caractéristiques sont obtenus en fonction des conditions d'élaboration dont l'épaisseur de couches minces est comprise entre 60 et 210 nm. L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction varient faiblement en fonction des conditions expérimentales. Des valeurs voisines de 1.9 et  $10^{-5}$  sont mesurées respectivement pour l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. Nous avons obtenu, après traitement thermique, des couches minces homogènes sur des surfaces de dimensions convenables ( $\sim 1\text{cm}^2$ ) aux applications de la détection des gaz (TGS).

L'analyse DRX effectuée en fonction des conditions expérimentales montrent que les systèmes  $\text{SnO}_2$  et  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  se cristallisent dans une structure du réseau tétragonal (cassitérite). De plus, les paramètres de maille ne changent que légèrement en fonction des conditions d'élaboration. L'orientation préférentielle de la croissance cristalline de couches minces non dopé ou faiblement dopé est selon  $\langle 110 \rangle$ , tandis que les couches fortement dopées préfèrent l'orientation telle que  $\langle 200 \rangle$ . Ce changement de l'orientation préférentielle à 3% d'antimoine traduit le changement du comportement électrique. Egalement, autres phases de caractère résistif tel que  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  et  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$  sont apparues dans les dépôts fortement dopés.

A partir de la caractérisation EDS, Nous avons présenté les profils de la composition chimique et les principales caractéristiques de la microstructure de nos dépôts. Cette technique nous a permis d'évaluer quantitativement la concentration du dopant dans la matrice  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  et d'établir une relation de la concentration massique  $x = \text{Sb}/\text{Sn}$  dans la solution initiale et dans la couche mince déposée.

L'étude microscopique effectuée par AFM et MEB, nous a donné une description chronologique du mode et du mécanisme de la croissance cristalline par

APCVD. Concernant la morphologie de la surface, nous avons remarqué que les propriétés microstructurales (taille des grains, force latérale, rugosité) sont affectées légèrement par les conditions expérimentales. En fonction de la variation de la concentration de dopage Sb/Sn, la taille des grains, la force latérale et la rugosité en surface sont variées respectivement dans les intervalles [34.6-48.3] nm, [20-150] pA et [87.23-66.86] nm. Pour comprendre l'aspect thermodynamique, nous avons essayé de tracer l'énergie de formation en fonction de la pression d'oxygène et de la température de déposition. Les meilleures valeurs de l'énergie de formation confirment l'optimisation des conditions d'élaboration comme la température de déposition et la pression de l'oxygène.

Nous avons remarqué en particulier, que les propriétés électrique et optique des systèmes  $\text{SnO}_2$  et  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  sont affectées par les conditions expérimentales. Les meilleures valeurs de la résistance électrique en surface et la transmission optiques sont obtenues avec l'optimisation des paramètres expérimentaux. L'optimisation des conditions expérimentales est effectuée en deux étapes:

- La première concerne l'optimisation de la température et le temps de déposition et la distance entre le précurseur et le substrat selon deux facteurs : la cristallinité et l'homogénéité de la couche déposée. Les couches minces d'oxyde d'étain obtenues à une température de 400°C, un temps de 10 min et déposées à une distance  $l=24.5\text{cm}$  présentent une meilleure cristallinité et une bonne homogénéité.
- La seconde étape est consacrée à l'amélioration des propriétés électrique et optique à travers l'optimisation de la concentration massique Sb/Sn et la quantité d'oxygène utilisée en réaction chimique. Les couches minces élaborées avec un flux de 5ml/min d'oxygène et dopées à 3% d'antimoine présentent un coefficient de transmission de l'ordre de 72% et une résistance carrée de  $8.33\Omega/\square$ . De même, l'énergie de gap est clairement affectée par la concentration de dopage et le flux d'oxygène, dont l'apparition des niveaux d'énergie piégés dans la bande interdite diminue la valeur de l'énergie de gap jusqu'à 3.26 eV.

Ce travail est valorisé par la classification de nos échantillons ayant les meilleures propriétés physiques dans les domaines d'applications citées auparavant (détection des gaz et photovoltaïque).

- D'une part, la variation de la température de milieu affecte la résistance carrée et par conséquent l'énergie d'activation notamment à la température de fonctionnement d'un détecteur de gaz. La valeur de l'énergie d'activation est de l'ordre de 0.74 eV obtenue entre 150 et 300°C est supérieure à celles obtenues pour les capteurs commerciaux. De plus, le dopage à l'antimoine améliora la valeur de l'énergie d'activation et la rend similaire à celle utilisée en capteur TGS. La détection des gaz polluants a bénéficié de l'amélioration de la conductivité de l'oxyde d'étain dont la sensibilité et la sélectivité sont assurées.
- D'autre part, Au domaine photovoltaïque, nous avons utilisé la figure de mérite pour choisir les meilleures propriétés électrique et optique. Une figure de mérite de  $8.64 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$  obtenue pour une résistance en surface de  $8.34 \Omega/\square$  et une transmission de 72% est comparable aux autres travaux expérimentaux. Le travail effectué a contribué à l'amélioration du rendement des cellules photovoltaïques par la diminution considérable de la résistivité en surface et la bonne transmission dans le visible.

Le savoir-faire expérimental acquis tout au long de ce travail, nous a permis de développer nos connaissances sur les systèmes SnO<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub> dopé Sb en couches minces. Les méthodes de la croissance cristalline, les techniques de caractérisation et les logiciels de traitement de données sont aussi maîtrisés malgré les difficultés et les obstacles rencontrés au cours de ce travail.


En perspective, suite aux résultats encourageants obtenus, nous comptons dégager dans l'avenir des sujets de recherche intéressants dans ce même domaine au niveau du laboratoire (LASICOM). Le dopage par d'autres éléments métalliques tels que le Co, Fe, Mn joue un rôle très important à l'amélioration des propriétés magnétiques de l'oxyde d'étain en couches minces. L'analyse de la surface, les mesures électriques par effet Hall sont les thèmes qui seront développés prochainement. De même, on prévoit la mise en place de la technique MOCVD, la pyrolyse par spray et l'utilisation de nouveaux matériaux de la famille TCO.

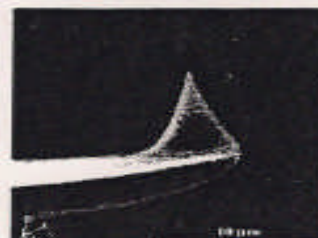
**Annexe A : caractéristiques des pointes utilisées en AFM**


**CONTACT** Ultrasharp silicon cantilevers CSCH21/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>
*Data sheet*

**SPECIFICATIONS**

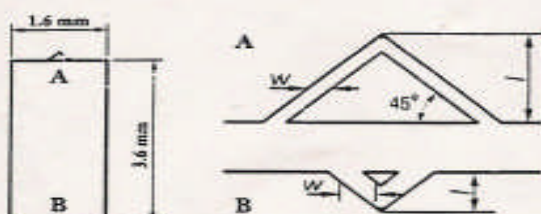
Cantilever type	A			B		
	Min	Typical	Max	Min	Typical	Max
Cantilever length, l, $\mu\text{m}$		290			110	
Cantilever length, w, $\mu\text{m}$		40			40	
Cantilever thickness, $\mu\text{m}$	0.9	1.0	1.1	0.9	1.0	1.1
Resonant frequency, kHz	7	10	13	80	110	140
Force constant, N/m	0.09	0.12	0.16	1.5	2.0	3.0








◀ SEM images of uncoated Ultrasharp silicon cantilever tip (SC21 series)



▲ Ultrasharp silicon cantilevers chip of SC21 series includes 2 triangular springs. Thickness of the chip is 0.45 mm.

This package contains 200 chips of  
**CONTACT** Ultrasharp silicon cantilevers CSCH21/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Silicon-MDT Ltd., POB 50, 103305, Moscow, Russia  
 tel: +7 (095) 532-5535 e-mail: info@siliconmdt.com  
 fax: +7 (095) 532-9338 http://www.siliconmdt.com

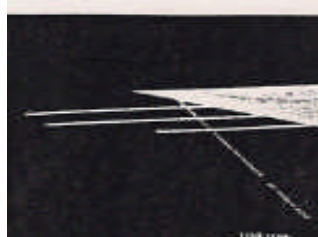



---


**NONCONTACT** Ultrasharp silicon cantilevers NSCH12
*Data sheet*

**SPECIFICATIONS**

Cantilever type	A			B			C			D			E			F		
	Min	Typical	Max	Min	Typical	Max	Min	Typical	Max	Min	Typical	Max	Min	Typical	Max	Min	Typical	Max
Cantilever length, l, $\mu\text{m}$		110			90			130			300			350			250	
Cantilever length, w, $\mu\text{m}$		35			35			35			35			35			35	
Cantilever thickness, $\mu\text{m}$	1.9	2.0	2.1	1.9	2.0	2.1	1.9	2.0	2.1	1.9	2.0	2.1	1.9	2.0	2.1	1.9	2.0	2.1
Resonant frequency, kHz	140	180	220	260	320	380	120	150	180	25	30	35	16	20	24	32	40	48
Force constant, N/m	5	6	7	12	14	16	4.0	4.5	5.5	0.30	0.35	0.45	0.20	0.25	0.30	0.55	0.65	0.75







◀ SEM images of Ultrasharp silicon cantilever tip (SC12 series)

**Tip characteristics:**

- radius of curvature less than 10 nm;
- tip height is  $10 \pm 5 \mu\text{m}$ ;
- full tip cone angle less than  $20^\circ$ ;
- tip and lever side of chip are conductive (specific resistance less than  $0.002 \Omega\text{-cm}$ );
- reflective side of lever is coated with Al.

**Annexe B** : Débitmètre utilisé pour contrôler les flux de l'Oxygène et de l'Argon.

Le contrôle du débit d'oxygène et d'argon se fait à l'aide des débitmètres digitaux de Type DFM. Ces appareils possèdent un système de contrôle avec précision basé sur la propriété de la masse volumique des éléments ou des composés chimiques.

La nécessité d'utiliser de tels appareils est justifiée par le fait que la quantité d'oxygène introduite dans la chambre de réaction affecte toutes les propriétés physiques de l'oxyde d'étain en couches minces.

Caractérisé par une sensibilité de 0.01 ml/min, le débitmètre utilisé est indispensable dans la technique APCVD non seulement pour contrôler avec précision le flux d'oxygène et d'argon mais aussi pour les quantifiés. La quantité de l'oxygène utilisée dans la réaction chimique, obtenu par le débitmètre est ensuite comparée avec les résultats de l'analyse EDS.






























Figure : Débitmètre utilisé pour le contrôle des flux de l'oxygène et de l'argon dans la technique APCVD

## Annexe C : Gaz dangereux dégagés par la technique CVD

Dans la technique CVD utilisant des gaz toxiques, il est important de prévoir un système d'évacuation des gaz qui se dégagent du processus de la réaction chimique (tableau ci-dessous). D'autres mesures de sécurité sont indispensables avant, au cours et après l'élaboration de couches minces telles que les lunettes du laboratoire, le masque pour les gaz toxiques et les réactions chimiques ( $\text{Cl}_2$ ) et les gants. De plus, il faut éviter de travailler dans des locaux non aérés.

Dans notre dispositif expérimental le système d'évacuation est formé par un tuyau rigide qui prolonge le tube en quartz sur un ventilateur puis sur un système de filtrage. Le système de filtrage est indispensable pour éviter la pollution de l'environnement.

Tableau : Exemples de gaz dégagés par la technique CVD.

Produit	Symbole de risque	Corrosif	Irritant	Nocif	Toxique	Explosif	Inflammable	Comburant
$\text{O}_2$								x
$\text{Cl}_2$	  	x	x		x			
HCl		x						
HF	  	x	x	x	x			
$\text{H}_2$							x	
$\text{H}_3$	 	x			x			
$\text{AsH}_3$	 				x		x	
$\text{BCl}_3$	 	x						
$\text{BF}_3$		x						
$\text{B}_2\text{H}_6$	 				x		x	
$\text{SiH}_2\text{Cl}_2$	 	x					x	
$\text{GeH}_4$	 				x		x	
$\text{PCl}_5$		x						
$\text{SiH}_4$	 				x		x	
$\text{SiCl}_4$		x						
CO			x	x				

## REFERENCES

1. J. montero, J. herrero, C. guillén. Solar Energy Materials and Solar Cells 94 (2010) 212-216.
2. D. M.Trucchi, A. Zanza, A. Bellucci. V. Marotta, S. Orlando. Thin Solid Films 518,16 (2010) 4738-4742
3. S. M. Huang, Y. Yao, C. Jin, Z. Sun, Z. J. Dong. Displays 29 (2008) 254-259.
4. S.H. Cho and P. K. Song. Metals and Materials International Vol 14, No. 4 (2008), pp. 505-509.
5. X. Liu, S. Chen, M. Li, X. Wang. Thin Solid Films 515 (2007) 6744-6748.
6. S. Rani, S.C. Roy, N. Karar, M. C. Bhatnagar. Solid state communications 141 (2007) 214-218.
7. S. Mihaiu, L. Marta, L. Zahrescu. Journal of European Ceramic Society 27 (2007) 551-555.
8. A. Cabot, J. Arbiol. R. Ferré. J. R. Morante. App. Phys. Lett. Vol 95. No 4. 19 February 2004.
9. E. R. Leite, M. I. B. Bernardi, E. Longo, J. A. Varela. C. A. Paskocimas. Thin Solid Films 499 (2004) 67-72.
10. T. Nakada, Y. Hirabayashi, T. Tokado. D.Ohmori. T Mise. Solar Energy 77 (2004) 739-747.
11. G. Korotcenkov, V. Macsanov, V. Brinzari, V. Tolstoy, J. Schwank, A. Cornet, J. Morante. Thin Solid Films 467 (2004) 209-214.
12. Seung Yeop Myong and al. 14<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference BARCELONA- SPAIN 30 JUNE - 4 JULY 1997.



13. M. Ristov, GJ. Sinadinovski, Thin Solid Films 123 (1985) 63-67.
14. Les Semi-conducteurs, diodes, transistors, et autres applications, G. Goudet, C. Meuleau, E. M. Deloraine. Edition 1975.
15. Gallium Arsenide ( Materials, Devices, and Circuits ). M. J. Howes D. V. Morgan. Edition: John Wiley and Sons, 1983.
16. Y. Huang, G. Li, J. Jiahan feng, Q. Zhang. Thin Solid Films 518 (2010) 1892-1896.
17. Z.W. Chen, Gliu, H.J. Zhang, Z. Jiao, M.H. Wu, C.H. shek, C.M.L. Wu, J.K.L. lai. Journal of non-crystalline Solids 355(2009) 2647-2652.
18. J. Ni, X. Zhao, X. Zheng, J. Zhao, B. Liu. Acta Materialia 57 (2009) 278-285.
19. R. Khandelwal, A. Pratap Singh, A. Kapoor, S. Grigorescu, P. Miglietta. N. evgenieva stankova, A. Perrone. Optics and Laser Technology 41 (2009) 89-93.
20. B. Benrabah, A. Bouaza, S Hamzaoui and A. Dehbi. Eur. Phys. J. Appl. Phys. 48, 30301 (2009).
21. X. F. Jin Ma, F. Y. Feng Ji, F. Zong, C Luan, H. Ma. Materials letters 62 (2008) 1779-1781.
22. J. Jouhannaud, J. Rossignol, D. Stuerger. C. R. Physique 8 (2007) 456-461.
23. C. Matei Ghimbeu, R. C. van Landschoot, J. Schoonman, M. Lumberras. Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 207-213.
24. S. Laghrib, H. Amardjia-Adnani, D. Abdi, M. Pelletier. Revue des energies renouvelables Vol. 10. N°3 (2007) 357-366.
25. M. R. Vaezi, S. K. Sadrnezhad. Materials Science and Engineering B. 140, 1-2 (2007) 73-80.
26. S. B. Patil, P. P. Patil, M. A. More. Sensors and Actuators B: Chemical. 125, 1, (2007) 126-130.

27. C. E. Rodrigues Torres, A. Fabiana Cabrera, F. H. Sanchez. *Physica B* (2007) 176-179.
28. D. R. Leite, I. O. Mazali, E. C. Aguiar, W. C. Las, M. Cilense. *J. Mater. Sci.* (2006) 41 : 6256-6259.
29. C. B. Fitzgerald, M. Venkatesan, L. S. Dorneles, R. Gunning, P. Stamenov, J. M. D. Coey, P. A. Stampe, R. J. Kennedy, E. C. Moreira, U. S. Sias. *Physical Review B*. 115307 (2006).
30. E. Elangovan, K. Ramamurthia, *Applied Surface Science*, 249, 183 (2005).
31. J. Szuber, J. Uljanow. T. Karczewska-Buczek, W. Jakubik, K. Waczynski, M. Kwoka, S. Konczak. *Thin Solid Films* 490 (2005) 54-58.
32. F. KH. Chibirova. *Modern Physics Letters B*, Vol 19, No. 23 (2005) 1119-1130.
33. S. Brahim-Belhouari, A. Bermak. *Pattern Recognition Letters* 26 (2005) 699-706.
34. R.R.Kasar, N. G. DEhpande, Y.G. Gudage, J.C. Vyas, R. Sharma. *Physica B* 403 (2008)3724-3729.
35. R. Outmzabet, N. Bouras, N. Kesri. *Thin Solid Films* 515 (2007) 6518–6520
36. V. Hopfe, D. W. Sheel, C.U.M.A. Spee, R. Tell, P. Martin, A. Beil, M. Pemble, R. Weiss, U. Vogt, W. Graehlert. *Thin Solid Films* 442 (2003) 60-65.
37. T. Boudiar, C. S. Sandu, B. Canut, M. G. Blanchin, V. S. Teodorescu, J. A. Roger. *Journal of Sol-Gel Science and technology* 26, (2003) 1067-1070.
38. M.I.B. Bernardi, L. E. Soledade, I. A. Santos, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela. *Thin Solid Films*, 405 (2002) 228-233.
39. M. A. Aegerter, A. Reich, DGanz, G. Gasparro, J. Putz, T. Krajewski. *Journal of Non-Crystalline Solids* 218 (1997) 123-128.

40. H. Had, T. Mishuku, A. Ito, K. Kato. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 17 (1988) 407-423.
41. T. Minami, T. Kakumu, K. Shimokawa, S. Takata. *Thin Solid Films* 317 (1998) 318-321.
42. B. Thangaraju, *Thin Solid Films*, 402, 71 (2002).
43. S. S. Hegedus, H. Liang, R. Gordon, 1995 NREL PV Program Review.
44. B. Eugenia. Report on spray-deposited SnO<sub>2</sub>-Si:n. Institut of applied Physics (1985).
45. S. R. Dhage, V. Samuel, V. Ravi. *Journal of Electroceramics*. 11. (2003) 81-87.
46. R. Kaplan B. Kaplan. *Turk. J. Phys* 26 (2002) 459-463.
47. P. Hu, H. Yang. *Applied Clay Science* 48 (2010) 368-374.
48. Y. Wang, M. Aponte, N. Leon, I. Ramos. R. Furlan, S. Evoy, J. Santiago-Avilés. *Semicond. Sci. Technol.* 19 (2004) 1057-1060.
49. N. A. Asryan, A. S. Alikhanyan, G. D. Nipan. *Physical Chemistry*. Vol 392, Nos 1-3, (2003) PP. 221-226.
50. V. Nehasil, P. Janecek, G. Korotchenkov, V. Matolin. *Surf. Sci.* 532-535 (2003) 415-419.
51. J.C Manificia, *Thin Solid Films* 90 (1982) 287-308.
52. M. Valetas. Thèse de doctorat. Université de Limoges. 2003.
53. J.C. Manificier and J. P. Fillard, *Thin Solid Films*, 77(1981) 67-80.
54. M. Ying, Y. Xia, Y. Sun, Y. Ma, M. Zhao, X. Hao, X. Liu. *Optics and Laser Technology* 35 (2003) 475-480.
55. Y. Tak, K. Kim, H. Park, K. Lee, J. Lee. *Thin Solid Films*, 411 (2002) 12-16.

56. W. J. Lee, Y. -K. Fang, J. -J. Ho, C. -Y. Chen, L. -H. Chiou, S. -J. Wang, F. Dai, T. Hsieh, R. -Y. Tsai, D. Huang, F. C. Ho. *Solid state electronics* 46 (2002) 477-480.
57. H. Yan, G. H. Chen, W. K. Man, S. P. Wong, R. W. M. Kwork. *Thin Solid Films* 326 (1998) 88-91.
58. M. Hayashi. N. Sugimoto. S. Fujiwara. K. Hirao, H. Nasu, K. Kamiya. *Journal of materials science* 33 (1998) 4829-4833.
59. J. Werner, G. Behr, W. Bieger, G. Krabbes. *Journal of Crystal Growth* 165 (1996) 258-267.
60. P. Y. Liu, J. F. Chen, W. D. Sun, *Vacuum*, 67, 7 (2004).
61. N. Kikuchi, E. Kusano, E. Kishio, A. Kinbara. *Vacuum* 66 (2002) 365-371.
62. Y. Matsui, Y. Yamamoto, S. Takeda. *Mat, Res. Soc. Symp. Proc. Vol 621* (2000).
63. S. Kulaszewicz. *Thin Solid Films*, 76(1981) 91-97.
64. S. Calnan, A. N. Tiwari. *Thin Solid Films*, 518 (2010) 1839-1849.
65. S. J. Ikhmayies, R N. Ahmad-Bitar. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 (2010) 878–883.
66. Xiudi Xiao, Guoping Dong, Jianda Shao, Hongbo He, Zhengxiu Fan. *Applied Surface Science* 256 (2010) 1636–1640.
67. Pv status report, Renewable Energy unit, Joint Research Centre. 2008.
68. S. P. Singh and all, *Thin Solid Films*. 127 (1985) 77-84.
69. F. G. Garcia, J. Muci. and M. S. Tomar , *Thin Solid Films* 97 (1982) 47-51.
70. S. Amtblian. Thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. 2008

71. E. Christoffel, L. Dedarge and A. Slaoui, 14<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference Barcelona - SPAIN 30 June - 4 July 1997.
72. H. Cachet and all. / Solar Energy Materials and Solar Cells 46 (1997) 101-114.
73. J. Touskova. and all, Solar Energy Materials and Solar Cells 37 (1995) 357-365.
74. S. Ray, J. Dutta, A. K. Barua, S. K. Deb. Thin Solid Films 199 (1991) 201-207.
75. Hisao Haku, Katsunobu Sayama, Tsugufumi Matsuoka, Shinya Tsuda, Shoichi Nakano, Michitoshi Ohnishi and Yukinori Kuwano, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) pp. 1323-1327.
76. M. Kojima, H. Kato, A. Imai. J. Appl. Phys. 64 (4), 15 August 1988.
77. F. Abdo. Thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. 2007.
78. S. Such, D. M. Hoffman. Chem. Mater. 12 (2000) 2794-2797.
79. S. B. Qadri, H. Kim, H. R. Khan, A. Piqué, J. S. Horwitz, D. Chrisey, W. J. Kim, E. F. Skelton, Thin Solid Films 377-378 (2000) 750-754.
80. J. Bruneaux, H. Cachet. G. Folcher, S. Bastide, C. Vard, C. Lévy-Climent. Zeitschrift Fur Physikalische Chemie. Bd. 212. S. 179-185 (1999).
81. M. Rami, E. Benamar, M. Fahoume, and A. Ennaoui. Phys. Stat. Sol. (a) 172, 137 (1999).
82. V. De La Garza-Guadarrama. 2<sup>nd</sup> Word Conference And Exhibition On Photovoltaic Solar Energy Conversion 6-10 July 1998 Vienna. AUSTRIA
83. H. Cachet, G. Flocher, J. Bruneaux. Proceeding of the Workshop on Quantum Solar Energy conversion – (QUANTSOL'98). March 8-14. 1998. Bad Hofgastem. Austria.

84. Zs. J. Horvath and all. 2<sup>nd</sup> World Conference And Exhibition On Photovoltaic Solar Energy Conversion 6-10 July 1998 Vienna. AUSTRIA.
85. X. Deng, G. Miller, R. Wang, L. Xu and A. D. Compaan, 2<sup>nd</sup> World Conference And Exhibition On Photovoltaic Solar Energy Conversion 6-10 July 1998 Vienna. AUSTRIA.
86. B. Han, M. Worz, G. Heindel, E. Pschorr-Schoberer, W. Gebhardt. Materials Science Forum Vols. 287-288 (1998) pp. 339-342.
87. E. Ocampo, R. Arce, R. R. Koroepki, R. H. Buitrago. Solar Energy Materials and Solar Cells 36 (1995) 327-337.
88. T. Serin, N. Serin, S. Karadeniz, H. Sari, N. Tugluoglu, O. Pakma. Journal Of Non-crystalline solids 352 (2006) 209-215.
89. J. Melsheimer and D. Ziegler, Thin Solid Films, 109 (1983) 71-83.
90. A. Koutsogianni and D. Tsamakis, J. Phys. IV France 11 (2001).
91. J. Lee. Thin Solid Films 516 (2008) 1386 – 1390
92. I. Saadeddin, B. Pecquenard, J. P. Manaud, R. Decourt, C. Labrugere. T. Buffeteau, G. Campet. Applied Surface Science 253 (2007) 5240–5249.
93. S. Lee, B. Park. Thin Solid Films 510 (2006) 154-158.
94. E. Elangovan, S. A. Shivashankar, K. Ramamurthia, Journal of Crystal Growth, 276 (2005) 215-221.
95. T. Lim, C. Kim, B. Kim, B. Choi, K. Shim. Journal Of Materials in Electronics 16 (2005) 71-76.
96. H. Kim, A. Piqué. App. Phys. Lett. Vol 84. No 2. 12 January 2004.
97. J. Ma, X. Hao, S. Huang, J. Huang, Y. Yang, H. Ma. Appl. Surf. Sci. 214 (2003) 208-213.
98. X. Hao, J. Ma, D. Zhang, X. Xu, Y. Yang, H. Ma S. Ai. Appl. Phys. A75 (2002) 397-399.

99. Jin Ma, X. Hao, H. Ma, X. Xu, Y. Yang, S. Huang, D. Zhang, C. Cheng. *Solid State Communications*, 121 (2003) 345-349.
100. X. Hao, J. Ma, D. Zhang, Y. Yang, X. Xu, F. Chen, H. Ma. *Appl. Surf. Sci.* 189 (2002) 157-161.
101. Koichi Suzuki and Mamoru Mizattashi, *Thin Solid Films*, 97 (1982) 119-127.
102. R. Pommier, C. Gril and J. Marucchi. *Thin Solid Films*, 77(1981) 91-97.
103. R. Chandrasekhar, K.L. Choy. *Journal of Crystal Growth* 231 (2001) 215-221.
104. L. Eisgruber, J. R. Engel, R. E Hollingsworth and P. K. Bhat, R. Wendt *J. Vac. Sci. Technol. A* 17(1), Jan/Feb 1999
105. D. V. Morgan, Y. H. Aliyu, R. W. Bunce, A. Salehi. *Thin Solid Films* 312 (1998) 268-272.
106. I. Baia, M. Quintala and R. Martins. 14<sup>TH</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference. Barcelona. SPAIN. 30 June - 4 July 1997.
107. W. Wu, B. Chiou, *Appl. Surf. Sci.* 68 (1993) 497-504.
108. T. Maruyama, K Fukui, *Thin Solid Films* 203 (1991) 297-302.
109. A. Hjortsberg, I. Hamberg, C. G. Granqvist. *Thin Solid Films*, 90(1982) 323-326.
110. Jin Ma, Feng Ji, Hong-lei Ma and Shu-ying Li, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13(1), Jan/Feb 1995.
111. R. Cavicchi, V. Sukharev, S. Semancik. *Surface Science* 418 (1998) L81-L88.
112. T. Kunt, T. McAvoy, R. E. Cavicchi. S. Semancik. *Sensors and Actuators B* 53 (1998) 24-43.
113. M. Gaidi. Thèse de doctorat. Institut National Polytechniques de Grenoble. 1999.

114. R. E. Cavicchi, J. S. Suehle, K. G. Kreider, B. L. Shmaker, J. A. Small, M. Gaitan. Appl. Phys. Lett. 66 (7), 13 February 1995.
115. Yude Wang, Qiuying Mu, Guofeng Wang, Zhenlai Zhou. Sensors and Actuators B 145 (2010) 847–853
116. Yude Wang, Qiuying Mu, Guofeng Wang, Zhenlai Zhou. Sensors and Actuators B 145 (2010) 847–853.
117. R. Diaz Delgado. Thèse de doctorat. Université de Barcelona. 2002.
118. W. H. Brattain, J. Bardeen. Bell systems tech. J. 32 (1953),1.
119. R. Ramamoorthy, M. K. Kennedy, H. Nienhaus, A. Lorke, F. E. Kruis, H. Fissan. Sensors and Actuators B (2003) 281-285.
120. A. Ahmad, J. Walsh. Journal Of Materials Science 38 (2003) 4325-4332.
121. T. Seiyama, A. Kato, K. Fukiishi et M. Nagatini, Anal. Chem, 34 (1962), 1502
122. D. M. Mukhamedshina, N. B. Beisenkhanov, K. A. Mit, I. V. Valitova, V. A. Botvin. Thin Solid Films 495 (2006) 316-320.
123. N. Bauduin. Thèse de doctorat. Université Paris VI. Pierre et Marie CURIE. 2001.
124. Introduction au magnetism. Abdelhamid Layadi. OPU. 2004.
125. V. Pimpinelli, Physique de la croissance cristalline, Edition Alea Saclay, 1995.
126. M. Watanabe. Japanese. Journal of Applied Physics. Vol. 19, No. 10, (1980) pp. 1853-1862.
127. T. Kololuoma, A. H. Karkkaainen, A. Tolonen, J. T. Rantala. Thin Solid Films 440 (2003) 184-189.
128. La lettre des Sciences Physique. Groupe Photovoltaïque du laboratoire PHASE. 31-11-1996.



129. B. Laforge. Thèse de doctorat. Institut National Polytechniques de Lorraine. Ecole des Mines de Nancy. 2006.
130. N. Vivet. Thèse de doctorat. Université de Caen Basse- Normandie. 2008.
131. Oxide Semiconductors ; Volume 4. JALZEBSKI , Permagon press 1973.
132. K. Yoo, N. Cho, H. Song, H. Jung. Sensors and Actuators B 24-25 (1995) 474-477.
133. Liaisons Chimiques « structure et réactivité » Alain Sevin. Dunod, Paris. 2006.
134. Le cours de Physique de FEYNMAN 2. Interedition. Paris. 1979.
135. JCPDS- International Center for Diffraction Data. Card no. 41-1445. 1997(SnO<sub>2</sub>), Card no. 43-1071. 1991(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Card no. 33-0111. 1979(Sb<sub>6</sub>O<sub>13</sub>).
136. Théorie Quantique du Solide. Ch. Kittel. Dunod. Paris. 1967.
137. Physique des solides. N. W. Aschcroft et N. D. Mermin. EDP Sciences. 2002.
138. The Physics of Solids. R. Turton. OXFORD University Perss. 2000.
139. E. R. Leite, I. Weber. J. A. Varela, E. Longo. Adv. Mater. 12 (2000) 965.
140. B. Kozyrkin. J. Phys. IV. France 11 (2001).
141. Introduction à la cristallographie et à la Chimie Structurale. M. Van Meerssche. Edition PEETERS. Leuvin. Paris. 1984.
142. Y. Wang, J. Ma, F. Ji, X. Yu, H. Ma. Journal of Luminescence 114 (2005) 71-76.
143. M. Bagheri-Mohagheghi, M. Shokooh-Saremi. Semicond. Sci. Technol. 19 (2004) 764-769.
144. M. Batzill, K. Katsiev, U. Diebold. Surf. Sci. 529 (2003) 295-311.

145. F. R. Sensato, R. Custodio, M. Calatayud, A. Beltran, J. Andres, J. R. Sambrano, E. Longo. Surf. Sci. 511 (2002) 408-420.
146. J. Oviedo, M. J. Gillan. Surf. Sci. 513 (2002) 26-36.
147. T. T. Rantala, T. S. Rantala, V. Lantto. Materials Science in Semiconductor Processing. 3 (2000) 103-107.
148. B. Slater, R. Catlow. D. Williams, A. Marshall Stoneham. Chem. Commun. (2000)1235-1236.
149. M. Batzil, A. M. Chaka, U. Diebold. Europhys. Lett. 65 (1), PP. 61-67 (2004).
150. C. Terrier, J. P. Chatelon, R. Berjoan, J. A Roger, Thin Solid Films 263, 37 (1995).
151. M. Kojima, H. Kato, M. Gatto. Phil. Mag. B 68, 215 (1993).
152. K. Kim, S. Yoon, W. Lee, K. Kim. Surface and Coatings Technology 138 (2001) 229-236.
153. E. Elangovan, K. Ramamurthi, Cryst. Res. Technol. 38. No 9. (2003) 779-784.
154. K. C. Mishra, K. H. Johnson, P. C. Schmidt. Phys. Rev. B Vol. 51 N. 20 (1995) 13972.
155. O. N. Mryasov, A. J. Freeman. Phys. Rev. B. Vol. 64 (2001) 233111
156. J. Oviedo, M.J. Gillan. Surface Science 513 (2002) 26–36
157. Yoichi Yamaguchi, Kenji Tabata, Tatsuaki Yashima. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 714 (2005) 221–233
158. E. Rzepka, J. P. Roger, P. Lemasson, R. R. Tripoulet. Journal Of Crystal Growth 197 (1999) 480-484.
159. M. Calatayud, J. Andres. A. Beltran. Surf. Sci. 430 (1999) 213.

160. S. Cahen, N. David, J. M. Fiorani, A. Maitre, M. Vilasi. *Thermochimica Acta* 403 (2003) 275-285.
161. L. Sylla. Thèse de doctorat, Institut National Polytechniques de Grenoble. 2008.
162. Kutomi and T. Nobusawa, *Tech. Rep. Kansai Univ.* 18 (1977)
163. G. N. Advani, A. G. Jordan, C. H. P. Lupis, R. L. Longini. *Thin Solid Films* 62 (1979) 361-368.
164. Handbook of physical quantities, Igor S. Grigoriev and Evgeniiz. Meilikhov. CRC Press, 1997.
165. *Traité des Matériaux 4 "Analyse et Technologie des Surfaces"*. H. J. Mathieu. Press Polytechniques et Universitaires Romandes. 2003.
166. *Les Surfaces Solides « concepts et méthodes »*. S. Andrieu et P. Muller. EDP Sciences/ CNRS Editions. 2005.
167. A. Marty, S. Andrieu. *Journal de Physique IV. Colloque C7, supplément au journal de physique III. Volume 6, Novembre 1996.*
168. Traité des Matériaux. J. P. Mercier. Edition 3. Press Polytechniques et Universitaires romandes. 1999.
169. W. L. Bragg. 1942a *Nature*. 149. 511.
170. *Surfaces, Interfaces et Films Minces* Bernard Agius Dunod BORDAS, Paris. 1999.
171. E. Elangovan, K. Ramesh, K. Ramamurthi, *Solid State Communications*, 130, (2004) 523-527.
172. D. Ganz, G. Gasparro, M. A. Aegerter. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 13 (1998) 961-967.
173. J. Hu and R. G. Gordon (1992 American Institute of Physics).
174. J. Sanon, R. Rup, A. Mansingh, *Thin Solid Films* 190 (1990) 287-303.

175. I. Saadeddin. Thèse de doctorat. Université de Bordeaux I. 2007.
176. B. Ferrand. EDP Sciences, 2003. Collection SFO 8 (2003) 3-21.
177. Handbook Of Technologies for Films And Coatings ( Sciences, Technology And Applications ) Rointan F. Bunshah, Second Edition. Noyes Publications, 1994.
178. J. Garandet. EDP Sciences, 2003, Collection SFO - Vol. 8 8, 23-55 (2003).
179. M. Hecq, J. Van Cakenberghe. Thin Solid Films, 12(1972)453-456.
180. D. M. Mattox. J. Vac. Sci. Technol. 17 (1) jan/fe. (1980).
181. J. Dalla Torre « Simulation à l'échelle atomique de la croissance de films minces » Thèse d'état. Université Paul Sabatier de Toulouse (2000).
182. Heterojunction and Metal Semiconductor Junction.A. G. MILNES and D.L. FENCHT Academic Press.1972.
183. Tapio T.Rantala, Tuomo S. Rantala, V. Lantto. Materials Science in Semiconductor Processing 3 (2000) 103 – 107.
184. Handbook Of physical Vapor Deposition"Film Formation, Adhesion, Surface, Preparation and Contamination control". D.M. Mattox. Noyes Publications. 2008.
185. V. B. Zaytsev, A. A. Zhukova, M. N. Romyantseva, A. A. Dobrovolsky, L. Calvo, A. M. Gaskov. Journal Of Crystal Growth 312 (2010) 386-390.
186. Thin Film Process , John L. Vossen,Werner Kern, Academic press, 1978.
187. Materials Science Of Thin Films (Deposition & Structure) . MILTON OHRING . Second Edition. Academic Press, 2002 .
188. X. Pan, J. G. Zheng. Mat, Res. Soc. Symp. Proc. Vol 472 (1997).
189. Circuits Intégrés En Arséniure De Gallium (Physique, Technologie et règles de conception). R.Castagné. Edition MASSON, 1989.

190. Y. Hayashi, K. Kondo, K. Murai, T. Moriga, I. Nakabayashi, H. Fukumoto, K. Tominaga. *Vacuum* 74 (2004) 607-611.
191. E. Leja, T. Pisarkiewicz, A. Kolodzies. *Thin Solid Films*, 67(1980) 45-48.
192. Traitement de surfaces en phase vapeur. Alain Galerie. Hermès Science Publications. Paris. 2002.
193. S. Tintignac. Thèse de doctorat. Université Paris-Est. 2008.
194. G. Blandenet, M. Court and Y. Lagarde, *Thin Solid Films*, 77(1981) 81-90.
195. Paraguay F, Estrada W L, Acosta Ndr, Andrade E, Miki-Yoshida M. *Growth. Thin Solid Films*. 350: 192-202 ,1999.
196. W. Hellmich, C. Braunmuhl, G. Muller, G. Sberveglieri, M. Berti, C. Perego. *Thin Solid Films* 263 (1995) 231-237.
197. Hulya Demiryont, Nilgum Teley, *Thin Solid Films* 101 (1983) 345-356.
198. T. Fang, W. Chang. *Appl. Surf. Sci.* 220 (2003) 175-180.
199. R. Brutsch. *Thin Solid Films* 126 (1985) 313-318.
200. S. Veprek, *Thin Solid Films*, 130 (1985) 135-154.
201. J. M. Blocher and all, *Thin Solid Films*, 77(1981) 51-63.
202. S. Haireche, A. Boumeddiene et M. Sidoumou « Mise au point de la méthode d'élaboration de couches minces CVD. Application aux systèmes SnO<sub>2</sub>/verre et SnO<sub>2</sub>/quartz » Congrès Euro-Méditerranéen de la matière condensée, Tlemcen 4 – 6 juin 2001.
203. Identification Spectrométrique de composés organiques. Silverstein, Basler et Morill. Université de Deboeck, 1998.
204. D. Akessler, Z. Olami, J. Oz, I. Procaccia, E. Somfai, L. M. Sander. *Physical Review E* Vol. 57. N° 6 (1998).
205. J. Parkinson, K. E. Kadler, A. Brass. *J. Mol. Biol.* (1994) 247. 823-831.

206. M. Baumer, H. Freund. Progress in Surface Science 61 (1999) 127-198.
207. Description des monocristaux parfaits. V. Berland et P. Galy. Ellipses. Edition marketing S.A., 1999
208. C. Wieczorek. Thin Solid Films.126 (1985) 227-232.
209. K. Montasser, S. Hattori, S. Morita, Thin Solid Films.177 (1984) 311-317.
210. Y. Pauleau, Thin Solid Films.122 (1984) 243 – 258.
211. J. Holleman and J. Middelhoek, Thin Solid Films 114 (1984) 295-309.
212. C. Cobianu and C. Pavelescu, Thin Solid Films, 117 (1984) 211-216.
213. N. Srinivasa Murty and S. R. Jawalekar, Thin Solid Films, 108 (1983) 277-283.
214. M. Stolz, K. Hieber and C. Wieczorek, Thin Solid Films, 100(1983) 209-218.
215. D. K. Murti, T. L. Bluhm. Thin Solid Films 87 (1982) 57-61.
216. N. Deepak Kumar, M. N. Kamalasanan, S Chandra. Appl. Phys. Lett. 65 (11), 12 September 1994.
217. B. Leon. « Laser-Induced Chemical Vapour Deposition » Comett First Summer School on Thin Film Processing and Characterization. Luminy, Marseille, 18-29 July 1994.
218. S. S. Simeonov, E. I. Kkafedjiiska and A. L. Guerassimov Thin Solid Films, 115 (1984) 291-298.
219. R. Bachelet. Thèse de doctorat. Université de Limoges. 2006.
220. Principe d'Analyse Instrumentale. D. A. SkooG. De boeck. Diffusion s. a, 2003.
221. L. J. Van Der Pauw. Philips Research Reports Vol. 13, No. 1 (1958).
222. Daniel Laser, Thin Solid Films 90 (1982) 317-321.

223. An Introduction to the Properties of Engineering Materials. K. J. Pascoe. Van Nostrand Reinhold Company London. 1972.
224. A. Garcia Murillo. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard Lyon I. 2002.
225. B. Canut, V. Teodorescu, J. A. Roger, M. G. Blanchin, K. Daoudi, C. Sandu. Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B 191 (2002) 783-788.
226. Théorie de l'ellipsométrie. Techniques de l'ingénieur. Traité Mesures et controle. R 6 490.
227. J. M. Frigerio ; « Caractérisation optique des couches minces et des cristaux massifs » Spectrométrie et Ellipsométrie Spectroscopique, Université Pierre et Marie Curie ( France), les Houches 23 - 27 Avril (2001)
228. Elements of X-Ray Diffraction. B. D. Cullity. Addison-Wesley Publishing Company, INC. 1978.
229. Spectroscopie. J. Michael Hollas. Dunod. Paris. 1998.
230. C. S. Fadley. Diffraction and Holography with Photoelectrons and Fluorescent X-rays. School on the Use Synchrotron Radiation in Science and Technology. Miramare. Trieste, ITALY. 3/11-5/12. 1997.
231. Analyse Structurale et Chimique des Matériaux J. Eberhart. Dunod, Paris. 1997.
232. W. L. Bragg. Cryst. State. 1 (1946) 189.
233. B. D. Cukkity. Elements of X-ray diffraction. A. W. Pub. Comp. Inc. 1978. PP. 99-106.
234. B. D. Cukkity. Elements of X-ray diffraction. A. W. Pub. (1970) PP. 102.
235. B. D. Cukkity. Elements of X-ray diffraction. A. W. Massachusetts. 1956. PP 99.

236. K. Sun, J. Liu, N. D. Browning. *Journal of Catalysis* 205 (2002) 266-277.
237. S. Vilain. Thèse de doctorat. Université de Reims Champagne-Ardenne. 1998.
238. G. B. Hoflund and all. *Thin Solid Films*, 78(1981) 357-363.
239. Z. Wang. Thèse de doctorat. Université de Reims Champagne-Ardenne. 1997.
240. O. Pietrement. Thèse de doctorat. Université de Reims Champagne-Ardenne. 2000.
241. D. Pastré. Thèse de doctorat. Université de Reims Champagne-Ardenne. 1999.
242. Manuel de Nova "NT\_MDT" AFM (site d'Internet: [www.ntmdt.com](http://www.ntmdt.com)).
243. Lateral Force Microscopy. Frisbie C. D, Rozsnyai A., Noy A., Wrighton M.S., and Lieber C.M., 1994. Functional group imaging by chemical force microscopy. *Science* 265:2071-2074. (Site internet).
244. L.B.Valdes, " Resistivity Measurement on Germanium for Transistors" *proc. IRE* 42, 427, Feb. 1954
245. M. Yamashita, "Geometrical Correction Factor for Resistivity of Semiconductors by the Square Four-Point Probe Method" *Japan. J. Appl. Phys.* 25, 563-567, April 1986.
246. S. Murashima and F. Ishibashi, "Correction Devisors for the Four-Point Probe Resistivity Measurement on cylindrical Semiconductors II" *Japan. J. Appl. Phys.* 23, 1499-1504, Nov. 1984.
247. D. S.Perloff, "Four-point Probe Sheet Resistance Correction Factors for Thin Rectangular Samples" *solide-state Electron.* 20, 681-687, Aug. 1977.
248. D. S.Perloff, "Four-point Probe Correction Factors for use in measuring large diameter Doped semiconductor wafers " *J. Electrochem. Soc.* 123, 1745-1750, Nov. 1976.



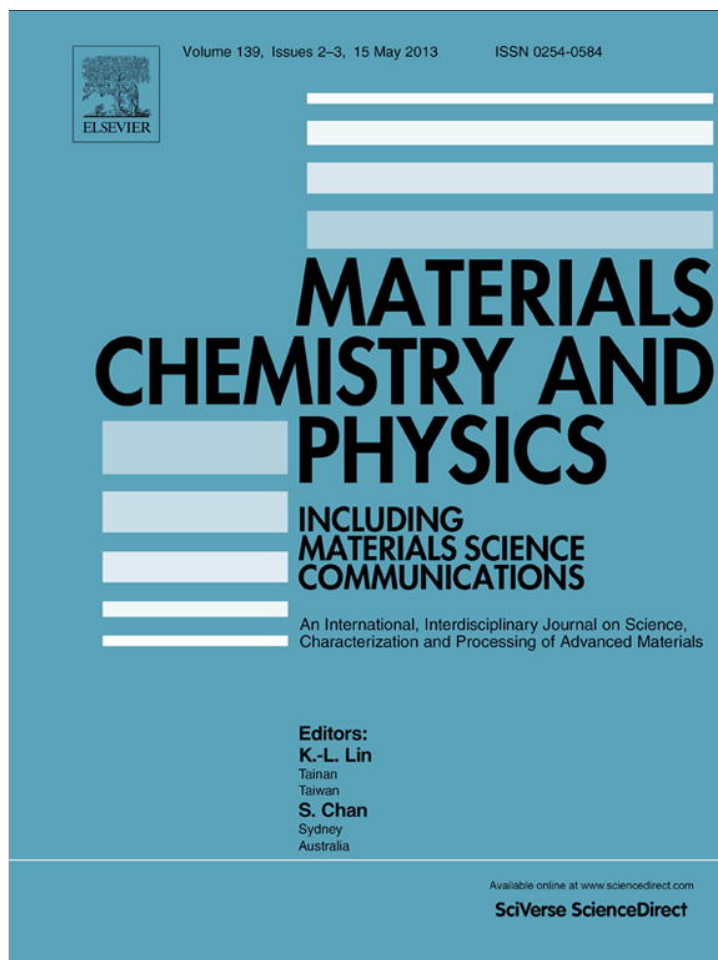
249. M. Yamashita and M. Agu, "Geometrical Correction Factor for Semiconductor Resistivity Measurements by Four-Point Probe method" Japan. J. Appl. Phys. 23, 1499-1504, Nov. 1984.
250. F. M. Smits, "Measurement of Sheet Resistivities with the four-point Probe" Bell Syst. Tech J. 37, 711-718, May 1958
251. Uhler, Jr., "The potentials of Infinite Systems of Sources and Numerical solutions of Problems in Semiconductor Engineering" Bell Syst. Tech. J. 34, 105-128, Jan. 1955.
252. M. G. Buehler, "A Hall Four-Point Probe on Thin Plates" Solide-state Electron. 10, 801-812, Aug. 1967
253. M. G. Buehler, "Measurement of the Resistivity of a thin Square Sample with a Square Four-Probe Array" Solide-State Electron. 20, 403-406, May 1977.
254. Semiconductors and semimetals; Volume 3. "Optical properties of III-V compounds" R. K. Willardson and Albert C. Beer, Academic press 1967.
255. B. Thangaraju and P. Kaliannan, J. phys. D: Appl. Phys. 33(2000) 1054-1059.
256. M. Kojima, H. Kato, M. Gatto, Phil Mag. B 68 (1993) 21.
257. J. Han, H. Zhou, Q. Wang. Materials Letters 60 (2006) 252-254.
258. A. Martel, F. Caballero-Briones, P. Quitana, P. Bartolo-Pérez, J.L. Pena. Surface and coatings Technology 201 (2007) 4659-4665.
259. H.T. Feng, R.F. Zhuo, J.T. Chen, D. Yan, J.J. Feng, H.J. Li, S. Cheng, P.X. Yan. Physica E 41 (2009) 1640-1644
260. J. Zhang, L. Gao. Materials Chemistry and Physics 87 (2004) 10-13.
261. S. Haireche, A. Boumeddiene, A. Boufelfel. Phys. Chem. News, 44, 115 (2008).

262. K. Hwang, J. Jeong, Y. Jeon, K. Jeon, B. Kim. *Ceramics International* 33 (2007) 505-507.
263. Z. Stryhal, J. Pavlik, S. Novak, A. Mackova, V. Perina, K. Veltruska. *Vacuum* 67 (2002) 665-671.
264. M. Batzill, U. Diebold. *Progress in Surface Science* 79 (2009) 47-154.
265. M. Chen and all *J. phys. D: Appl. Phys.* 33(2000) 2538-2548.
266. S. Haireche, A. Boumeddiene, A. Guittoum, A. El Hdiy, A. Boufelfel. *Materials Chemistry and Physics* 139 (2013) 871-876
267. U. Weimar and W. Göpel, A. c. measurements on tin oxide sensors to improve selectivity and sensitivities, *Sensors and Actuators B* 26-27 (1995)13-18
268. G. behr and W. Fliegel, electrical properties and improvement of the gas sensitivity in multipte-doped SnO<sub>2</sub>, *Sensors and Actuators B* 26-27(1995)3 3-37.
269. U. Schmatz, G. Delabouglise and M. Labeau, electrical and microstructural studies of SnO<sub>2</sub> ceramics obtained by tin sulfate pyrolysis, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 141, No. 11 (1994) 3254-3258.
270. P. K. Clifford, Homogeneous semiconducting gas sensors: a comprehensive model, *Proc. Int. Meet. On Chemical sensors*, Fukuoka, Japan, T. Seiyama et al. (eds), Kondansha, Tokyo/Elsevier, Amsterdam (1983) 135-146.
271. T. Arai, I. Imai. *J. Phys. Soc. Jpn.* 15 (1960) 916.
272. N. M. A. Hadia, S. V. Ryabtsev, E. P. Domashevskaya; P. V. Seredin. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 48, 10603 (2009).
273. G. Haacke. *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 4086.
274. A. Boumeddiene, F. Bouamra, M. Rérat, H. Belkhir. *Applied Surface Science* 284 (2013) 581– 587

275. K.J. Button, C.G. Fonstad, W. Debrodt, Phys. Rev. B4, 4539 (1971)
276. Mi Wang, Yanfeng Gaob, Zhang Chenb, Chuanxiang Caob, Jiadong Zhou, Lei Daib, Xuhong Guoa. Thin Solid Films Volume 544, 1 October (2013), 419–426
277. K. Ravichandran, K. Thirumurugan, N. Jabena Begum, S. Snega. Superlattices and Microstructures 60 (2013) 327–335.
278. N.B. Ibrahim, M.H. Abdi, M.H. Abdullah, H. Baqiah. Applied Surface Science 271 (2013) 260– 264.
279. K. Gopinadhan, Subhash C. Kashyap, Dinesh K. Pandya, Sujeet Chaudhary. Journal of Applied Physics 102, 113513 (2007).
280. Kai-Cheng Zhang, Yong-Feng Li, Yong Liu, Yan Zhu. Journal of Applied Physics 112, 043705 (2012).
281. S. S. Pan, G. H. Li, L. B. Wang, Y. D. Shen, Y. Wang, T. Mei, X. Hu. Journal of Applied Physics. 95, 222112 (2009).
282. Pawan Chetri, Bhamyarswa Saikia, Amarjyoti Choudhury. Journal of Applied Physics. 113, 233514 (2013).
283. Kai-Cheng Zhang, Yong Liu, Yong-Feng Li, Yan Zhu. Journal of Applied Physics. 113, 053713 (2013)
284. Wei Wei, Ying Dai, Meng Guo, Kangrong Lai, Baibiao Huang. Journal of Applied Physics. 108, 093901 (2010).
285. A. A. Alsac, A. Yildiz, T. Serin, N. Serin. Journal of Applied Physics. 113, 063701 (2013).
286. Isao Tanaka, Fumiyasu Oba, Kazuyoshi Tatsumi, Masahiro Kunisu, Masanobu Nakano, Hirohiko Adachi. Materials Transactions, Vol. 43, No. 7 (2002) pp. 1426 to 1429.
287. Hua Jin, Wei Lin, Ying Zhang, Jia Zhu, Yi Li, Yongfan Zhang, Kaining Ding, Xin Huang, Wenkai Chen. Theor. Chem. Acc. (2012) 131:1231.

288. Y. Yamaguchi, K. Tabata, T. Yashima. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 714 (2005)221-233.
289. D. Alfè, M. J. Gillan, G. D. Price. Journal of Chemical Physics. Vol.116, N. 16. 22 april 2002.

Provided for non-commercial research and education use.  
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

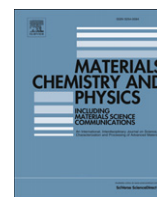
In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/authorsrights>



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

## Materials Chemistry and Physics

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/matchemphys](http://www.elsevier.com/locate/matchemphys)Structural, morphological and electronic study of CVD SnO<sub>2</sub>:Sb filmsS. Haireche<sup>a</sup>, A. Boumeddiene<sup>a</sup>, A. Guittoum<sup>b</sup>, A. El Hdiy<sup>c</sup>, A. Boufelfel<sup>d,\*</sup><sup>a</sup> Laboratoire LASICOM, Faculté des Sciences, Université Saâd Dahlab de Blida, Algeria<sup>b</sup> Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA), Alger 16000, Algeria<sup>c</sup> Laboratoire LMEN, Université de Reims Champagne ardenne, Reims, Cedex 2, France<sup>d</sup> Laboratoire de physique, Université du 08 mai 45, Guelma 24000, Algeria

## H I G H L I G H T S

- The thickness was a nonlinear function of the reaction time.
- Minimal value of  $8.0 \Omega \square^{-1}$  for a 3% concentration and 3.60 eV energy gap.
- Surface morphology is dopant dependant.

## A R T I C L E I N F O

## Article history:

Received 11 February 2012

Received in revised form

27 January 2013

Accepted 18 February 2013

## Keywords:

Oxides

Thin films

Chemical vapour deposition (CVD)

Atomic force microscopy (AFM)

Rutherford backscattering spectroscopy

(RBS)

Electrical properties

## A B S T R A C T

We have prepared solid thin film samples of SnO<sub>2</sub>:Sb in different ratios using atmospheric pressure chemical vapour deposition technique APCVD. The chemical composition was determined with Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) within an error of 1%. X-ray diffraction was used to study the influence of Sb concentration on the lattice parameters and preferred orientations. We have found that sample of concentration 4% showed a (200) preferred orientation. The AFM and SEM images showed that the surface roughness of our samples was influenced by the doping concentrations. The lowest electrical surface resistance was  $8.0 \Omega \square^{-1}$  for a 3% concentration sample. We found that the contribution to the metallic state is influenced by oxygen vacancy and Sb doping. Also, the sample of good electrical conductive property has an optical gap of 3.60 eV band at room temperature.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The last few years renewed interest in transparent conducting oxides (TCO) has been noticed. This is due basically to the flourishing markets in architectural applications; microelectronics applications and thin film solar cells [1–5]. On the other hand the scientific progress in the field of these materials especially tin oxides has included novel deposition methods, and approaches to developing both an improved basic understanding of the materials themselves as well as models capable of predicting performance limits [6–11].

Inspired by the pioneering work of Kane et al., and researchers later on we have revisited the antimony doped tin oxide system (ATO) [12]. ATO is one of the investigated and used transparent

conductive oxides due to its useful properties such as high transmittance in the visible region of the spectrum and high conductivity [13]. ATO thin films can be prepared by almost all techniques known for the deposition of thin films (e-beam evaporation, chemical vapour deposition, pulsed laser deposition, dip coating, spray pyrolysis, ion beam sputtering, magnetron sputtering, and thermal evaporation). In all techniques the growth parameters involved decide on the thin film physical quality such as conductivity and transmittance [9,14–19].

In this paper we report on the preparation and the characterisation of tin oxide and antimony doped tin oxide thin films (TO and ATO). We have used atmospheric pressure chemical vapour deposition (APCVD) to deposit our thin films. The total thickness versus the reaction time is modelled. Structural and morphological characterisations of our samples are given. We report the effect of flow rate of the gas carrier, oxygen in our case, and the antimony doping concentration on the conductivity of our samples. The optical properties were measured at room temperature.

\* Corresponding author. Tel.: +213 6 68494575; fax: +213 37 21 58 51.

E-mail addresses: [ahboufelfel@gmail.com](mailto:ahboufelfel@gmail.com), [enseignement.physique@gmail.com](mailto:enseignement.physique@gmail.com) (A. Boufelfel).

## 2. Sample preparation

Excellent reviews about the fundamentals of CVD are available today [20–25]. CVD is governed by chemical reactions and the deposition growth rate of the film is therefore controlled by the rate of these reactions. The chemical reaction is activated by thermal energy, photons, electrons, ions, in combination.

We have used a fully controlled thermally activated chemical vapour deposition at atmospheric pressure set up, known by the acronym (APCVD), to deposit solid thin film samples of SnO<sub>2</sub> and doped SnO<sub>2</sub>:Sb in different ratios, from 1 to 6%. Here the variation of Sb is in wt %. The thermal energy is applied from the furnace surrounding the reactor tube (Hot-wall CVD). We have used a three temperature zones horizontal tubular furnace where each temperature zone can be controlled separately within an uncertainty of 1 °C. The interior diameter of the furnace tube was 5 cm and the maximum temperature which could be reached was 1300 °C for each zone. On the other hand, the diameter of the reactor quartz tube was 2 cm in which the crucible and the substrates were put in the first zone and the second zone respectively. We have found that the optimal distances for our samples growth were in the range [23–27.5] cm and the temperature window was between 400° and 700 °C. The quantities of the starting chemical powders (SnCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O) and the doping (SbCl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O) were put in an alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) crucible precisely weighed before and after the reaction. The inlets were oxygen and argon or nitrogen gases controlled with separate flowmeters, the rates were 5 ml min<sup>-1</sup> for oxygen and 3 ml min<sup>-1</sup> for argon. Our tin oxides thin film samples were deposited on clean glass substrates from a vapour phase resulting from the reaction (SnCl<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> → SnO<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub>), where the compound SnO<sub>2</sub> was obtained from the evaporation of the powder (SnCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O) mixed with oxygen flux. After the deposition of the films, the samples were thermally treated at 200 °C under an argon flux for 15 min [26].

## 3. Results and discussion

### 3.1. Thickness measurements

The relative chemical composition was determined with Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) within an error of 1% and the absolute thicknesses were within 5%. We have used the 2 MeV van de Graaf facilities at Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA), where alpha ion beam was used as a probing tool. A software was used to analyse the raw data especially for light atoms were signals were buried in the substrate constituents. Our stoichiometries were consistent with our CVD calibrations to within the experimental errors. These errors were estimated from the numerical analysis of the data since Sb and Sn signals were overlapping, therefore a clear integration of each peak was not possible.

Another less expensive technique, ellipsometry, gave us within the RBS error the total thickness *d*. We found that the thickness deposited on the substrate was not a totally linear function of the reaction time, keeping in mind that the reaction growth rate was held constant within a margin error of 1% which corresponds to the regulation of the first zone of the furnace, but only the first few minutes of growth was linear and later times a nonlinear drag to the growth process was noticed which might be fitted to the square of the reaction time (Fig. 1). We may explain this behaviour simply by the fact that at the early stages, the sticking probability of the atoms onto the glass substrates was higher than the sticking onto the newly formed film of the same atoms at later stages. This is due to the fact that the impinged atoms free the deposited film's atoms by giving away some of their energy in the process of scattering. This process cascades and becomes very important at higher

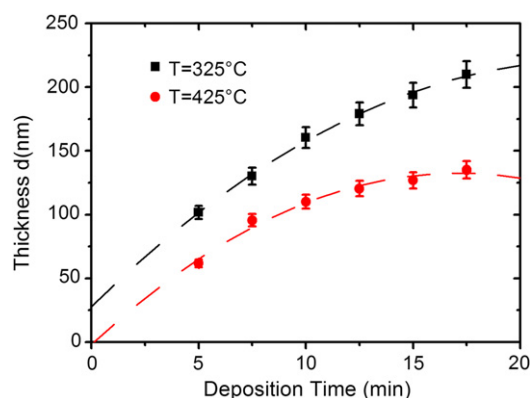


Fig. 1. Thicknesses of APCVD deposited SnO<sub>2</sub> thin films on glass substrates in time. The error bars indicate the uncertainties as estimated from the ellipsometry technique.

temperatures of the glass substrates which will influence directly the total thickness of the deposited film. Indeed, in Fig. 1, films grown on the same glass substrates heated at different temperatures showed total thicknesses higher for substrate at lower temperature than for substrate at a higher temperature with all other parameters kept constant. Within the experimental errors the fit of the data to the polynomial of a second rank is clearly acceptable despite the fact that a realistic model should give exactly a thickness null at the starting time. We have made these films with these thicknesses for the simple and unique reason that this is the typical range for technological applications.

### 3.2. Crystalline structure

A diffractometer in the Bragg–Brentano geometry CuK<sub>α</sub> (λ = 1.5408Å) as incident beam, was used to study the structural influence of doping with different Sb concentrations on the lattice parameters and phase orientations. In Fig. 2 we show diffractograms of the different samples with different concentrations (*x*) of the Sb which is shown on the right vertical axis and the left axis represents the scaled intensity for each sample. The general feature found, for all samples, was that crystal symmetry is tetragonal and belongs to the group *P*<sub>42/mnm</sub> where the parameters of the unit cell

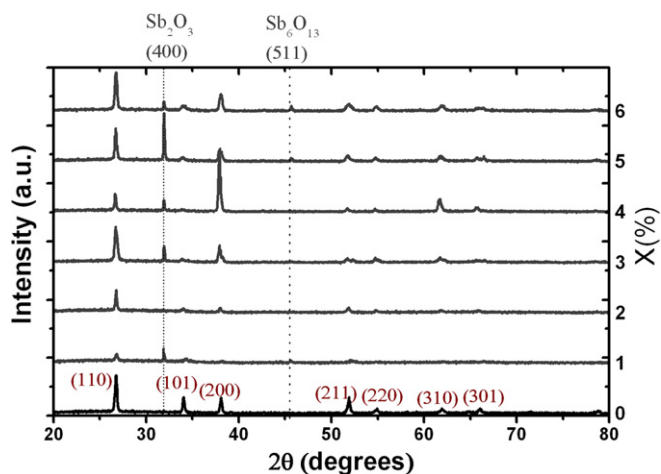


Fig. 2. X-ray diffraction in  $\theta - 2\theta$  geometry of SnO<sub>2</sub>:Sb<sub>*x*</sub> (*x* = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6) samples. The left axis is the intensity and the right is the concentration index. The bottom indexed diagram is for the undoped SnO<sub>2</sub>. The presumed new phases due to doping are indexed and shown with a dashed line (SnO<sub>2</sub> JCPDS Card no. 41-1445), (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> JCPDS Card no. 43-1071), (Sb<sub>6</sub>O<sub>13</sub> JCPDS Card no. 33-0111).

were close to the bulk values of  $\text{SnO}_2$ ,  $a = 4.7382 \text{ \AA}$  and  $c = 3.2058 \text{ \AA}$ . In this structure there are interstitial sites that could accommodate guest ions. In the first diffractogram from the bottom in Fig. 2 we have indexed diffraction planes (hkl), belonging to  $\text{SnO}_2$  sample ( $\text{SnO}_2$  JCPDS Card no. 41-1445). The indexed (400) and (511) planes could be coming from the impurities  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (JCPDS Card no. 43-1071) and  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$  oxides formed during doping (JCPDS Card no. 33-0111). Within the detectable XRD accuracy  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  is formed in all doped samples except in 2% one, but  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$  is formed only in 5 and 6% samples. The general trend is that all samples were polycrystalline with a mosaic spread and the indexed diffraction planes of tetragonal  $\text{SnO}_2$  were present more or less in all doped samples but with different intensities for the same diffraction plane. Moreover, if we exclude diffractions coming from the impurities we see in Fig. 2 that for all diffractograms the most intense pick is (110) except for 4% doped sample, it is (200) plane. Furthermore, we noticed for this latest case the diffraction intensity due to (101) plane disappeared within the detection limit. These results agreed with the previously reported work [27,28] and disagreed with another [18]. From the picks positions of XRD data we determined the unit cell structure parameters  $a$  and  $c$ . From the full width at the half maximum (FWHM) of the peaks, which is related to size of the grains (crystallite) via the Scherrer's equation, we determined the average grain size over the probing X-ray beam size. Fig. 3, with two vertical axes, the left the grain size and the right the ratio of crystal parameters  $c/a$ , shows the variations as a function of Sb concentration. The symbols are the experimental values and the solid lines are spline fits for vision guidance. In general the values oscillate around the non doped values within the experimental errors. We noticed that the cell dimension represented by structure parameters vary oppositely to the values of the grain size. The sample with 4% concentration has the largest crystallite size in the group but the ratio of lattice constants is the same as the undoped sample. For 3% sample the unit cell expanded relatively with respect to tetragonal  $\text{SnO}_2$  unit cell but the grain size stayed within the error as undoped sample. On the average we have the parameters of the unit cell were  $a = 4.7421 \text{ \AA}$  and  $c = 3.1901 \text{ \AA}$  and the size of the crystallite values close to 38 nm.

### 3.3. Surface morphology

The Atomic Force Microscopy (AFM) technique was used to determine the state of the surface morphology versus the concentration of the doping Sb. Fig. 4 shows AFM images recorded

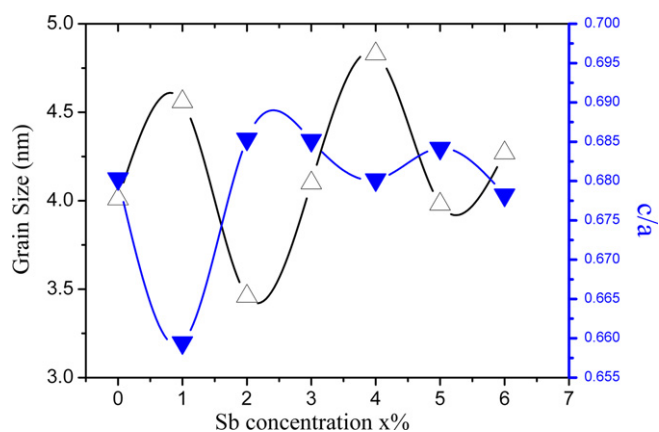


Fig. 3.  $\text{SnO}_2:\text{Sb}_x$  average grain size (open triangle) left axis and unit cell structure parameters ratio  $c/a$  (solid triangle) right axis versus antimony concentration. We have used solid lines for eye guidance.

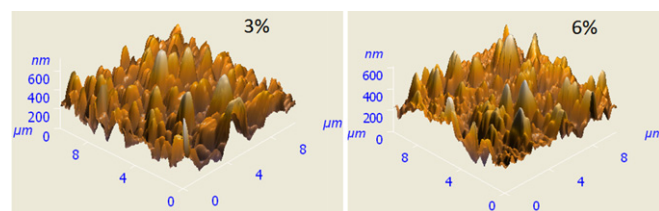


Fig. 4. AFM scans of  $\text{SnO}_2:\text{Sb}_x$ ,  $x = 3$  and 6%. The scan was carried out in tapping mode. The spring constant of the cantilever was  $0.6 \text{ N m}^{-1}$ . The cantilevered tip was oscillated close to the mechanical resonance frequency of the cantilever (typically, 55–300 kHz) with amplitudes ranging from 10 nm to 50 nm. We omitted the rest of pictures for figure clarity and showed pictures of samples of interest.

from an area of  $150 \text{ mm}^2$  ( $15 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ ) on each sample film. The scan was carried out in tapping mode. The spring constant of the cantilever was  $0.6 \text{ N m}^{-1}$ . The cantilevered tip was oscillated close to the mechanical resonance frequency of the cantilever (typically, 55–300 kHz) with amplitudes ranging from 10 nm to 50 nm. It can be seen that the surface properties depend on Sb concentration, which correlates with the result of the structure analysis. The columnar structure can be observed on the film surface and regularly shaped grains with preferred orientation are formed, which indicates that film crystallization has occurred. Now, the roughness tends to be slightly less in 6% concentration sample than in the 3% one, maybe because of the larger grains size of the first compared to the second (Fig. 3). The RMS values were about 66.86 nm and 78.08 nm for the first one and the second one respectively. Keeping in mind that the substrates were the same regular microscope slides with rough surfaces which might explain the high absolute values reported here but our interest is in the relative values versus the chemical concentration of Sb. On absolute scale the roughness of our samples is more pronounced than the commercially available indium tin oxide films [29]. It is reported that performance of optoelectronic devices depends on peak to valley roughness of the films [30]. It is observed that the leakage current of the device increases with an increase in the peak to valley roughness. For devices based on tin doped indium oxide the peak to valley roughness is reported as 16.4 nm [30].

SEM (Scanning Electron Microscope) was used to observe the grain and pore morphology in real space. Although SEM is not appropriate tool for quantification of the grain sizes and the pore sizes of the films but it is an overall good provider of surface morphology of the films. Evidently it does not provide information on pores and grains underneath and an appropriate tool should be for instance a transmission electron microscope. The same samples used in AFM, were scanned with an SEM. The magnification was 16,000 and the scale of 2000 nm given in each picture of Fig. 5. SEM images showed, by contrast eye analysis, that the films were uniform which means that the pores are not so important to form islands. The surface is formed by homogeneous distribution of crystallites since we did not see big contrast indicating the presence of considerable amount of impurities. However, it does not show the same uniformity over the whole samples. In other words, each picture does not show the same repartition of the crystallites on the surface. If we compare the pictures we noticed sharp picks are pronounced for concentration 3% and above which might be interpreted as coming from the preferred orientation (200).

### 3.4. Sheet resistance measurements

In this part we report on the variation of surface resistance as a function of oxygen flow rate during deposition and Sb doping concentration.



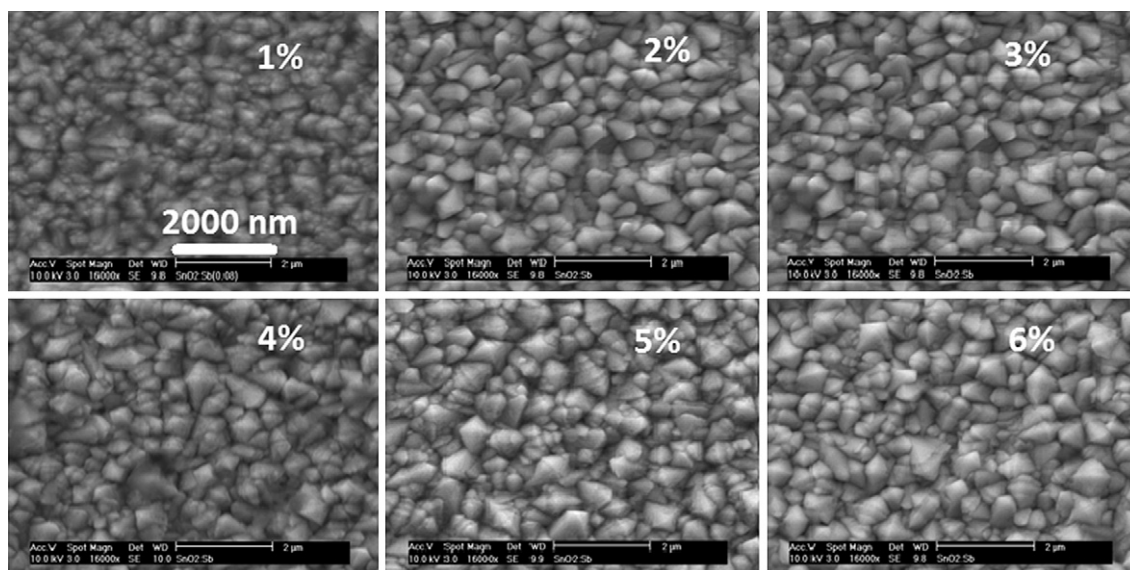


Fig. 5. SEM scans of SnO<sub>2</sub>:Sb<sub>x</sub> x = 1–6%. The magnification was 16,000 and the scale was 2000 nm in each picture.

First the electrical sheet resistance of the 3% Sb doped SnO<sub>2</sub> thin film was measured versus the flow rate of oxygen during growth (Fig. 6). The results were fitted to a second order polynomial which might be used as a tailoring equation for specific sample preparation. We might divide this curve into two important regions: around 5 ml min<sup>-1</sup> and below and above that region. This optimum region was reported earlier by another group [31].

Second, using the same optimized flow rate found above we have made our doped SnO<sub>2</sub> samples and studied the influence of the doping on electrical transport properties. To compare the sheet resistance of the Sb doped SnO<sub>2</sub> samples, we have made five measurements for each sample; the electrical contacts were randomly positioned on the sample for each measurement. In Fig. 7 we show the average value for each set of measurements for each sample as a function of the antimony concentration. We have got the minimal value of 8.0 Ω □<sup>-1</sup> for a 3% concentration which is in agreement with previously published results within experimental errors [32].

Our discussion of the conduction in ATO materials is based on band theory of the different states of matter. Starting with undoped SnO<sub>2</sub>, Kilic et al. [33] explained the conduction in *n* type as the result of a combined defect processes of interstitial placed Sn atom (Sn<sub>i</sub>) and oxygen vacancy creation (V<sub>o</sub>). Consequently these defects

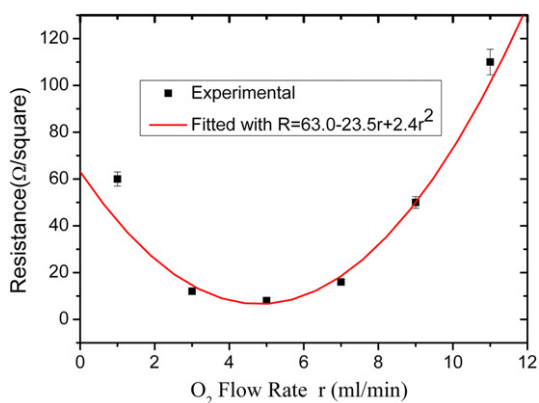
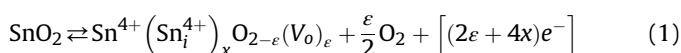


Fig. 6. Surface electrical resistance of SnO<sub>2</sub>:Sb<sub>3</sub> versus oxygen flow rate.

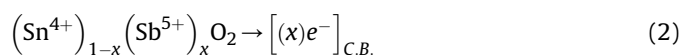
will create orbitals in the band gap. In a simple formula we may summarize the conduction in *n*-type undoped SnO<sub>2</sub>:



Interstitial placed (Sn<sub>i</sub>) and oxygen vacancy creation (V<sub>o</sub>) will contribute by 4 and 2 electrons respectively per chemical formula unit to the conduction band.

In case of doping SnO<sub>2</sub> with different quantities of Sb the electronic conduction will change significantly. During the thin film formation at high temperature, the antimony can be in two oxidation states, Sb<sup>3+</sup> and Sb<sup>5+</sup>, with different ionic radii. The ionic radii are 0.069 nm for Sn<sup>4+</sup>, 0.060 nm for Sb<sup>5+</sup> and 0.076 nm for Sb<sup>3+</sup> [34]. It was reported that at low amounts of Sb ions the predominant oxidation state is Sb<sup>5+</sup> found in arbitrary interstitial regions and for heavily-doped SnO<sub>2</sub>, it is thought that some of the Sn<sup>4+</sup> ions in the SnO<sub>2</sub> lattice are replaced by Sb<sup>3+</sup> ions [35]. The entrance of Sb<sup>3+</sup> in the unit cell can create oxygen vacancies, giving raise to cationic repulsion and subsequently a unit cell increase. The increase of the unit cell is also consequence of the largest ionic radii of Sb<sup>3+</sup> when compared to the Sn<sup>4+</sup>. It is believed that at higher concentrations of Sb, oxidation of Sb<sup>3+</sup> to Sb<sup>5+</sup> occurring helps the entrance of Sb into the SnO<sub>2</sub> lattice, based on the argument that Sb<sup>5+</sup> has a lower ionic radius than Sb<sup>3+</sup>. Presumably the oxidation will be accelerated if one raises the temperature. A decrease of the Sb<sup>3+</sup> species in relation to species Sb<sup>5+</sup> may causes an increase of the crystallite size and a reduction of the unit cell. This is one way of explaining our results in Fig. 3, representing grain size and cell dimension versus doping concentration, since they have antagonist variation behaviour.

Now we look at the positions of Sb<sup>5+</sup> in the lattice and look into the influence on electronic population of the conduction band. The first case, some (x)Sb is substituting for Sn therefore we write down the formula as:



where it gave 4 electrons for the bonding and one electron became itinerant participating in the conduction. The second case is when (x)Sb occupy the interstitial region in the unit cell thus:

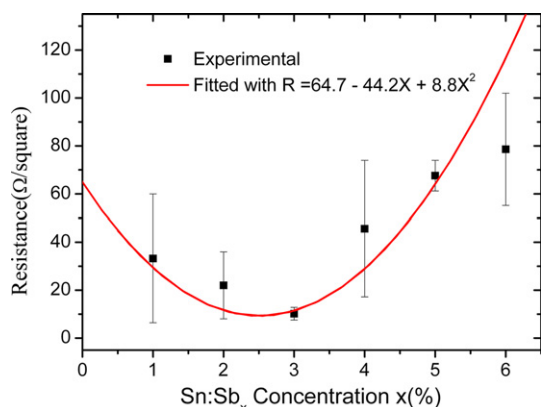
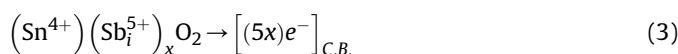


Fig. 7. Surface electrical resistance versus Sb concentration. Here we have fixed the flow rates to 5 ml min<sup>-1</sup> for oxygen and 3 ml min<sup>-1</sup> for argon.



Each atom will give 5 electrons to the conduction band. This process will lower considerably the resistivity.

From our discussion summarized in the Formulas 1–3, we conclude that the conductivity will increase with the increase of the doping carrier concentration but Fig. 7 showed a complex behaviour. The best fit for this behaviour is a polynomial of the second order with an optimum at 3 wt%. Below this value the conductivity is increasing with increasing the carrier concentration but above this value we noticed a decrease trend in the conductivity. Reminding the reader that electronic conductivity, besides the electronic charge distribution we mentioned earlier, is strongly dependant on the scattering phenomena related to the size, for instance the grain size and the size of the film and the scattering from impurities. Hence, we argue that Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Sb<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, more pronounced phases formed at higher concentrations compared to lower one, behave as scattering impurities for conduction electrons.

In Fig. 6 for lower flow rates than 5 ml min<sup>-1</sup> we expect deficiency in oxygen therefore more vacancies and Eq. (1) will apply. If we suppose there is no interstitial atom therefore the oxygen vacancy will give a pair of electrons. For higher flow rate it will be fewer vacancies and therefore fewer electrons into the conduction band. From these results we may conclude that the quantity of oxygen is mainly responsible for the electrical conduction quality of our samples.

### 3.5. Optical properties

In Fig. 8(a) we show the optical transmission spectra of the undoped and antimony doped thin films with various doping Sb/Sn ratios as a function of wavelength in the 300–900 nm range. The transmission value is obtained at the average of visible spectra at 600 nm. The more is the concentration of the dopant the less is the transmission. For instance, the transmission value is found to decrease from 90% to 72% after the addition of 6% doping ratio. The obvious explanation of this effect is the absorption of the photons by the generated defects in the crystal. The optical gap  $E_g$  can be obtained by plotting  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  as a function of the energy of the incident photon  $h\nu$ , and extrapolating the straight line portion of the  $h\nu$  axis according to the following equation:  $\alpha = A(h\nu - E_g)^n$ , where  $A$  is the edge parameter and  $n = 1/2$  for the direct gap in the first Brillouin's zone. Here again the more is the concentration of the dopant the narrower is the optical band gap. Increasing the antimony concentration from 0 to 6 wt % gave a decrease of the

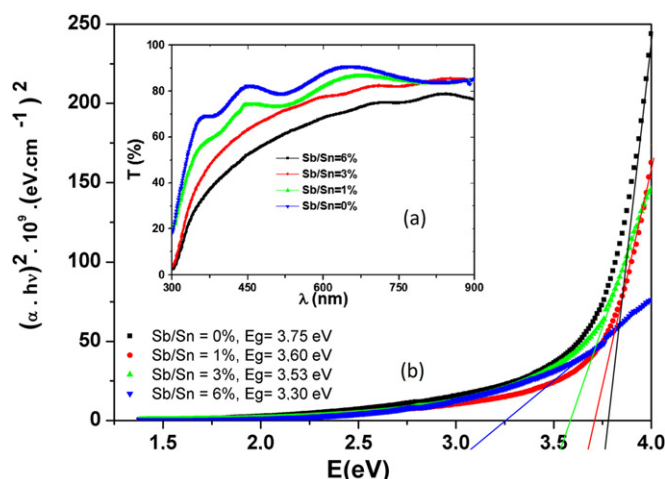


Fig. 8. Optical properties of SnO<sub>2</sub>:Sb<sub>x</sub>  $x = 0, 1, 3$  and 6%. (a) UV–visible transmittance spectra; (b) direct allowed transitions.

optical gap  $E_g$  from 3.75 eV to 3.30 eV where the sample of the best conductive property has a 3.60 eV band gap at room temperature. These values are in the range of previously published experimental and theoretical results since it is well known that SnO<sub>2</sub> family is an *n*-type wide-band-gap semiconductor material ( $E_g = 3.6$  eV at 300 K) where inherent oxygen vacancies play a role as an *n*-type dopant [36,37]. As we mentioned earlier in the discussion of the electronic conduction, the narrowing of the band gap is caused by Sb orbitals injected at the middle of the band gap and this is reported in the literature [38].

### 4. Conclusions

We have deposited solid thin films of ATO and TO of the family TCO using a fully controlled APCVD technique. We have optimized the growth conditions with respect to electrical conductivity of our films. All the techniques used for the characterization were non destructive so that measurements on the same sample can be done. X-ray diffraction gave us that the influence of Sb concentration on the lattice parameters and the grain size. The lattice constants and the grain size are antagonist with respect to Sb doping and this is explained in terms of ionic elements Sb<sup>3+</sup> and Sb<sup>5+</sup> positions in the lattice. We have found that for sample of concentration 4% showed a heavier (200) preferred orientation than the rest having (110) orientation. The AFM showed that the surface roughness of our samples was very little influenced by concentrations less than 5% and confirmed by SEM results. We found that the influence of oxygen on the metallic state is more important than the doping Sb.

### Acknowledgement

This work was supported by the Algerian ministry of higher education and scientific research under contract numbers PNR.

### References

- [1] J.H. Lim, D.K. Hwang, H.S. Kim, J.-Y. Oh, J.H. Yang, R. Navamathavan, S.J. Park, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 6191–6193.
- [2] N. Kikuchi, E. Kusano, E. Kishio, A. Kinbara, Vacuum 66 (2002) 365–371.
- [3] S.M. Huang, Y. Yao, C. Jin, Z. Sun, Z.J. Dong, Displays 29 (2008) 254–259.
- [4] T. Nakada, Y. Hirabayashi, T. Tokado, D. Ohmori, T. Mise, Solar Energy 77 (2004) 739–747.
- [5] A.N. Tiwari, G. Khrypunov, F. Kurdzesau, D.L. Batzner, A. Romeo, H. Zogg, Prog. Photovolt. Res. Appl. 12 (2004) 33–38.
- [6] E. Dien, J.M. Laurent, A. Smith, J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999) 787–789.

- [7] Z.B. Zhou, R.Q. Cui, Q.J. Pang, Y.D. Wang, F.Y. Meng, T.T. Sun, Z.M. Ding, X.B. Yu, *Appl. Surf. Sci.* 172 (2001) 245–252.
- [8] V. Hopfe, D.W. Sheel, C.I.M.A. Spee, R. Tell, P. Martin, A. Beil, M. Pemble, R. Weiss, U. Vogt, W. Graehlert, *Thin Solid Films* 442 (2003) 60–65.
- [9] T.H. Fang, W.J. Chang, *Appl. Surf. Sci.* 220 (2003) 175–180.
- [10] J. Jeong, S.P. Choi, C.I. Chang, D.C. Shin, J.S. Park, B.T. Lee, Y.J. Park, H.J. Song, *Solid State Commun.* 127 (2003) 595–597.
- [11] M. Losurdo, D. Barreca, P. Capezzuto, G. Bruno, E. Tondello, *Surf. Coat. Technol.* 151–152 (2002) 2–8.
- [12] J. Kane, H.P. Schweizer, W. Kern, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 270–277.
- [13] Q. Wan, E.N. Dattoli, W. Lu, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 222107–222109. and references therein.
- [14] B. Thangaraju, *Thin Solid Films* 402 (2002) 71–78.
- [15] E. Elangovan, K. Ramamurthia, *Appl. Surf. Sci.* 249 (2005) 183–196.
- [16] J. Lee, *Thin Solid Films* 516 (2008) 1386–1390.
- [17] W. Yuheng, M. Jin, J. Feng, Y. Xuhu, M. Honglei, *J. Lumin.* 114 (2005) 71–80.
- [18] H. Jun-bo, Z. Hui-jun, W. Qu-Quan, *Mater. Lett.* 60 (2006) 252–254.
- [19] J. Xianjin, Y. Fan, J. Feng, Z. Fujian, L. Caina, M. Honglei, *Mater. Lett.* 62 (2008) 1779–1781.
- [20] J.L. Vossenand, W. Kern, *Thin Film Processes*, second ed., Academic Press, San Diego, CA, 1991.
- [21] W.S. Rees Jr. (Ed.), *CVD of Nonmetals*, VCH, Weinheim, 1996.
- [22] M.J. Hampden-Smith, T. Kodas (Eds.), *The Chemistry of Metal CVD*, John Wiley and Sons, New York, 1994.
- [23] H.O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapour Deposition*, Noyes, Park Ridge, NJ, 1992.
- [24] M.L. Hitchman, K.F. Jensen (Eds.), *CVD Principles and Applications*, Academic Press, San Diego, CA, 1993.
- [25] J. Sundqvist, A. Tarre, A. Rosental, A. Härsta, *Chem. Vap. Depos.* 9 (2003) 21–27.
- [26] S. Haireche, A. Boumeddiene, A. Boufelfel, *Phys. Chem. News* 44 (2008) 115–122.
- [27] L. Seung-Yup, P. Byung-Ok, *Thin Solid Films* 510 (2006) 154–158.
- [28] E. Elangovan, K. Ramesh, K. Ramamurthi, *Solid State Commun.* 130 (2004) 523–527.
- [29] W.E. Lee, Y.K. Fang, J.J. Ho, C.Y. Chen, L.H. Chiou, S.J. Wang, F. Dai, T. Heieh, R.Y. Tsai, D. Huang, F.C. Ho, *Solid State Electron* 46 (2002) 477–480.
- [30] Y.H. Tak, K.B. Kim, H.G. Park, K.H. Lee, J.R. Lee, *Thin Solid Films* 411 (2002) 12–16.
- [31] P.Y. Liu, J.F. Chen, W.D. Sun, *Vacuum* 76 (2004) 7–11.
- [32] E. Elangovan, S.A. Shivashankar, K. Ramamurthi, *J. Cryst. Growth* 276 (2005) 215–221.
- [33] C. Kilic, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 095501–4.
- [34] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.* A32 (1976) 751–767.
- [35] M. Kojima, H. Kato, M. Gatto, *Philos. Mag.* B 73 (1996) 277–288.
- [36] S.W. Lee, Y.W. Kim, H. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 350–352.
- [37] M.G. Mason, L.S. Hung, C.W. Tang, S.T. Lee, K.W. Wong, M. Wang, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 1688–1692.
- [38] K.C. Mishra, K.H. Johnson, P.C. Schmidt, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 13972–13976.