

MA. 530. 63. 1.

# REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de L'Enseignement Supérieur Et de la Recherche Scientifique  
UNIVERSITE SAAD DAHLAD DE BLIDA

Faculté des Sciences



Département de Physique

**MEMOIRE DE MASTER**

En Physique

Spécialité : Matériaux et Composants

Etude des propriétés structurales et morphologiques de  $\text{SnO}_2$  en couches minces par la technique de microscopie à force atomique

Par :

**Didi Mohamed**

Devant le jury composé de:

M. Derbal	Maitre de conférence A, Univ. Blida 1	Président
S. Haireche	Maitre de conférence B, Univ. Médéa	Examineur
A. Boumeddiene	Maitre de conférence B, Univ. Blida 1	Rapporteur

Blida, Octobre 2015

MA-530-63-1

## ملخص

في هذا المذكرة ، قدمنا نتائج التحليل البنيوي و المورفولوجية للأغشية الرقيقة لي ثنائي أكسيد القصدير. في مخبر قمنا بعملية الترسيب على ركائز الزجاج عن طريق الفن ترسيب الأبخرة الكيميائية. وكشف التحليل البنيوي بواسطة الأشعة السينية تبين لدينا هيكل الجسم مع التوجه تفضيلية (110). و تغير مورفولوجيا على البنية بتأثير متفاوتة لتدفق الأوكسجين على الكريستال. ومن أجل تحديد التغير تدفق الأوكسجين في حجم الكريستال استعملنا، ثلاث طرق ، والطريقة الأولى هي استخدام صيغة شيرر، الأسلوب الثاني والثالث هو استخدام مجهر القوة الذرية والمجهر الالكتروني الماسح. والنتائج التي تم الحصول عليها عن الطريقتين تبين أن خشونة ومتوسط حجم الحبوب مع زيادة تدفق الأوكسجين وقد كشفت مجهر القوة الذرية صور التضاريس لي ثنائي أكسيد القصدير، مورفولوجية رقيقة هي مماثلة لتلك التي تم الحصول عليه مع مجهر الالكتروني الماسح وهذى يبين أن هنالك عدة طرق مع شروط أخرى.

**مفاتيح الكلمات:** أكسيد القصدير، وترسيب الأبخرة الكيميائية، هيكله الأنوية ، طبقات رقيقة، مجهر القوة الذرية.



## Abstract

In this search, we presented the results of the structural and morphological analysis of our deposits SnO<sub>2</sub> thin films not doped deposited on substrates in glass by APCVD technical. Structural analysis by x-ray diffraction revealed that our deposits have a rutile structure with a preferential orientation (110). Analysis of the morphology focused on the effect of varying the flow of oxygen on roughness and crystallite sizes .In order to determine the change in the crystallite size as a function of oxygen flow, three methods were used, the first method is to use the formula Scherrer, the second and third method is the use of AFM and SEM pictures. The results obtained by the three methods shows that the roughness and the average grain size increased with increasing oxygen flow. AFM topography images and SEM have revealed that the morphology of our deposits SnO<sub>2</sub> thin film is similar to that obtained by other techniques and conditions of deposits

Keywords: tin dioxide, Chemical vapor deposition, nanostructures, morphology, thin Film, atomic force microscopy

## Résumé

Dans cette recherche, nous avons présenté les résultats de l'analyse structurale et morphologique de nos dépôts de SnO<sub>2</sub> en couches minces non dopé déposé sur des substrats en verre par la technique APCVD. L'analyse structurale par la diffraction des rayons x a révélé que nos dépôts ont une structure rutile avec une orientation préférentielle (110). L'analyse de la morphologie a porté essentiellement sur l'effet de la variation du flux d'oxygène sur la rugosité et la tailles des cristallites. Afin de déterminer la variation de la taille des cristallites en fonction du flux d'oxygène, trois méthodes ont été utilisées, la première méthode consiste à utiliser la formule Scherrer, la seconde et la troisième méthode porte sur l'utilisation des images AFM et MEB. Les résultats obtenus par les trois méthodes montre que la rugosité et la taille moyenne des grains augmentent avec l'augmentation du flux d'oxygène. La topographie des images AFM et MEB ont révélées que la morphologie de nos dépôts de SnO<sub>2</sub> en couches minces est similaire à celle obtenue par d'autres techniques et conditions de dépôts.

**Mots clés :** Dioxyde d'étain, Déposition chimique en phase vapeur, Nanostructures, Morphologie, couches minces, microscopie à force atomique

## *REMERCIEMENTS*

Nos profonds remerciements et notre sincère reconnaissance à toutes les personnes qui nous ont aidés pour élaborer ce travail.

Le présent travail a été effectué au laboratoire LASICOM (Surfaces, Interfaces et couches minces) du département de physique de la faculté des sciences à l'université BLIDA1.

Je tiens à remercier Monsieur M. Derbal Maître de conférences et directeur du Laboratoire LASICOM à l'université Blida1 de m'avoir accueilli dans son laboratoire pour la réalisation de ce travail et d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire

Je tiens à remercier Monsieur A. Boumediene, Maître de conférences B au département de physique de la faculté des sciences de à l'université Blida1, pour m'avoir permis de travailler sous sa direction. Je voudrais lui exprimer ma profonde reconnaissance pour son aide, ses conseils et la confiance qu'il m'a témoignée. Je tiens ici à lui exprimer mon respect.

Je suis très honoré par la présence dans mon jury Mr S. Haireche Maître de conférences B à l'université Dr. Yahia Farés de Médéa de m'avoir aider à réaliser les mesures AFM et d'avoir accepté d'examiner mon travail.

*M. Didi*

## TABLE DES MATIERES

RESUMES	
REMERCIEMENTS	
TABLE DES MATIERES	
LISTE DES FIGURES	
LISTE DES TABLEAUX	
SYMBOLES ET ABREVIATIONS	
INTRODUCTION GENERALE	14
<b>CHAPITRE 1: Etat de l'art</b>	16
1 Introduction	16
2 Méthodes de préparation de SnO <sub>2</sub>	16
3 Méthodes de caractérisation courante de la structure et de la morphologie de SnO <sub>2</sub> en couche mince	17
3.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Analyses Dispersion d'énergie de Rayons X (EDX)	
3.2 Microscope Electronique à Transmission (MET)	
3.3 Microscopie à Force Atomique (AFM)	
3.4 Diffraction de RayonsX (DRX)	18
3.5 Diffraction des électrons lents (LEED)	
3.6 Diffraction des électrons rapides (RHEED)	
3.7 Spectroscopie Raman	
4 Propriétés structurales	19
5 Spectres de diffraction des rayons X (DRX) de SnO <sub>2</sub> en couches minces	19
6 Propriétés optiques et électriques	19
7 Morphologie et technique de SnO <sub>2</sub> en couche mince	20



7.1 Morphologie et méthodes et le préparation de SnO <sub>2</sub> en couches minces	21
7.2 Morphologie et propriétés électriques	23
7.3 Morphologie et propriétés optiques	25
7.4 Morphologie et propriétés vibrationnelles	26
8 Conclusion	
<b>Chapitre 2 : Matériel et Méthodologie</b>	
1 Introduction	
2 Méthode de croissance cristalline par déposition chimique en phase vapeur	27
2.1 Phénomènes de dépôt dans la CVD	
2.2 Chronologie de la formation de couches minces par la CVD	29
2.3 Modes de croissance normale tridimensionnelle (3d) et bidimensionnelle (2d)	30
3 Croissance de l'oxyde d'étain en couches minces par la technique CVD	31
3.1 Dispositif expérimental	
3.2 Préparation des substrats et conditions expérimentales	32
3.2.1 Découpage et nettoyage des substrats	
3.2.2 Réactions chimiques	34
3.2.3 Conditions expérimentales de déposition	
3.2.4 Traitement thermique	36
4 Analyse des propriétés structurales et morphologiques	
4.1 Technique d'analyse de diffraction des rayons X	37
4.1.1 Principe de la diffraction des rayons X par les cristaux	
4.1.2 Condition de Bragg	38
4.1.3 Condition de Von Laue	39
4.1.4 Condition sur le facteur de structure et règles d'extinction	40
4.1.4.1 Evaluation du facteur de structure des structures rutiles	
4.1.4.2 Extinctions systématiques	42
4.2 Méthodes de diffraction par les poudres	
4.2.1 Géométrie des diffractomètres à poudre	43
4.2.2 Applications de la diffraction sur poudre	44
4.3 Méthodes d'analyse	



4.3.1	Analyse directe appliquée aux structures rutiles	45
4.3.2	Analyse à l'aide de logiciel X Powder	46
4.3.3	Formule de Scherrer	48
4.4.	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	
4.5.1	Logiciel d'analyse TESCAN	49
5	Microscopie à force Atomique (AFM)	
5.1	Principe de l'AFM	
5.2	Mécanisme général de l'AFM	50
5.4	Mesure des forces	53
5.4.1	Forces d'interaction	
5.4.1.1	Forces d'interaction de Van der Waals	54
5.4.1.2	Forces électrostatiques	
5.4.1.3	Forces d'adhésion	55
5.4.1.4	Forces de capillarité	
5.5	Modes de fonctionnement de l'AFM	
5.5.1	Mode contact	56
5.5.2	Mode non contact	57
5.5.3	Mode contact intermittent	
5.6	Microscope A100-SGS AFM	58
5.7	Logiciel Gwyddion de traitement d'image AFM	59
6	Conclusion	59
	<b>Chapitre 3 :Résultats et discussion</b>	60
1	Introduction	60
2	Analyse structurale	
3	Analyse de la morphologie	63
3.1	Rugosité	70
3.2	Homogénéité	71
3.3	Taille des cristallites	74
3.4	Morphologie et techniques de dépôt	76
4	Conclusion	77
	CONCLUSION GENERALE	78
	Bibliographique	79

## Liste des Figures

Figures	Page
Figures 1.1: Cellule élémentaire de l'oxyde d'étain Rutile [1.43,1.44]	19
Figures 1.2 : Images AFM de SnO <sub>2</sub> en couche mince préparé par les techniques (a) spray pyrolysis sur substrat en verre à T=400°C [1.45], (b) L-CVD [1.45] (c) spray pyrolysis sous atmosphere air [1.47] et (d) sol-gel technique sur substrat en verre	20
Figures 1.3: Images AFM (3d) de films mince de SnO <sub>2</sub> nanocristallin déposé par la technique spray pyrolysis sur des substrats en verre à la température (a)400°C,(b)425°C,(c)450°C, (d)500°C [1.49]	21
Figures 1.4: Images AFM de films minces de SnO <sub>2</sub> déposés sur des substrats Si à la température de 300°C et pressions d'oxygène (a) $5 \cdot 10^{-2}$ mbar, (b) $5 \cdot 10^{-1}$ mbar et (c)10 mbar	22
Figures 1.5: Images AFM de SnO <sub>2</sub> en couche mince préparé par la technique spray pyrolysis sur substrat en verre sans (c) et avec (d) traitement thermique à T° = 500° pendant 1.5 h	
Figures 1.6: Modèle de la structure de bandes d'énergie et de hauteur de barrière de potentiel formées par les joints de grains	23
Figures 1.7: Influence de la taille des cristallites (a) sur la résistance électrique mesurée à 300°C, du matériau recuit à 400°C sous air sec (Ra) et sous 800 ppm H <sub>2</sub> (Rg) et (b) sur la sensibilité au gaz à 300°C, du matériau recuit à 400°C, la sensibilité est définie par le rapport: $S = Ra/Rg$	24
Figures.1.8a: images des gros images des gros grains ( $D \gg 2L$ )	24
Figures 1.8b: images des grosses grandeurs que 2L ( $D \geq 2L$ )	25
Figures.1.8c: images des gros : images des gros très petits ( $D < 2L$ )	25
Figures 2.1 : Phénomènes de la croissance cristalline à la surface d'un substrat et étapes élémentaires d'un dépôt par la CVD	28
Figures 2.2: Capillarité et occupation diphasique de l'espace poreux	29
Figures 2.3 : Modèles de croissance cristalline de couche mince par la technique CVD	30
Figures 2.4: Processus de formation des couches minces	31

Figures 2.5: Dispositif expérimental de la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	32
Figures 2.6: stylo diamanté (a) et substrats découpés (b)	33
Figures 2.7 : Etat de la surface des substrats en verre (a) avant et (b) après nettoyage	
Figures 2.8 : Solutions utilisées dans le nettoyage des substrats	34
Figures 2.9: Solutions des réactions chimiques de dépôts de SnO <sub>2</sub>	
Figures 2.10 : Vue (a) du dispositif expérimental avec les raccords aux sources de gaz et (b) le régulateur de la température	35
Figures 2.11: Diffractomètre RX Philips X'Pert Pro	36
Figures 2.12: Schéma de principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires du réseau cristallin	37
Figures 2.13 : Géométrie de Bragg	38
Figures 2.14: Géométrie de Bragg- Brentano $\theta$ - $2\theta$ (a) et (b) Diffractomètre Bragg- Brentano	43
Figures 2.15: Spectre DRX de la fiche ASTM de SnO <sub>2</sub> rutile contenu la base de donnée de X Powder	47
Figures 2.16: Mode opératoire de X Powder : (a) l'installation (b) la recherche de un spectre de travail (c) le spectre de diffraction	
Figures.2.17: (a) Microscopie électronique à balayage et pc de contrôle,(b) fenêtres de balayage, de traitement d'images,(c) module permet des mesures d'interaction des objets dans une image, (d) images de Mesures Module destiné pour exécuter des fonctions avec plusieurs images - fusion, les opérations binaires, prévisualisation en 3D	48
Figures 2.18: Principe de la microscopie à force atomique	50
Figures 2.19: Mécanisme de mesure de la déflexion	
Figures 2.19 : Schéma de principe de la déflexion du levier	52
Figures 2.20 : Forces d'interaction entre la pointe et la surface d'un échantillon à l'air libre	54
Figures 2.21 : Approche de la définition (a) des différentes modes de l'AFM (b) potentiel de Lennard-Jones	56
Figures 2.22 : Schéma de principe de l'AFM fonctionnant en mode contact intermittent	57



Figures 2.23: Microscope AFM A100-SGS	58
Figures 2.24: Mode opératoire du logiciel Gwyddion	59
Figures 3.1: Spectres DRX des échantillons de SnO <sub>2</sub> en couches minces déposé sur des substrats en verre en fonction du flux d'oxygène	62
Figures.3.2a : images AFM (a) 2d et (b) 3d en fonction du flux (F) d'oxygène de SnO <sub>2</sub> en couche mince déposé sur des substrats en verre	63
Figures.3.2b : images AFM (a) 2d et (b) 3d en fonction du flux (F) d'oxygène de SnO <sub>2</sub> en couche mince déposé sur des substrats en verre	64
Figures.3.2c : images AFM (a) 2d et (b) 3d en fonction du flux (F) d'oxygène de SnO <sub>2</sub> en couche mince déposé sur des substrats en verre	65
Figures.3.3 : Images MEB (a) et AFM (b) en fonction du flux d'oxygène(F) de SnO <sub>2</sub> en couche mince déposé sur des substrats en verre	66
Figures.3.4 : Profils (a) h(x) et (b) h(y) de la partie homogène de SnO <sub>2</sub> déposé sur des substrats en verre avec différents flux d'oxygène	67
Figures.3.5: Profils moyens de la surface des échantillons E et I de SnO <sub>2</sub> en couches minces déposé sur des substrats en verre	68
Figures.3.6 : Rugosité moyenne (R <sub>m</sub> ) de la surface (a) et (b) amplitude moyenne (A <sub>m</sub> )des cristallites (b) des couches minces de SnO <sub>2</sub> déposées sur des substrats en verre en fonction du flux(F) d'oxygène	69
Figures.3.7: Exemples de profils des zones de faibles croissances relevés sur des images AFM de SnO <sub>2</sub> en couches minces déposées sur des substrats en verre avec différents flux d'oxygène	70
Figures.3.8 : Taille de la surface projetée (A <sub>0</sub> ), de la surface au-dessus de la mi-hauteur (A <sub>h</sub> ) et de la longueur maximale (D <sub>Max</sub> ) moyennes des grains en fonction du flux d'oxygène de SnO <sub>2</sub> en couches minces déposé sur des substrats en verre	73
Figures.3.9: Comparaison de la topographie AFM (a) de nos dépôts (échantillon C) avec les topographies AFM de SnO <sub>2</sub> en couches minces élaborées par les techniques (b) sol-gel, (c) spray pyrolysis[1.8,1.9]et (d) CVD	75

## Liste des Tableaux

Tableau 2.1 : Conditions expérimentales du dépôt de SnO <sub>2</sub> en couche mince par la technique CVD	36
Tableau 2.2 : Conditions d'extinction sur les indices h, k et l de SnO <sub>2</sub> Rutile	42
Tableau 3.1: Taille des cristallites en fonction du flux d'oxygène	62
Tableau 3.2a: Taille de la surface projetée ( $A_0$ ), de la surface au dessus de la mi-hauteur ( $A_h$ ) et de la longueur maximale ( $D_{Max}$ ) moyennes des grains de la surface des échantillons A-D de SnO <sub>2</sub> en couches minces déposé sur des substrats en verre	72
Tableau 3.2b: Taille de la surface projetée ( $A_0$ ), de la surface au-dessus de la mi-hauteur ( $A_h$ ) et de la longueur maximale ( $D_{Max}$ ) moyennes des grains de la surface des échantillons E-G de SnO <sub>2</sub> en couches minces déposé sur des substrats en verre	73
Tableau 3.3: Taille des cristallites calculées en utilisant le spectre DRX, les images AFM et MEB des échantillons (A-I) de SnO <sub>2</sub> en	75



## SYMBOLES ET ABREVIATIONS

A	AFM	Microscopie à Force Atomique
D	DRX	Diffraction des Rayons X
E	EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
I	ICDD	centre international des données de la diffraction
J	JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
L	LEED	Low Energy Electron Diffraction
	LASICOM	laboratoire Surfaces, Interfaces et Couches Minces
M	MEB	Microscopie Electronique à Balayage
	MOCVD	Metallorganic chemical vapor deposition
	MET	Microscope Electronique à Transmission
R	RHEED	Reflexion High Energy Electron Diffraction
S	SILAR	successive ionic layer adsorption and reaction
	SEM	Scanning Electron Microscopy
T	TCO	Transparent Conducting Oxide

## INTRODUCTION GENERALE

L'oxyde d'étain est un matériau conducteur et transparent (TCO). Il est sans doute le plus utilisé des oxydes dans le domaine de la détection des gaz, l'optoélectronique et la conversion photovoltaïque [1,2]. Parmi les oxydes métalliques semi-conducteurs utilisés pour les capteurs de gaz,  $\text{SnO}_2$  est le matériau le plus largement utilisé en raison de son faible coût, longue durée de vie et une bonne reproductibilité.

Depuis de nombreuses années, les couches minces d'oxyde d'étain connaissent un intérêt industriel du fait de leurs propriétés particulières, telles que la conduction électrique, la transmission optique élevée dans le domaine du visible et la réflexion dans l'infrarouge. Cependant toutes ces propriétés sont dépendantes de la morphologie de ces couches minces. Par conséquent, il était impératif de mettre en place des modèles de confinement et de nouvelles techniques de synthèses afin de synthétiser des morphologies adaptées aux diverses applications en particulier dans le domaine des nanotechnologies. Ainsi plusieurs méthodes de synthèse de  $\text{SnO}_2$  en couches minces nanostructures, la plupart obéissent à des procédés chimiques [3]. De même, les techniques de caractérisations de ces nanostructures ne sont pas en reste. Parmi ces techniques, on peut citer la microscopie à force atomique (AFM), la spectroscopie optique infrarouge et la spectroscopie optique Raman [4] pour l'identification des formes et le calcul de la taille nanométrique des cristallites formant les couches minces.

La microscopie AFM est utilisée dans le présent travail afin d'imager la topographie de nos dépôts de  $\text{SnO}_2$  en couches minces préparées par la technique de déposition chimique en phase vapeur (CVD). La microscopie à force atomique (AFM) appartient à une série de microscopes à sonde à balayage inventés dans les années 1980. Cette série a commencé avec le microscope à effet tunnel (STM), qui a permis d'accéder à l'imagerie de la topographie et la mesure des forces de surfaces des matériaux semi-conducteurs [5].

Le présent travail consiste à préparer  $\text{SnO}_2$  en couche mince par la technique CVD puis examiner par l'AFM de l'effet du flux d'oxygène sur la morphologie des couches. Le manuscrit contenant cette étude comprend trois chapitres :

Le premier chapitre porte sur les propriétés structurales et morphologiques de SnO<sub>2</sub> en couche mince de la littérature.

Ensuite dans le chapitre 2, après un aperçu sur les mécanismes de croissance cristalline des couches minces par la technique de déposition chimique en phase vapeur (CVD), nous détaillerons l'utilisation de cette technique pour le dépôt de nos couches de SnO<sub>2</sub> et les méthodes utilisées pour leur caractérisation structurale et morphologique.

Le troisième chapitre est dédié à l'analyse des résultats obtenus. Dans lequel, sont présentées dans l'ordre l'analyse des spectres de la diffraction des rayons X (DRX) l'analyse de la morphologie par la microscopie à force atomique (AFM) et la comparaison de la taille des cristallites calculées avec différentes méthodes. Enfin, nous terminons par une conclusion générale dans laquelle nous résumons l'essentiel des résultats remarquables obtenus dans le présent travail



## Chapitre 1 : Etat de l'art

### 1. Introduction

Les couches minces d'oxyde d'étain connaissent, depuis de nombreuses années, un intérêt industriel du fait de leurs propriétés particulières, telles que le caractère semi-conducteur de type n, la transmission optique élevée dans le domaine du visible, la réflexion dans l'infrarouge, constituant des barrières thermiques transparentes [6], ainsi que la bonne stabilité chimique. Elles sont également, utilisées pour la conception de capteurs chimiques [7-8].

Cependant, les propriétés physiques de ces couches minces sont étroitement liées aux procédés et aux conditions de leur élaboration. En effet, il sera possible d'obtenir des couches minces possédant différentes morphologies suivant les procédés de leurs élaborations, leurs propriétés électrique, optique et magnétique sont alors affectées.

La morphologie de ces dépôts est le résultat, soit de la technique proprement dite, soit des composés servant de précurseurs ou bien encore des conditions de synthèse. L'ensemble de ces paramètres influe de façon importante sur la taille, la forme des grains et l'épaisseur de la couche mince.

Dans le présent chapitre, nous avons effectuée une synthèse d'un nombre important de travaux sur d'une part la relation morphologie-techniques de synthèses de SnO<sub>2</sub> en couches minces et d'autre part l'effet de la morphologie sur les propriétés électriques, optique, magnétique et vibrationnelles de SnO<sub>2</sub> en couches minces.

### 2. Méthodes de préparation de SnO<sub>2</sub>

Il existe plusieurs méthodes pour produire SnO<sub>2</sub> en couche mince. Parmi ces méthodes, on peut citer le dépôt atomique de la couche [9], le dépôt par laser pulsé [10], l'épitaxie par faisceau moléculaire (MBE) [11,12], spray pyrolyse [13,14], oxydation électrolytique plasma [15], pulvérisation de faisceau ionique [16], dépôt chimique en phase vapeur organométallique (MOCVD) [17-20], sol-gel [21-30], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [31-43], SILAR [44-46]. Beaucoup de ces techniques souffrent d'un ou plusieurs inconvénients tels que le faible taux de dépôt, le coût, le traitement thermique, précurseurs et appareils complexes. La CVD est une technique favorable car elle peut donner un taux de

croissance élevée et produire des films minces d'épaisseur homogène et stœchiométrique sur des substrats complexes, donc appropriés pour l'exploitation commerciale. Plusieurs études ont utilisé la technique CVD pour produire des films minces de SnO<sub>2</sub> en utilisant différents types de précurseurs [47].

### 3 Méthodes de caractérisation courante de la structure et de la morphologie de SnO<sub>2</sub> en couche mince

#### 3.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Analyse en Dispersion d'énergie de Rayons X (EDX)

La Microscopie Electronique à Balayage donne des informations sur la morphologie (forme, taille, arrangement des cristallites), la topographie (détermination de défauts de surface, texture), les différences de composition, l'orientation cristalline et la présence de défauts. Cette technique peut aussi nous permettre de déterminer l'épaisseur d'une couche mince, à l'aide d'une représentation de la coupe perpendiculaire de cette couche mince. Le grossissement est en général compris entre 10 et 100.000, avec une tension de fonctionnement de 15 kV-20kV.

Les informations sur la composition chimique des échantillons peuvent être obtenues à l'aide d'un spectromètre à dispersion d'énergie qui fournit un spectre dont la position des pics identifie les éléments présents dans la couche mince alors que leur intensité révèle la quantité présente dans cette couche mince.

#### 3.2 Microscope Electronique à Transmission (MET)

Le grossissement d'un Microscope Electronique à Transmission est très important (2.000-450.000) ce qui est un grand avantage pour étudier les échantillons au niveau atomique, et ainsi déterminer la taille et l'allure des cristallites.

#### 3.3 Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) permet l'analyse topographique tridimensionnelle des surfaces, avec une très haute résolution pouvant aller jusqu'à la résolution atomique. L'AFM permet aussi d'obtenir des informations sur les propriétés de surface : propriétés viscoélastiques, études tribologiques



mesure de forces d'adhésion, possibilité d'imager les composantes magnétiques ou électriques. La description de cette technique est présentée au chapitre 2

### 3.4 Diffraction de Rayons X (DRX)

Cette technique est très utilisée pour la caractérisation de SnO<sub>2</sub> en couche mince. Elle permet l'identification de composition (l'analyse qualitative), de déterminer les paramètres de maille du réseau, les changements de phase, etc.... Cette méthode est utilisée aussi pour l'analyse quantitative, afin de déterminer les tailles des cristallites en utilisant la formule de Scherrer (chap.2)

### 3.5 Diffraction des électrons lents (LEED)

La diffraction des électrons à faible énergie cinétique ( $50 \text{ eV} < E < 100 \text{ eV}$ ) (Low Energy Electron Diffraction) (LEED) est la principale technique pour la détermination de la structure cristalline des surfaces. Elle donne des informations sur la taille, la symétrie et l'alignement rotationnel de la maille de l'adsorbant par rapport à la maille du substrat. De même, elle permet de déterminer la position des atomes dans la cellule élémentaire à partir du spectre de l'intensité diffractée en fonction de l'énergie du faisceau d'électron incident.

### 3.6 Diffraction des électrons rapides (RHEED)

La diffraction des électrons de haute énergie ( $E > 1 \text{ keV}$ ) (Réflexion High Energie Electron Diffraction) (RHEED) en géométrie de réflexion est une technique adaptée à l'étude de la structure de surface et à l'étude des transitions de phase. Elle est très sensible aux modifications de surface causées par un changement de structure ou par l'adsorption. Cette technique est largement utilisée pour suivre l'évolution la croissance cristalline de couches minces en temps réel. L'analyse du spectre de diffraction d'un faisceau d'électrons permet de déterminer la structure cristalline de la surface et les paramètres du réseau.

### 3.7 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique du type Laser. Les informations fournies par la spectroscopie Raman sont de nature différente. Elle permet l'identification de phases, l'identification de composés chimiques, la

détermination de la structure moléculaire, la cristallinité des solides amorphes et cristallins.

#### 4. Propriétés structurales

L'oxyde d'étain cassitérite cristallise dans une structure rutile tétragonale ( $a=b=4.74\text{\AA}$  et  $c=3.19\text{\AA}$ ). Le groupe de symétrie d'espace correspondant est  $D_{4h}^{14}$  ( $P_{42/mnm}$ ). La cellule élémentaire primitive contient 4 atomes d'oxygène et 2 atomes d'étain (fig1.1). Les coordonnées de leurs positions sont : O {  $(u ; u ; 0), (1-u ; 1-u ; 0), (1/2+u ; 1/2-u ; 1/2), (1/2-u ; 1/2+u ; 1/2)$  }, Sn {  $(1/2 ; 1/2 ; 1/2), (0 ; 0 ; 0)$  } avec  $u = 0.31$ .

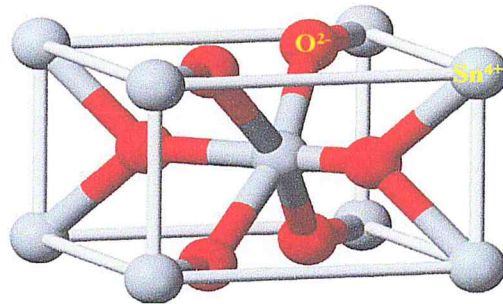


Fig.1.1: Cellule élémentaire de l'oxyde d'étain Rutile [48,49].

#### 5. Spectres de diffraction des rayons X (DRX) de SnO<sub>2</sub> en couches minces

La plupart des auteurs signalent une orientation préférentielle [110] mais il est important de signaler que la cristallinité et l'orientation cristallographique des couches minces dépend des conditions expérimentales, de la température du traitement thermique, de l'épaisseur de la couche et de la pression exercée sur celle-ci par le milieu environnant. On notera que certains travaux signalent aussi la présence de la phase SnO (101) dans SnO<sub>2</sub> en couche mince.

#### 6. Propriétés optiques et électriques

SnO<sub>2</sub> est un oxyde semi-conducteur de type n avec une large bande interdite ( $E_g = 3,6\text{ eV}$  à 300 K). Les films minces de SnO<sub>2</sub> sont caractérisés par une faible résistivité et une transparence optique élevée dans la région visible du spectre électromagnétique. Cette transparence élevée est due à la largeur de la bande interdite de ces films. Les propriétés électriques de SnO<sub>2</sub> en films minces dépendent des lacunes d'oxygène, des impuretés intrinsèques, l'épaisseur du film,



de la microstructure et des conditions ( température de dépôt , la température du substrat , solutions de précurseurs , etc.).

## 7. Morphologie et la technique de SnO<sub>2</sub> en couche mince

Les propriétés morphologiques sont essentiellement la taille des cristallites, la forme des cristallites, la rugosité en surface et l'homogénéité de la distribution des cristallites. Elles sont fréquemment étudiées en raison de leur influence sur les propriétés électriques, optiques, vibrationnelles de SnO<sub>2</sub> en couche mince

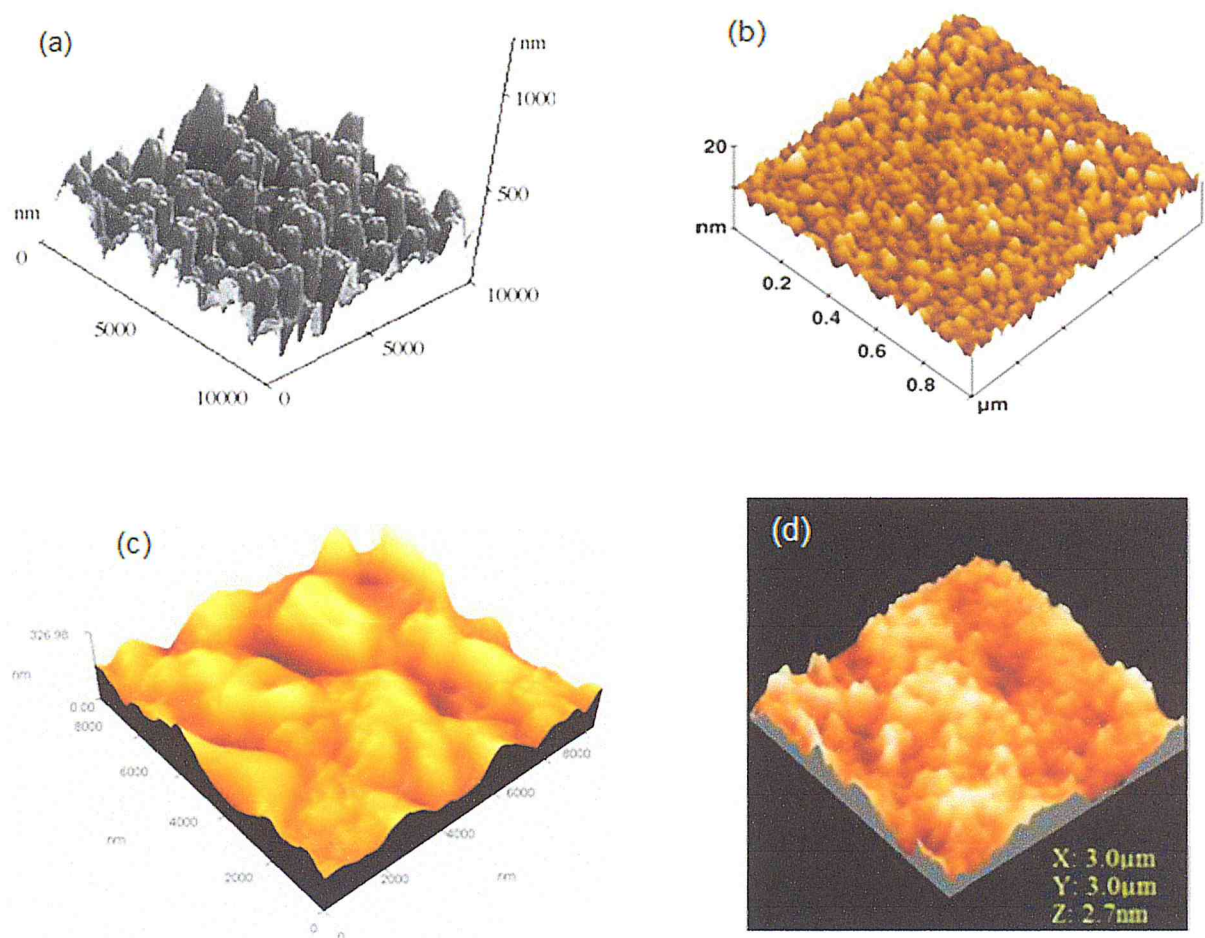


Fig.1.2 : Images AFM de SnO<sub>2</sub> en couche mince préparé par les techniques (a) spray pyrolysis sur substrat en verre à T=400°C , (b) L-CVD [50] (c) spray pyrolysis sous atmosphère air [52] et (d) sol-gel technique sur substrat en verre [53]

## 7.1 Morphologie et méthodes de la préparation de SnO<sub>2</sub> en couches minces

On distingue deux types de couches minces : couches minces d'épaisseur micrométrique et nanométrique. Les premières sont préparées par les méthodes conventionnelles qui sont cités en figures 1.2 et les secondes sont en général synthétisées par des méthodes chimiques. La technique CVD est utilisée à la fois comme méthode conventionnelle de préparation de couche mince épaisses et de couche mince nanostructure. La morphologie de SnO<sub>2</sub> en couche mince dépend de la technique de dépôt et des conditions de dépôts. La figure 1.2 illustre des variétés de morphologie de SnO<sub>2</sub> en couches minces obtenues par différentes techniques. L'effet des conditions expérimentales telles que la pression d'oxygène et la température de dépôt sur la morphologie de SnO<sub>2</sub> en couches minces est illustré par les images AFM des figures 1.3 et 1.4. De même, nous pouvons observer en figure 1.5 un exemple d'images AFM montrant les changements de la morphologie provoqués par le traitement thermique.

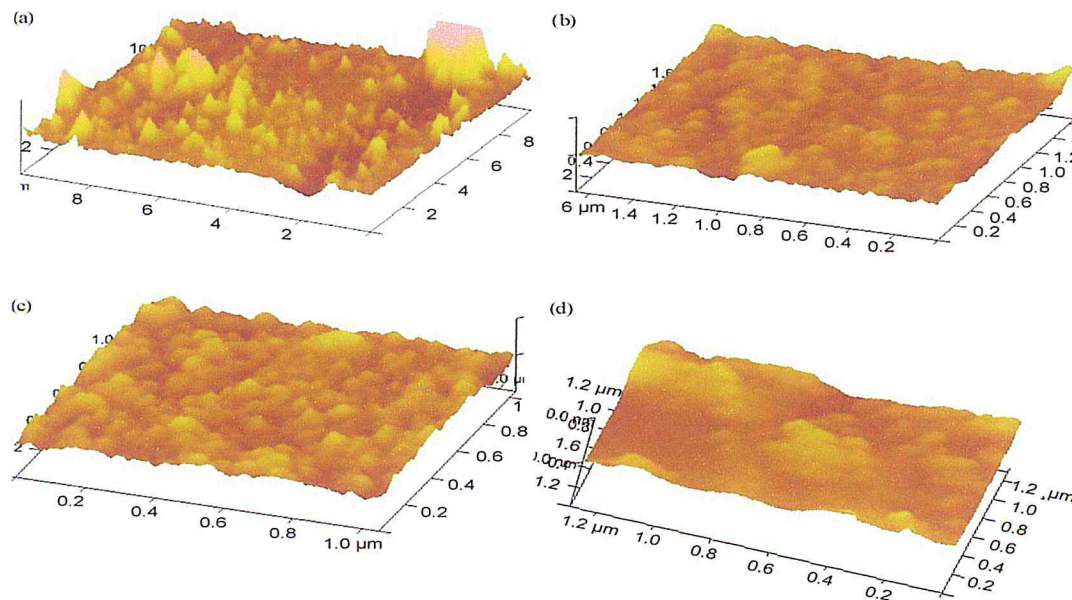


Fig.1.3: Images AFM (3d) de films mince de SnO<sub>2</sub> nanocristallin déposé par la technique spray pyrolysis sur des substrats en verre à la température (a)400°C,(b)425°C,(c)450°C,(d)500°C.



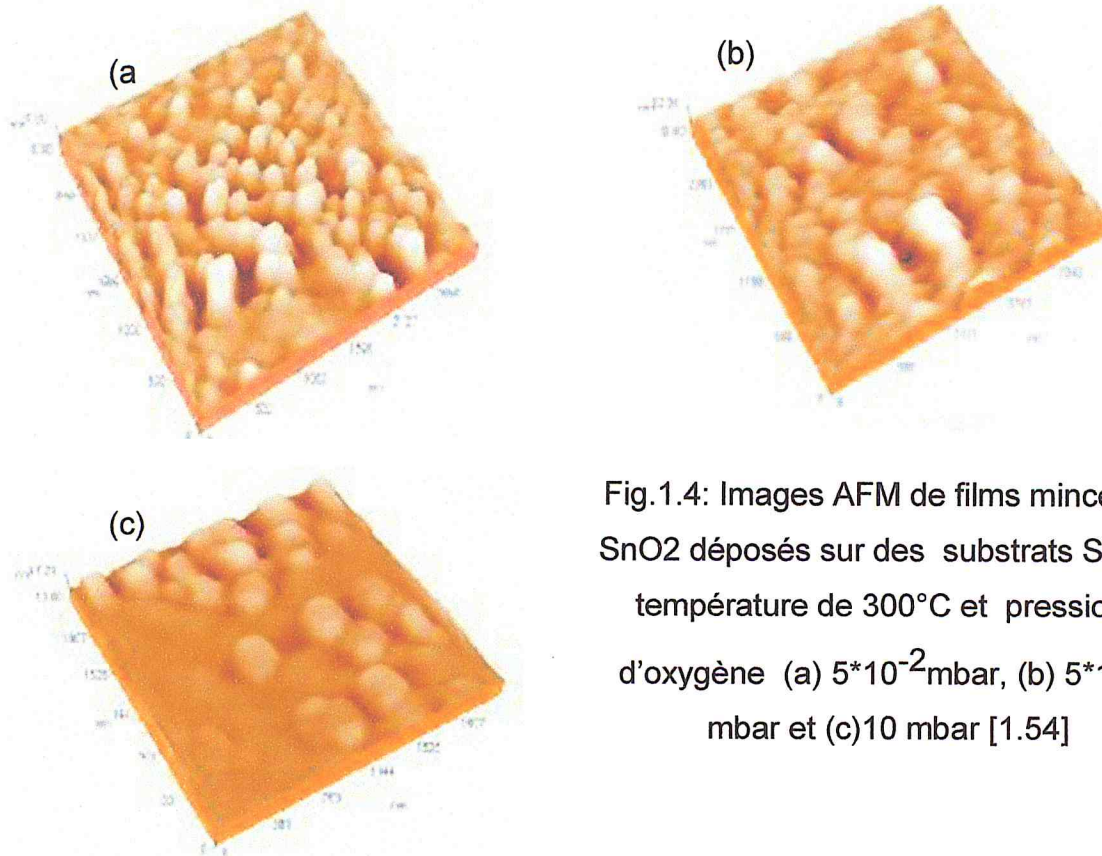


Fig.1.4: Images AFM de films minces de SnO<sub>2</sub> déposés sur des substrats Si à la température de 300°C et pressions d'oxygène (a)  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar, (b)  $5 \cdot 10^{-1}$  mbar et (c) 10 mbar [1.54]

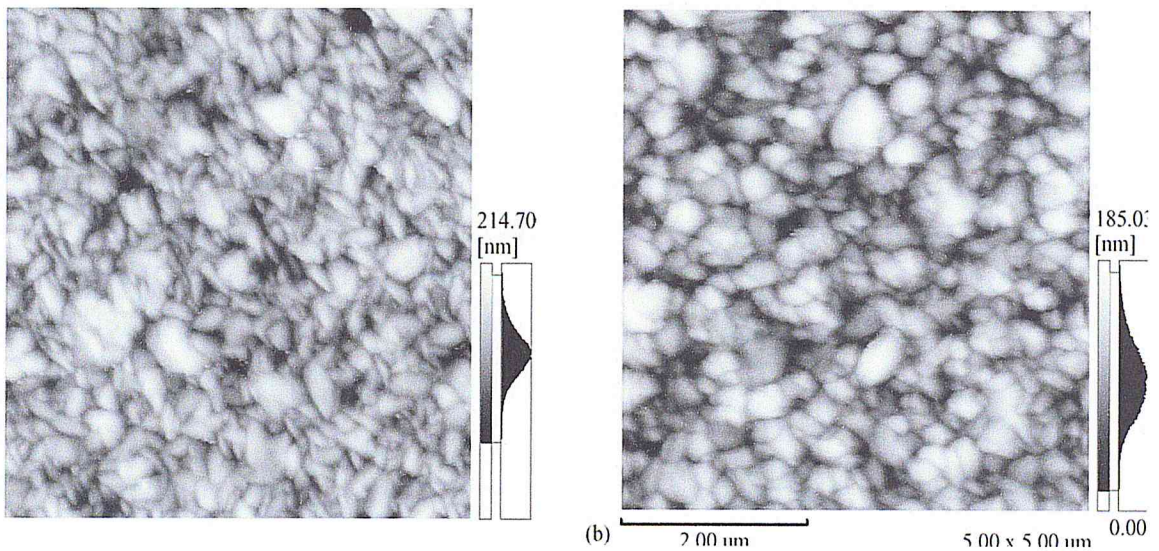


Fig.1.5: Images AFM de SnO<sub>2</sub> en couche mince préparé par la technique spray pyrolysis sur substrat en verre sans (c) et avec (d) traitement thermique à  $T^\circ = 500^\circ$  pendant 1.5 h [1.55]



## 7.2 Morphologie et propriétés électriques

La microstructure des couches (taille des grains, rapport surface-volume, porosité,...) joue un rôle important dans les propriétés électriques d'un oxyde semi-conducteur puisque la hauteur des barrières de potentiel qui existent entre les grains dépend essentiellement de la morphologie du matériau de départ et des conditions de synthèse. La figure 1.6 illustre le modèle de la hauteur de barrière de potentiel entre deux grains [56].

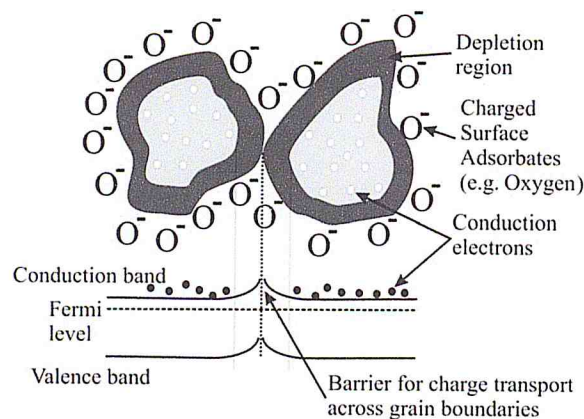


Fig.1.6: Modèle de la structure de bandes d'énergie et de hauteur de barrière de potentiel formées par les joints de grains

La conductivité électrique des matériaux polycristallins dépend de paramètres microstructuraux tels que les cérales, joints de grains et les pores. De même, les propriétés électriques des couches minces entre autre  $\text{SnO}_2$  semblent être aussi influencées par leurs épaisseurs. Des études récentes sur la conductivité électrique dans les matériaux nanostructures montrent que la résistivité des joints de grains des matériaux nanocristallins est de plusieurs ordres de grandeur plus faible que celle des matériaux polycristallins à grains grossiers [57]. De façon générale, les auteurs s'accordent sur le fait que les matériaux constitués de cristallites de très petites dimensions sont les plus sensibles à l'action des gaz [58-61]. Des études concernant la conductance à l'air ainsi que la sensibilité en fonction de la taille des grains ont été effectuées sur des couches minces, ainsi que sur du dioxyde d'étain fritté [62, 63, 59]. Les travaux de Yamazoe ont fait la preuve de cet effet de taille en mesurant la conductance électrique à l'air libre et la sensibilité électrique en fonction de la taille des grains de  $\text{SnO}_2$  en

couches minces, [64-66]. Les résultats qu'ils ont obtenus indiquent une augmentation de la résistance électrique lorsque la taille des cristallites est inférieure à 6 nm (fig.1.7a). Et une sensibilité électrique particulièrement importante en présence de monoxyde de carbone ou de l'hydrogène a été aussi observée pour des tailles de grains de l'ordre de 5 nm (fig.1.7b).

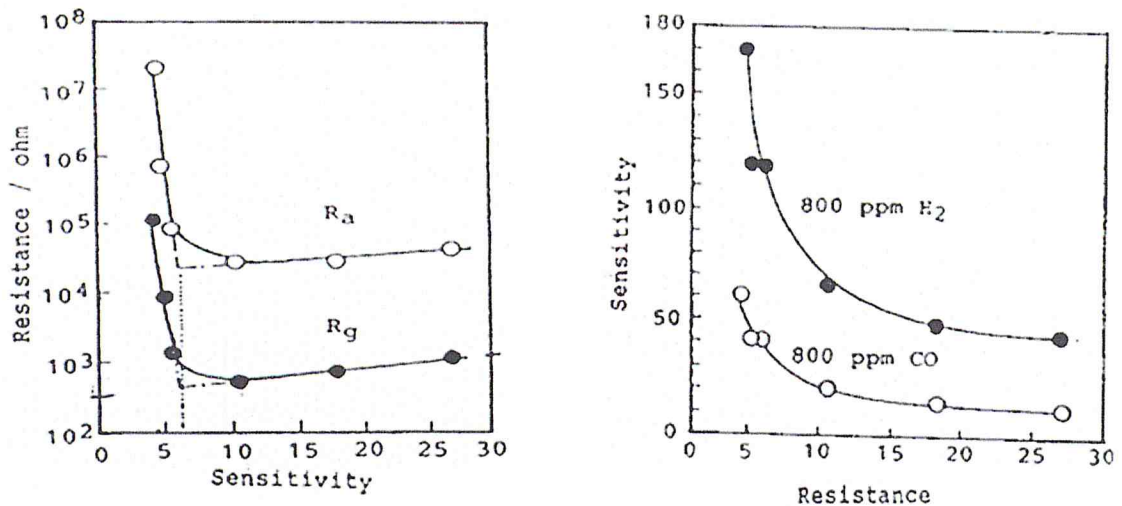


Fig.1.7: Influence de la taille des cristallites (a) sur la résistance électrique mesurée à 300°C, du matériau recuit à 400°C sous air sec ( $R_a$ ) et sous 800 ppm  $H_2$  ( $R_g$ ) et (b) sur la sensibilité au gaz à 300°C, du matériau recuit à 400°C, la sensibilité est définie par le rapport:  $S = R_a/R_g$  [58].

Par ailleurs, il est mentionné que la hauteur de la barrière de potentiel est très influencée par la taille des grains. Pour expliquer cet effet, Williams et Yamazoe [67, 68] ont proposé selon la taille ( $D$ ) des grains trois modes de conduction :

- Pour les gros grains ( $D \gg 2L$ ) : La zone de déplétion de longueur  $L$  peu conductrice est localisée à la surface des amas de grains, et la conductance de l'ensemble est contrôlée par des joints de grain comme souvent :

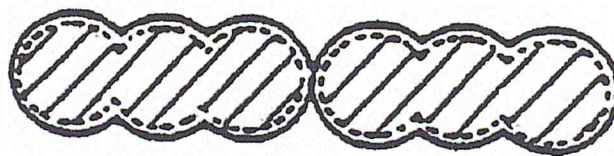


Fig.1.8a: images des gros grains ( $D \gg 2L$ )



- Lorsque la taille de grains  $D$  est du même ordre de grandeur que  $2L$  ( $D \geq 2L$ ) : Le contrôle de la conductance s'effectue au niveau du col entre deux grains dans un amas qui devient brusquement bloquant ou passant selon  $D$ .

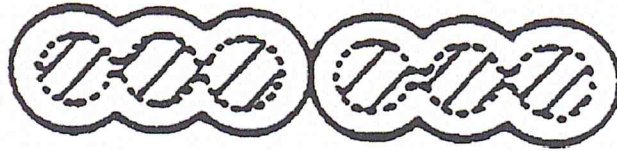


Fig.1.8b: images des grosses grandeurs que  $2L$  ( $D \geq 2L$ ).

- Dans le troisième cas, les grains sont très petits ( $D < 2L$ ) : la conductance est contrôlée par le grain.

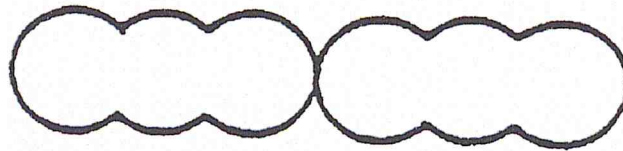


Fig.1.8c: images des gros très petits ( $D < 2L$ )

### 7.3 Morphologie et propriétés optiques

L'analyse du spectre d'absorption expérimental de  $\text{SnO}_2$  en couche mince est réalisée dans la plupart des travaux en se basant sur la définition du coefficient d'absorption :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{1-R}{T} \right) \quad (1.1)$$

où  $d$  est l'épaisseur de l'échantillon,  $T$  est la transmission et  $R$  est la réflexion de la couche mince.

D'autre part la théorie de l'absorption optique fondamentale montre que le coefficient  $\alpha$  varie en fonction de l'énergie des photons ( $h\nu$ ) incidents et de la largeur ( $E_g$ ) du gap optique :

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^n \quad (1.2)$$

Où  $A$  est une constante et  $n$  est un nombre entier ou demi-entier selon que le gap soit direct ou indirect.

Les relations précédentes du coefficient  $\alpha$  sont souvent utilisées pour expliquer l'effet de la morphologie sur les propriétés optiques de  $\text{SnO}_2$  en couche mince. En



effet, La morphologie de la surface de SnO<sub>2</sub> en couches minces est en corrélation avec la valeur de résistance en surface, lorsque la taille des grains augmente la conductance électrique des couches minces augmente, ce qui améliore également le coefficient de transmission (T). La variation de ce dernier entraîne une variation le coefficient d'absorption  $\alpha$  (1.1). D'autre part la morphologie affecte aussi la largeur du gap. La diminution de celle-ci avec l'augmentation de l'épaisseur de film est attribuée dans de nombreuses interprétations à l'amélioration de la cristallinité, les changements morphologiques des distances atomiques et la taille des grains suite à l'effet de recuit.

#### 7.4 Morphologie et propriétés vibrationnelles

La morphologie de la surface des matériaux nanostructures jouent un rôle crucial. Elle affecte les propriétés fonctionnelles et de détection gazeuse des nanostructures. A l'échelle nanométrique des cristallites, les modes de surface et des effets de taille se manifestent par des modes de vibration supplémentaires qui viennent s'ajouter aux modes de vibrations propres du monocristal. Lorsque les tailles de grains deviennent extrêmement faibles et le rapport surface/volume des cristallites augmente, les modes de vibration sont dominés par les modes de vibration de surface. La diminution de la taille et le désordre provoquent des changements structuraux. En conséquence, les modes de symétrie interdits seront observés, en plus de l'évolution et l'élargissement du phonon optique du premier ordre. Ainsi des modes IR inactifs dans un cristal infini parfait peuvent devenir faiblement actifs lorsque la taille du cristal diminue à l'échelle nanométrique.

#### 8. Conclusion :

La synthèse d'un nombre important de travaux montre que SnO<sub>2</sub> en couches minces peut être préparé par différentes méthodes. La morphologie des couches obtenues diffère selon la méthode utilisée, les conditions expérimentales et la température du traitement thermique. De même, La plupart de ces travaux attribuent à la morphologie un rôle crucial dans le contrôle des propriétés physiques de SnO<sub>2</sub> en couches minces.

## Chapitre 2 : Matériel et Méthodologie

### 1. Introduction

L'oxyde d'étain, en raison de sa double valence, est susceptible de former des phases en surface avec la composition en l'oxygène différente. Cette composition de surface est souvent variable et dépend de la température et de la pression de gaz environnant. En raison de l'importance évidente de la composition de la surface pour leurs propriétés chimiques et électroniques nous avons présenté brièvement la description thermodynamique des surfaces.

Dans ce chapitre, on présentera dans un premier temps le principe général du microscope à force atomique. On décrira ensuite les différents modes d'imagerie et les applications de l'AFM

### 2. Méthode de croissance cristalline par déposition chimique en phase vapeur

Il existe plusieurs méthodes pour produire  $\text{SnO}_2$  en couche mince. Beaucoup de ces techniques souffrent d'un ou plusieurs inconvénients tels que le faible taux de dépôt, le coût, le traitement thermique, précurseurs et appareils complexes. La CVD est une technique favorable car elle peut donner un taux de croissance élevé et produire des films minces, d'épaisseur homogène, stœchiométrique sur des substrats complexes, donc appropriés pour l'exploitation commerciale. Plusieurs études ont utilisé la technique CVD pour produire des films minces de  $\text{SnO}_2$  en utilisant différents types de précurseurs [69]. Dans notre travail, nous avons utilisé la CVD et le chlorure d'étain hydraté ( $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) comme précurseur pour déposer  $\text{SnO}_2$  en couche mince sur des substrats en verre. Le procédé de dépôt est décrit au chapitre 3.

#### 2.1 Phénomènes de dépôt dans la CVD

Tous les procédés de croissance de couches minces se font en trois étapes :

- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées
- Le transport de ces espèces vers le substrat
- La condensation sur ce même substrat soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide.



Le dépôt chimique en phase vapeur est un procédé par lequel un film solide est synthétisé par une réaction chimique à partir de la phase gazeuse. Dans la pratique, le dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse consiste à introduire dans une enceinte de dépôt un mélange de composés gazeux, précurseurs du matériau à déposer, qui vont réagir sur un substrat. Le résultat de ces réactions chimiques est le dépôt d'une phase solide à la surface du substrat et la production de résidus gazeux, qui sont évacués hors de l'enceinte.

L'ensemble des étapes élémentaires qui peuvent intervenir lors d'un procédé de dépôt chimique en phase vapeur peut être décrit par les séquences illustrées en figure 2.1:

- Transport de la matière dans la phase gazeuse depuis l'entrée du réacteur jusqu'à proximité du substrat.
- Réactions chimiques en phase gazeuse conduisant à la formation de précurseurs et de résidus.
- Transport de ces précurseurs jusqu'à la surface du substrat.
- Adsorption des précurseurs sur la surface du substrat.
- Diffusion des précurseurs à la surface jusqu'au site de croissance.
- Incorporation du ou des constituants dans le film en croissance.
- Désorption des produits de la réaction.
- Transport des produits de la réaction depuis le substrat jusqu'à l'extraction du réacteur.

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.

La contribution de chacun des phénomènes dans le mécanisme de la croissance cristalline est différente selon le degré de liaison de l'ad réactif avec la surface du substrat

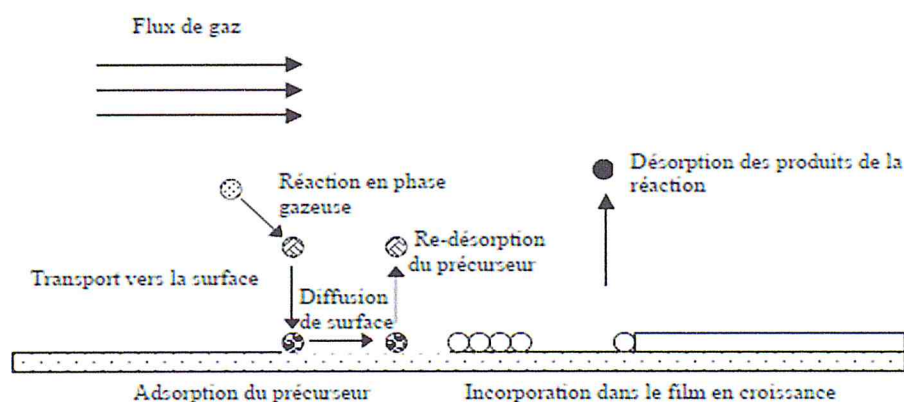


Fig.2.1 : Phénomènes de la croissance cristalline à la surface d'un substrat et étapes élémentaires d'un dépôt par la CVD [70].



## 2.2 Chronologie de la formation de couches minces par la CVD

Dans les différents cas d'occupation diphasique de l'espace poreux évoqués ci-dessus, les deux fluides sont extrêmement divisés. Leur localisation dans l'espace poreux est déterminée par les phénomènes inter-faciaux qui se manifestent de façon sensible à une échelle microscopique, appelés pour cette raison capillarité. La première règle de la capillarité concerne le mouillage des parois solides par chacun des fluides (fig.2.2). L'un des deux est appelé mouillant, l'autre non mouillant. Les interfaces entre les deux fluides font avec les surfaces solides un angle déterminé appelé angle de mouillage. Cet angle, aigu du côté du fluide mouillant, traduit l'affinité de chacun des deux fluides pour le solide et dépend de la nature chimique de chacune des phases en présence. Dans le cas du mouillage parfait, l'angle de mouillage est nul, et le raccordement des interfaces est tangent. Lorsque l'un des deux fluides est un gaz (ou le vide), le liquide est dans la plupart des cas le fluide mouillant. Dans le cas contraire qui est moins fréquent, on dit que la surface solide est hydrophobe, ou que le liquide est non mouillant. L'interface entre les deux fluides est quant à elle soumise au phénomène de tension inter-faciale. Cette interface se comporte comme une membrane sous tension. La tension inter-faciale  $\sigma$  ( $\text{N m}^{-1}$ ) dépend surtout de la nature des deux fluides. Dans le cas du couple liquide-gaz et à plus forte raison du couple liquide-vide, la tension inter-faciale est pratiquement une propriété fondamentale du liquide. La tension inter-faciale est une constante, contrairement à la tension élastique d'une couche qui dépend de sa déformation. En conséquence, dans l'espace poreux, d'importantes courbures sont imposées à l'interface du fait du confinement des deux fluides entre les parois solides, joint à la condition d'angle de mouillage.

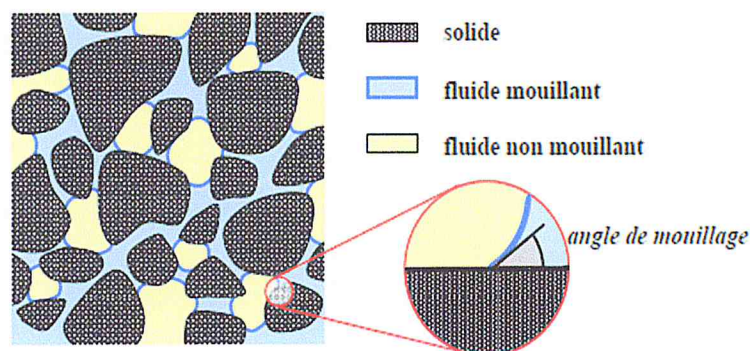


Fig. 2.2: Capillarité et occupation diphasique de l'espace poreux [71]

### 2.3 Modes de croissance normale tridimensionnelle (3d) et bidimensionnelle (2d)

L'arrangement des atomes sur la surface du substrat durant la croissance s'effectue de plusieurs manières et différents types d'arrangement déterminent le mode de croissance. Il existe trois modes principaux de nucléation des couches minces. Ils sont représentés schématiquement en figure 2.3:

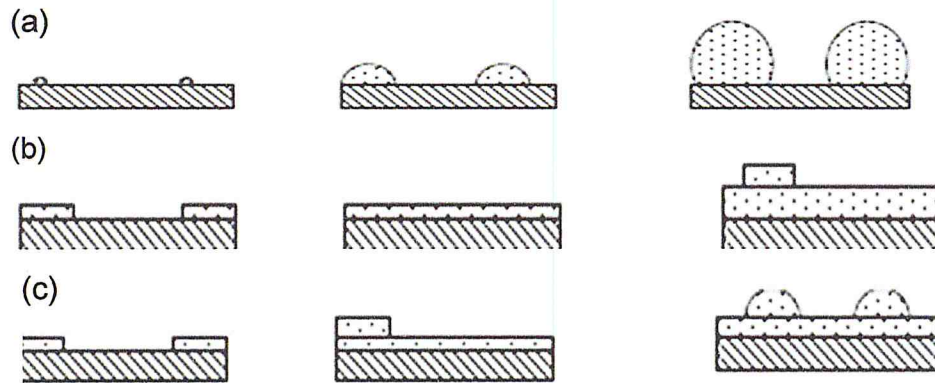


Fig.2.3 : Modèles de croissance cristalline de couche mince par la technique CVD [72].

Lorsqu'on dépose un matériau B sur un support A, le matériau B ne va pas s'étaler obligatoirement pour recouvrir la surface de A. Expérimentalement, trois modes de croissance sont observables : le mode de croissance bi-dimensionnel (2D), où le matériau B se dépose couche atomique après couche atomique sur A, couramment appelé mode de croissance Frank-Van der Merwe [73], le mode de croissance tri-dimensionnel (3D), où le matériau B pousse en îlots 3D sur A, appelé mode de Volmer-Weber [74], et un mode mixte qui commence par une croissance 2D puis devient 3D au bout d'une certaine épaisseur critique, appelé usuellement mode de croissance Stranski-Krastanov [75]. La figure 2.4 illustre à l'échelle atomique les modes de croissance 3d et 2d.

Le mode de croissance est généré par par l'adhésion de la surfaces  $\sigma_A$  du matériau A sur la surface  $\sigma_B$  du matériau B. L'énergie d'adhésion est déterminée par l'expression formulée par Dupré :

$$\beta = \gamma_A + \gamma_B + \gamma_{AB} \quad (2.1)$$

Dans laquelle  $\gamma_A$  et  $\gamma_B$  désignent les énergies de surface respectives des matériaux A et B.  $\gamma_{AB}$  est l'énergie d'interface entre les matériaux A et B en contact



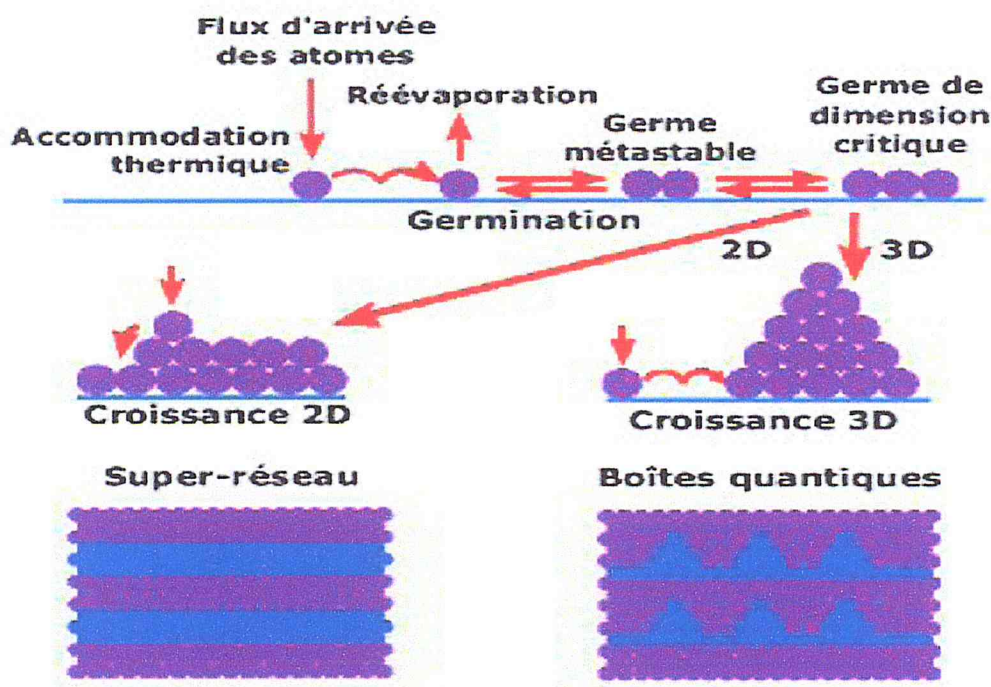


Fig.2.4: Processus de formation des couches minces [76].

### 3. Croissance de l'oxyde d'étain en couches minces par la technique CVD

Les méthodes chimiques consistent à élaborer des matériaux solides par réaction chimique, ou décomposition de molécules. On peut distinguer deux méthodes de dépôt chimique. Le dépôt chimique en phase gazeuse ("Chemical Vapor Deposition": CVD) est un processus de dépôt sous vide à partir de précurseurs gazeux qui réagissent ou se décomposent à la surface du substrat pour réaliser les couches désirées.

Dans cette étude les couches minces d'oxyde d'étain sont déposées sur des substrats en verre et sont découpés selon les dimensions désirées et traités chimiquement. Pour obtenir des couches minces, nous avons utilisé la technique de déposition chimique en phase vapeur sous pression atmosphérique.

#### 3.1 Dispositif expérimental

La figure 2.5 illustre le dispositif expérimental de la technique CVD utilisé pour la croissance cristalline de  $\text{SnO}_2$  en couche mince. Il est composé d'un ensemble d'alimentation en gaz et en produit réactif, un four tubulaire équipé d'un système évacuation et de sources d'oxygène et d'argon avec des débits contrôlés. Le four tubulaire horizontal est un four à trois zones avec un volume cylindrique radial creux de 2,4 de diameter. Il est équipé d'un régulateur de température par zone. Un tube en quartz de diamètre 2cm introduit dans le



Le cylindre creux est utilisé comme chambre de réaction, support des substrats et conduit des gaz qui interviennent dans la réaction chimique de la formation des dépôts de  $\text{SnO}_2$ .

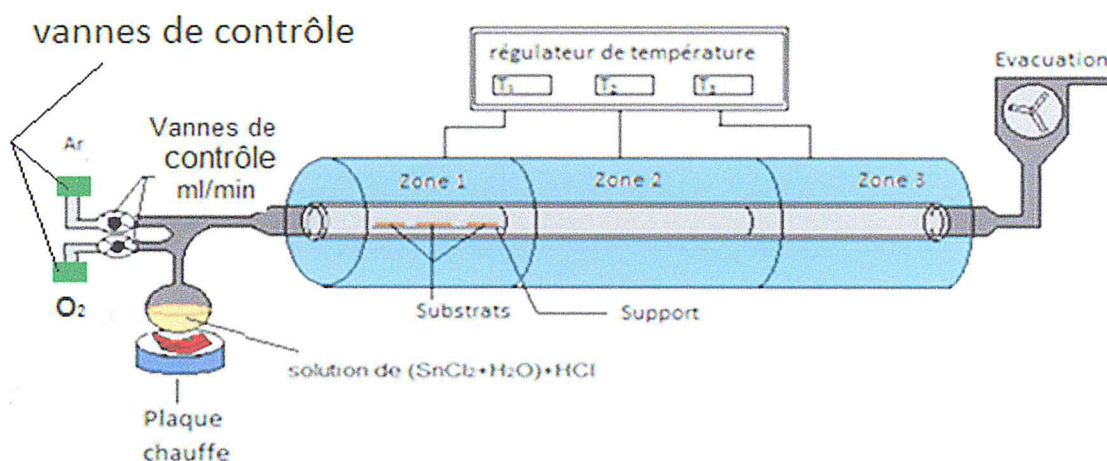


Fig.2.5: Dispositif expérimental de la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

## 3.2 Préparation des substrats et conditions expérimentales contrôlée

### 3.2.1 Découpage et nettoyage des substrats

Les substrats choisis pour notre étude sont des lames en verre rectangulaires d'épaisseur 1.5 mm et de surface  $6 \times 2 \text{ cm}^2$ . Cette géométrie est convenable à nos conditions de travail. Le choix des substrats en verre ordinaire est dû à plusieurs facteurs. Il y a d'abord l'aspect technique lié aux conditions d'adhérence des éléments réactifs. Le verre ordinaire supporte des températures pouvant atteindre  $500^\circ\text{C}$  sans se ramollir, ce qui est dans la gamme des températures d'adhérence de nos dépôts qui sont en de ça de  $500^\circ\text{C}$ . Puis il y a éventuellement la caractérisation optique du matériau obtenu qui nécessite l'emploi de substrats transparents. L'état de surface des substrats conditionne fortement la qualité du dépôt. Ajouter à cela le facteur économique. Le verre ordinaire est disponible à un coût abordable.

Les supports et les substrats en verre sont découpés à l'aide de Stylo diamanté (fig. 3.6) selon des dimensions géométriques adaptées à la fois au diamètre du tube en quartz et à la caractérisation optique.

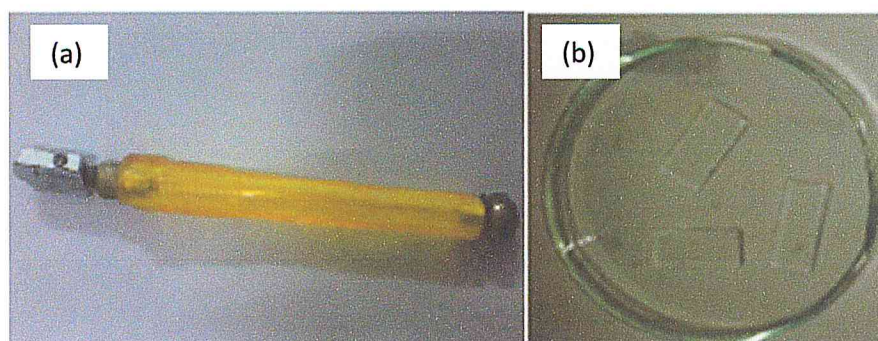


Fig.2.6: stylo diamanté (a) et substrats découpés (b)

Pour éliminer toute présence de trace d'origine organique et autre impuretés, Le nettoyage des substrats et supports de substrats s'avère nécessaire pour obtenir une adhérence parfaite des couches minces déposées. La figure 2.7.a montre les images de microscopie optique des substrats en verre avant nettoyage sur lesquelles on observe toutes sortes de traces [77].

Les substrats sont lavés dans un bac à ultrason à l'acide chlorhydrique, l'eau déminéralisée, dans une solution isopropique et au dichlorométhane (fig.2.7). La durée de lavage dans chacune des solutions est de cinq minutes

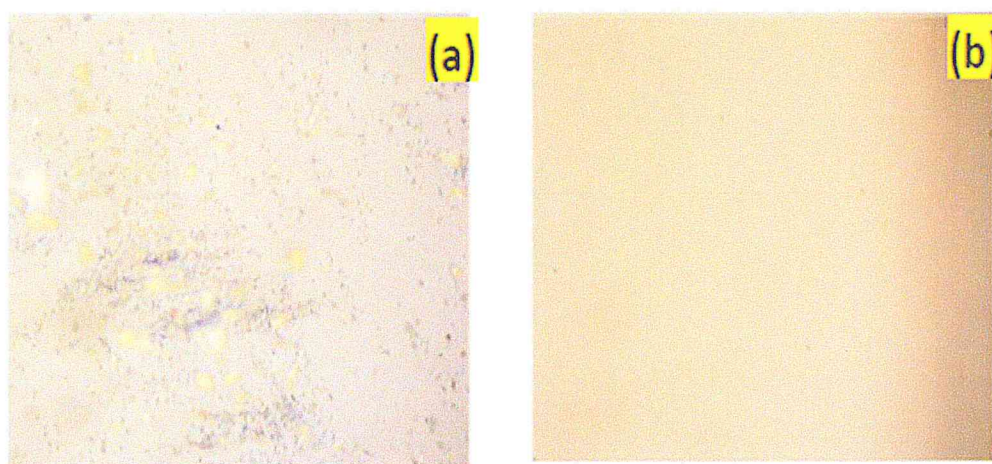


Fig.2.7 : Etat de la surface des substrats en verre (a) avant et (b) après nettoyage

Les substrats lavés sont rincés à l'eau déminéralisée et conservés à l'abri de la poussière avant leur utilisation. La figure 2.7b montre l'état de la surface des substrats observée au microscope optique après le nettoyage.



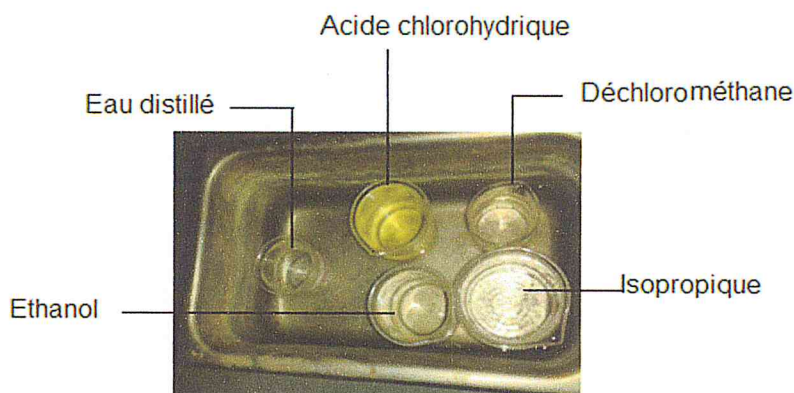


Fig. 2.8 : Solutions utilisées dans le nettoyage des substrats

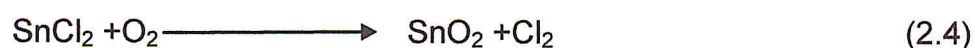
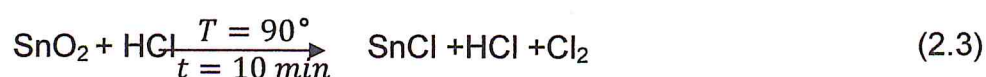
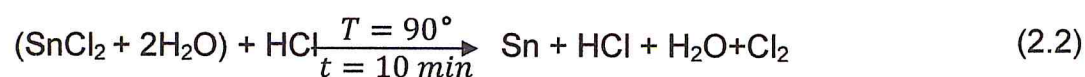
### 3.2.2 Réactions chimiques

Le dépôt de  $\text{SnO}_2$  est obtenu à partir du sel d'étain ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). En général, les solvants sont des alcools ou des esters. Dans notre cas nous avons choisis des solvants chlorhydriques. On mélange 20 g de ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) dans un bécher à 20 ml d'HCl. Le mélange est porté à une température  $80^\circ\text{C}$  jusqu'à l'obtention d'une solution jaune claire puis on laisse refroidir pendant 30 min.



Fig.2.9: Solutions des réactions chimiques de dépôts de  $\text{SnO}_2$

L'adhérence de couches minces de  $\text{SnO}_2$  non dopées sur les substrats en verre est le résultat des réactions chimiques successives suivantes :





La croissance de  $\text{SnO}_2$  en couche mince est réalisée dans le dispositif expérimental de la figure 2.5. Les substrats sont introduits dans le tube en quartz et placés dans la zone 1 du four tubulaire. Les sources de gaz et la solution de la réaction chimique de dépôt sont raccordées au tube en quartz par des tuyaux (fig.2.10a). Les substrats sont portés à la température de dépôt désirée par des régulateurs de température (fig.2.10b). La réaction chimique est déclenchée par un système de chauffage indépendant de celui du four de la solution chimique destinée à la réalisation de celle-ci.

### 3.2.3 Conditions expérimentales de déposition

Le processus de dépôt à l'aide du dispositif expérimental présentée précédemment est contrôlé par plusieurs paramètres. Le tableau 2.1 résume les conditions expérimentales de nos dépôts. Notons que ces paramètres ont été optimisés dans des travaux précédents au sein du laboratoire LASICOM [77].



Fig.2.10 : Vue (a) du dispositif expérimental avec les raccords aux sources de gaz et (a) le régulateur de la température (b)

Dans le présent travail qui consiste à étudier l'effet de la concentration des sites d'oxygène vacants sur les propriétés vibrationnelles de  $\text{SnO}_2$  en couches minces, nous avons fait varier seulement le taux du flux d'oxygène. Tous les autres paramètres expérimentaux sont maintenus fixes. Les dépôts obtenus avec les flux d'oxygène de 1, 4, 7 et 9 ml/min sont appelés dans l'ordre par échantillon A, B, C et D. Cette appellation est celle utilisée dans la suite de ce chapitre.

Tableau 2.1 : Conditions expérimentales du dépôt de SnO<sub>2</sub> couche mince par la technique CVD

Température de déposition	400°C
Temps de déposition	10 min
Quantité de la poudre (SnCl <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> O)	20 g
Dimension des substrats	(1 x 2) cm <sup>2</sup>
Dimension des supports substrats	(3 x 1) cm <sup>2</sup>
Débits du flux d'oxygène	1, 4,6, 7,9 (ml/min)
Durée de pré-évaporation de SnCl <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	15 min
Pression	atmosphérique

### 3.2.4 Traitement thermique

Les dépôts obtenus sont soumis à un traitement thermique sous atmosphère inerte d'Argon pendant une durée de deux heures à la température de 200°C. Cette opération permet d'améliorer la cristallinité et l'homogénéité de nos dépôts.

## 4. Analyse des propriétés structurales et morphologiques

Le réseau cristallin, les paramètres du réseau et les plans réticulaires de nos dépôts de SnO<sub>2</sub> en couches ont été déterminés pour différents flux d'oxygène par la méthode de diffraction RX. Pour cela, nous avons utilisé un diffractomètre Philips X'Pert Pro en configuration Bragg-Brentano CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1.5408\text{\AA}$ ) au centre de recherche CNRA (Alger) (fig.2.11). Les spectres DRX obtenus sont analysés à l'aide du logiciel X Powder.

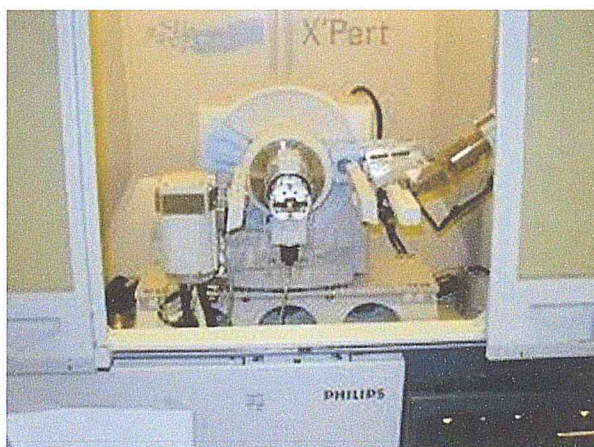


Fig.2.11: Diffractomètre RX Philips X'Pert Pro



### 3.1 Technique d'analyse de diffraction des rayons X

Les structures cristallines sont étudiées par la diffraction des rayons x, des neutrons et des électrons. La diffraction dépend de la structure du cristal et la longueur d'onde du rayonnement incident. Donc, à partir d'un diagramme de diffraction de nombreuses caractéristiques structurales peuvent être obtenues. Dans notre cas, nous avons utilisé la méthode de la diffraction des rayons X (DRX) pour la caractérisation structurale de nos dépôts de SnO<sub>2</sub> en couche mince.

#### 2.1.1 Principe de la diffraction des rayons X par les cristaux

Un faisceau de rayons X, parallèle, monochromatique et de vecteur d'onde  $\vec{K}$  est envoyé sur un matériau cristallin selon la géométrie illustrée par la figure 2.12. Le faisceau rayon X incident tombe sur la surface de la famille de plans réticulaires ( $h_i k_i l_i$ ) du réseau cristallin avec un angle d'incidence  $\theta$ .

Les entités (atomes, molécules, ions, particules) formant la base cristalline et "accrochés" aux nœuds des plans réticulaires ( $h_i k_i l_i$ ) se présentent comme un obstacle pour les rayons X incidents qui va les dévier de leur trajectoire initiale selon le principe Huygens. C'est le phénomène de la diffraction lumineuse que provoque le dispositif optique qui est la lame à faces parallèles qu'on rencontre en optique ondulatoire. Les plans réticulaires ( $h_i k_i l_i$ ) du réseau cristallin avec leurs entités se présentent ainsi comme un dispositif optique jouant le rôle de la lame à faces parallèles. Ainsi les plans réticulaires ( $h_i k_i l_i$ ) jouent un second rôle en plus de celui de la diffraction qui est la production de phénomènes d'interférences si certaines conditions de l'optique ondulatoire sont remplies. Cela dit, l'étude de la

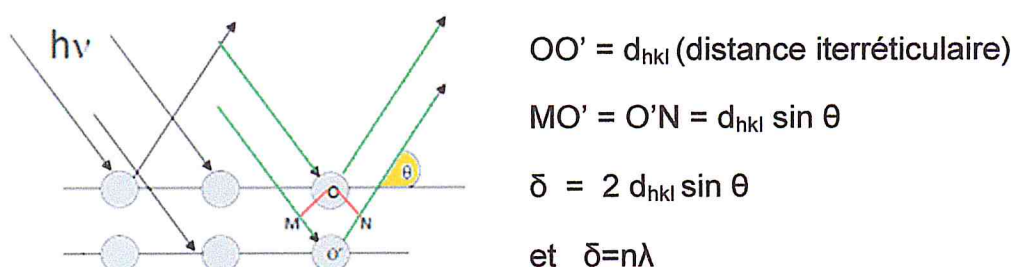


Fig.2.12: Schéma de principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires du réseau cristallin



diffraction des rayons x par les cristaux consiste à adaptés les lois des phénomènes de diffraction et d'interférences qui sont produits par la lame à faces parallèles.

Pour obtenir un spectre DRX, un certain nombre de conditions doivent être satisfaites. Il y a le lot des conditions qui sont associées aux phénomènes résultant de l'interaction rayonnement matière et de l'optique ondulatoire : La source de rayons x cohérente, la diffusion élastique des rayons x par le matériau à analyser ( $\vec{K}' = \vec{K}$ ) et la production de phénomène d'interférence ( $\delta = n\lambda$ ) . Puis il y a les conditions qui font intervenir les propriétés cristallines du matériau.

#### 4.1.2 Condition de Bragg

WL Bragg a présenté une explication très simple des faisceaux diffractés à partir d'un cristal. La figure. 2.13 illustre la géométrie de Bragg selon laquelle on montre que le phénomène d'interférence se produit si la différence de marche entre deux rayons X, comptée à partir de la source jusqu'à l'écran vérifie l'équation :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad 2.5$$

Dans laquelle  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X incidents et  $d_{hkl}$  est la distance inter-réticulaire.

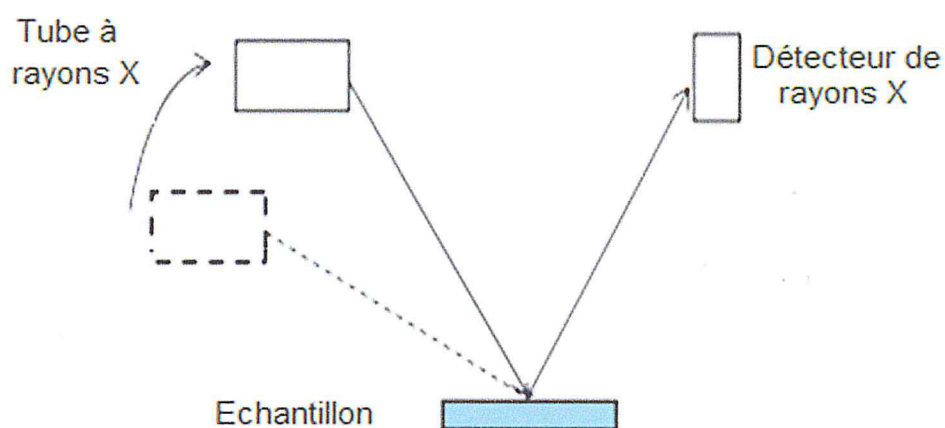


Fig.2.13 :Géométrie de Bragg

#### 4.1.3 Condition de Von Laue

L'intensité des rayons X diffusés par le solide cristallin est définie par :

$$I = \frac{A^2 E_0^2}{m_e^2 a^2} F F^* \left( \frac{\sin^2 \frac{M}{2} (\overline{\Delta K} \cdot \vec{a}_1)}{\sin^2 \frac{1}{2} (\overline{\Delta K} \cdot \vec{a}_1)} \right) \left( \frac{\sin^2 \frac{N}{2} (\overline{\Delta K} \cdot \vec{a}_2)}{\sin^2 \frac{1}{2} (\overline{\Delta K} \cdot \vec{a}_2)} \right) \left( \frac{\sin^2 \frac{P}{2} (\overline{\Delta K} \cdot \vec{a}_3)}{\sin^2 \frac{1}{2} (\overline{\Delta K} \cdot \vec{a}_3)} \right) \quad (2.6)$$

Ou :

-  $A =$  constante

-  $\vec{E}_0 =$  amplitude du champ électrique incident

-  $m_e =$  masse de l'électron

-  $d =$  distance entre le matériau solide cristallin et l'écran d'observation du champ électrique diffusé

-  $F =$  facteur de structure

-  $\overline{\Delta K} = \vec{K}' - \vec{K}$

$M$ ,  $N$  et  $P$  sont des entiers.  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  et  $\vec{a}_3$  sont les vecteurs de translation fondamentaux du réseau cristallin

Le produit des trois fonctions entre parenthèse dans (2.6) est appelé fonction d'interférence de Laue. La fonction d'interférence de Laue ne dépend que de la translation du réseau cristallin. Elle est indépendante de la nature et de l'arrangement des atomes dans la cellule élémentaire.

La condition de Laue est une condition sur la distribution de l'intensité des RX diffusés (ou diffractés) par les entités (atomes, molécules ou particules) formant la base cristalline. Elle traduit la situation pour laquelle l'intensité  $I$  est maximale. En effet, le tracé en fonction des variables  $\overline{\Delta K} \cdot \vec{a}_1$ ,  $\overline{\Delta K} \cdot \vec{a}_2$  et  $\overline{\Delta K} \cdot \vec{a}_3$  des trois fonctions entre parenthèses de (2.7) montre que l'intensité maximale, donc apparition de franges d'interférences constructives, correspond à :

$$I = I_{max} = \gamma F F^* \quad 2.7$$

Ceci se réalise seulement lorsque les équations suivantes sont satisfaites :

$$\overline{\Delta K} \cdot \vec{a}_1 = q2\pi ; \quad \overline{\Delta K} \cdot \vec{a}_2 = t2\pi \text{ et } \quad \overline{\Delta K} \cdot \vec{a}_3 = l2\pi , \quad 2.8$$

dans les quelles  $q$ ,  $t$  et  $l$  sont des nombres entiers

Les équations 2.9 constituent la condition de Laue. On montre que les trois équations de Laue sont équivalentes à l'équation :

$$\overline{\Delta K} = \vec{G}^* \quad 2.9$$

$\vec{G}^*$  est un vecteur du réseau réciproque. Il s'écrit sous la forme de combinaison linéaire :

$$\vec{G}^* = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^* \quad 2.10$$

$\vec{a}_1^*$ ,  $\vec{a}_2^*$  et  $\vec{a}_3^*$  sont les vecteurs de translation fondamentaux du réseau réciproque.

### 3.3.3 Condition sur le facteur de structure et règles d'extinction

L'expression 2.11 montre que la condition de Laue est nécessaire mais pas suffisante. La condition sur le facteur de structure se présente comme le lien entre le matériau solide "diffractant" et les pics d'intensité maximale qui satisfont la condition de Laue. La contribution des plans réticulaires ( $hkl$ ) et de la base cristalline dans l'intensité maximale diffractée est établie en calculant le facteur de structure. Le facteur de structure est défini par la somme :

$$F = \sum_{i=0}^s f_i e^{j\vec{\Delta K} \cdot \vec{R}_i} \quad 2.11$$

Dans laquelle :

-  $\vec{R}_i$  désigne la vectrice position de l'atome  $i$  appartenant à la cellule élémentaire primitive qui contient  $s$  atomes

-  $f_i$  est le facteur de forme propre à un atome  $i$ . Il est défini par l'intégrale :

$$f_i = \iiint_V n_i(\vec{r}_i) \cdot e^{j\vec{\Delta K} \cdot \vec{r}_i} dV, \quad 2.12$$

$n_i(\vec{r}_i)$  est la concentration des électrons à la position  $r_i$  du centre de l'atome

Dans la pratique, on l'écrit sous la forme :

$$f_i(\lambda, \theta) = \frac{3Z}{4\pi^{3/2}R^3} \left\{ \sin\left(4\pi \frac{\sin\theta}{\lambda} R\right) R - 4\pi R \frac{\sin\theta}{\lambda} \cos\left(4\pi \frac{\sin\theta}{\lambda} R\right) R \right\} \quad 2.13$$

Dans laquelle  $Z$  et  $R$  désignent le numéro et le rayon atomiques.  $\theta$  et  $\lambda$  sont l'angle d'incidence et la longueur d'onde des rayons  $x$  incidents

#### 4.1.5.1 Evaluation du facteur de structure des structures rutilés

Le facteur de structure est évalué à partir de la définition 2.13 en supposant la condition de Laue satisfaite. L'exposant du facteur de phase dans 2.14 est

$$\vec{R}_i = x_i\vec{a}_1 + y_i\vec{a}_2 + z_i\vec{a}_3 \quad 2.14$$



évalué en fonction des coordonnées fractionnaires des atomes de la base cristalline :

Dans ces conditions, l'exposant se transforme comme suit :

$$\begin{aligned}\overline{\Delta K} \cdot \vec{R}_i &= \vec{G} \cdot \vec{R}_i \\ &= (h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^*)(x_i\vec{a}_1 + y_i\vec{a}_2 + z_i\vec{a}_3) \\ &= 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)\end{aligned}\tag{2.15}$$

En substituant 2.xx dans 2.xx, le facteur de structure devient :

$$F(hkl) = \sum_{i=0}^s f_i e^{j2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)}\tag{2.16}$$

Le facteur de structure dépend donc des indices du plan réticulaire ( $hkl$ ), des coordonnées des atomes dans la cellule élémentaire et du facteur de forme atomique.

Nous constatons que la condition sur le facteur de structure pour que l'intensité diffractée soit maximale est désormais une condition sur les indices des plans réticulaires. La condition d'extinction ou non de l'intensité des rayons X diffractés par les plans réticulaires est donc déterminée par les indices  $h, k$  et  $l$ . Certains plans réticulaires diffractent les rayons x incidents et produisent un phénomène d'interférence constructive d'autres non. Ce sont les conditions (ou règles) d'extinction de l'intensité sur les indices  $h, k$  et  $l$ . Elles sont établies on résolvant l'équation:

$$\begin{aligned}F(hkl) &= \sum_{i=0}^s f_i e^{j2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)} \\ &= \sum_{i=0}^s f_i (\cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) + j \sin 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)) \\ &= F_{r\acute{e}el}(hkl) + jF_{imag}(hkl) = 0\end{aligned}\tag{2.17}$$

Le facteur de structure des structures rutilles entre autre  $\text{SnO}_2$  qui nous intéresse dans le présent travail est déterminé dans une cellule élémentaire contenant six atomes : deux atomes Sn de coordonnées  $\{(0,0,0), (1/2, 1/2, 1/2)\}$  et quatre atomes O de coordonnées  $\{(u, u, 0); (u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2}); (\bar{u}, \bar{u}, 0); (\frac{1}{2} - u, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2})\}$  avec  $u=0.31$ .

En introduisant dans 2.16 les coordonnées des atomes Sn et O, le facteur de structure se transforme comme suit :

$$F(hkl) = f_{Sn} (1 + e^{i\pi(h+k+l)}) + 2f_O [\cos(2\pi(h+k)u + e^{i\pi(h+k+l)} \cos(2\pi(h-k)u)]\tag{2.18}$$

$f_{Sn}$  et  $f_O$  sont les facteurs de forme atomique des atomes Sn et O.

Les conditions d'extinction des structures rutiles, obtenues en résolvant l'équation 2.16 avec la forme 2.18 de  $(hkl)$ , sont reportées dans le tableau 2.2

Tableau 2.2 : Conditions d'extinction sur les indices  $h$ ,  $k$  et  $l$  de  $\text{SnO}_2$  rutile

Réflexions	Conditions d'extinction	Facteur de structure
$h0l$	$h + l = 2n + 1$	$F(h0l) = (1 + e^{-i\pi(h+l)})(f_{Sn} + 2f_O \cos(2\pi hu))$
$0kl$	$k + l = 2n + 1$	$F(0kl) = (1 + e^{-i\pi(k+l)})(f_{Sn} + 2f_O \cos(2\pi ku))$
$00l$	$l = 2n + 1$	$F(00l) = (1 + e^{-i\pi l})(f_{Sn} + 2f_O)$
$0k0$	$k = 2n + 1$	$F(0k0) = (1 + e^{-i\pi k})(f_{Sn} + 2f_O \cos(2\pi ku))$
$h00$	$h = 2n + 1$	$F(h00) = (1 + e^{-i\pi h})(f_{Sn} + 2f_O \cos(2\pi hu))$

#### 4.1.5.2 Extinctions systématiques

En plus des conditions extinctions sur les indices  $h$ ,  $k$  et  $l$ , des extinctions systématiques existent et qui sont dues aux éléments de symétrie de position. Ce sont les plans de glissement perpendiculaires aux vecteurs de translation fondamentaux  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  et  $\vec{a}_3$  et les axes hélicoïdaux  $n_m$ . Leur présence entraîne des extinctions systématiques sur des plans réticulaires  $(hkl)$ ,

## 4.2 Méthodes de diffraction par les poudres

La diffraction peut être réalisée expérimentalement à l'aide de diffractomètres lorsque la relation de Bragg (2.5) est satisfaite. Il y a trois méthodes de diffraction différentes pour faire varier les deux paramètres de la relation de Bragg à savoir la longueur d'onde  $\lambda$  et l'angle  $\theta$ . Ces méthodes diffèrent selon qu'elles utilisent des rayons X poly chromatiques ou monochromatiques. Parmi les trois méthodes de diffraction, c'est la méthode des poudres qui nous intéresse dans le présent travail. Poudre peut signifier soit une poudre physique réelle ou tout spécimen dans forme polycristalline. Cette méthode donc éminemment adapté aux couches minces poly cristallines déposées sur des substrats sans aucune préparation spéciale de l'échantillon.



### 4.2.1 Géométrie des diffractomètres à poudre

La géométrie de mesure de base la plus fréquemment utilisée de la méthode des poudres est la géométrie de Bragg- Brentano  $\theta$ - $2\theta$  illustrée par la figure 2.14a. Le diagramme de diffraction dans la géométrie de Bragg- Brentano  $\theta$ - $2\theta$  est collecté en faisant varier l'angle d'incidence  $\theta$  du faisceau RX entrant et l'angle de diffusion  $2\theta$  tout en mesurant l'intensité diffusée  $I$  ( $2\theta$ ). Ainsi on fait varier à la fois deux angles. Cependant, il existe d'autres variantes de rotation. Pour un ensemble de diffractomètre utilisant la géométrie Bragg- Brentano, la source des rayons X reste fixe, l'échantillon tourne de  $\theta$  et le détecteur tourne de  $2\theta$ . Les rotations sont exécutées par un goniomètre qui est la partie centrale du diffractomètre.

Le goniomètre comprend au moins deux cercles égaux mais chacun avec un axe de rotation (fig.2.14a). L'échantillon est monté sur un des axes de rotation tandis que le mouvement de la source à RX ou le détecteur se déplace sur la périphérie du cercle de rotation de même axe de rotation que celui de l'échantillon.

Le monochromateur est un monocristal orienté de telle manière qu'il diffracte les photons de la longueur d'onde choisie vers l'échantillon ou le détecteur. On le place entre le tube à rayons X et l'échantillon ou entre l'échantillon et le détecteur. Il permet d'éliminer les radiations émises par le tube autre que la radiation de travail ( $K_\alpha$  en général).

Le goniomètre mesure avec précision l'angle de diffraction  $\theta$  et envoie l'information à l'ordinateur pendant que le détecteur mesure l'intensité des rayons X diffractés de l'échantillon et envoie à son tour ces informations à l'ordinateur.

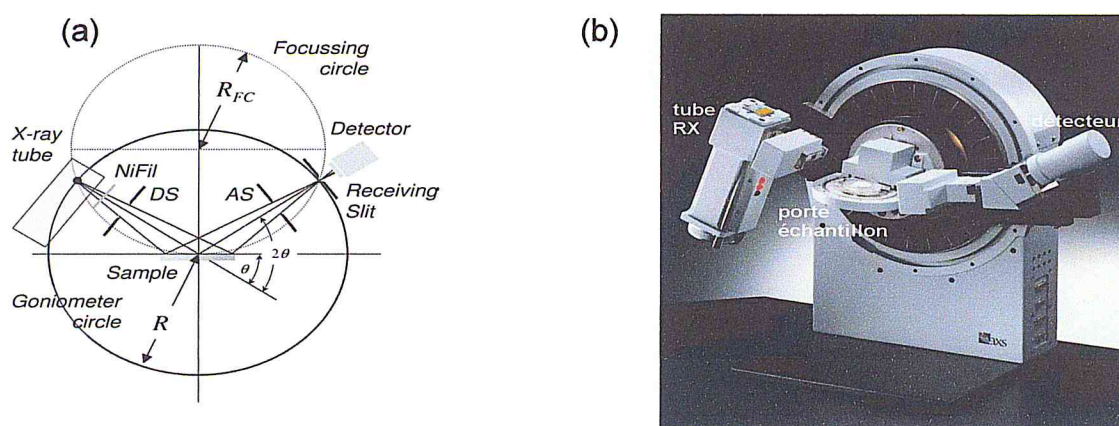


Fig.2.14: Géométrie de Bragg- Brentano  $\theta$ - $2\theta$  (a) et (b) Diffractomètre Bragg- Brentano

L'enregistrement réalisé sur ordinateur représente la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction  $I(2\theta_i)$  est appelé diffractogramme.

#### 4.2.2 Applications de la diffraction sur poudre

La méthode des poudres est universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux solides cristallins. La méthode permet clairement de distinguer les matériaux amorphes des matériaux cristallins. Selon la nature de l'information que l'on désire obtenir, différentes analyses du spectre DRX sont possibles. À titre d'exemple, le nombre et la position des pics de diffraction dans le spectre DRX fournissent des informations sur le type de réseau cristallin tandis que l'intensité des pics est le reflet du nombre d'atomes dans la cellule élémentaire primitive, donc de la base cristalline. Les applications de la diffraction des poudres sont multiples :

- La détermination précise des paramètres du réseau cristallin
- L'identification et la quantification des phases connues dans un matériau composé.
- L'affinement des structures cristallographiques
- La détermination des structures des nouveaux composés
- L'estimation de la taille des grains de la poudre et des matériaux polycristallins.
- L'estimation des déformations élastiques internes

#### 4.3 Méthodes d'analyse

L'analyse des diffractogrammes ou spectres DRX peut être effectuée directement en utilisant les conditions de diffraction décrites précédemment ou à l'aide de logiciel d'analyse DRX. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présente et donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé. Le traitement des spectres à l'aide de logiciel basé sur les données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials), consiste à faire correspondre les distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$  ou plans réticulaires  $(hkl)$  aux angles  $2\theta_i$  enregistrés. Des spectres DRX standards pour des milliers de matériaux cristallins sont régulièrement donnés par un comité international de standardisation pour la diffraction des poudres, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). L'utilisation



de logiciel de traitement des spectres DRX est présentée au chapitre 3 dans le cadre de l'analyse de nos dépôts de SnO<sub>2</sub> par le logiciel X Powder.

#### 4.3.1 Analyse directe appliquée aux structures rutiles

La méthode directe est basée sur la résolution d'un système de deux équations à deux inconnues en l'occurrence les paramètres du réseau cristallin et les indices des plans réticulaires. Les deux équations sont la condition de diffraction de Bragg (2.5) et les conditions d'extinction (table 2.2). La longueur d'onde et la distance inter réticulaire fonction des indices h ,k et l dans la condition de Bragg des sept systèmes cristallins sont supposées connues. Comme exemple d'application de la méthode directe, nous avons choisi le composé SnO<sub>2</sub> rutile de réseau cristallin tétragonal dont la distance réticulaire est donnée par :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\left(\frac{h^2+k^2}{a_1^2} + \frac{l^2}{a_3^2}\right)^{1/2}} \quad 2.19$$

Cette méthode consiste identifier les distances inter réticulaires  $d_{hkl}$  expérimentales à celles calculées théoriquement. En ce qui concerne les distances  $d_{hkl}$  expérimentales attribuées aux différents pics de diffraction, elles sont calculées en convertissant les angles  $2\theta_i$  pour chaque pic de diffraction du spectre DRX en distances  $d_{hkl}$ , en utilisant la formule de Bragg :

$$\sin^2 \theta_i = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \frac{1}{d_{hkl,exp}^2} \quad 2.20$$

Pour ce qui des valeurs de  $d_{hkl}$  théoriques, elles sont déduites après calcul des paramètres du réseau cristallin en utilisant la relation de Bragg et les relations théorique établies de  $d(h, k, l, a_1, a_2, a_3)$  des sept systèmes cristallins. Les angles  $\theta_i$  i.e  $\sin^2 \theta_i$  des pics caractéristiques convertis en distance inter réticulaire théorique des sept systèmes cristallins sont reportés dans le tableau 2.2. Lorsque le réseau cristallin n'est pas connu, le choix de la relation théorique de la distance réticulaire  $d_{hkl}$  appropriée est délicat. On procède par élimination en commençant d'abord par les réseaux cristallins cubiques P, I et F, suivi par le réseau cristallin hexagonal puis le réseau cristallin tétragonal, etc..., d'où l'intérêt d'utiliser les logiciels d'analyse. Nous contournerons dans notre cas cette étape

d'identification du réseau cristallin en supposant qu'il s'agit de réseau cristallin tétragonal. Il existe différentes façon d'indexer les différents pics de diffraction. L'opération d'indexation consiste à attribuer à chaque pic la distance  $d_{hkl}$  et plan réticulaire  $(hkl)$ . Parmi elle, celle qui consiste d'abord à déterminer les paramètres du réseau cristallin, puis les distances  $d_{hkl}$  et enfin l'indexation des pics caractéristiques. Les paramètres du réseau cristallin tétragonal sont calculés pour chaque angle  $\theta_i$  à partir de l'équation de Bragg écrite sous la forme :

$$\sin^2 \theta_i = \left( \frac{\lambda^2}{4a_1^2} \right) (h^2 + k^2) + \left( \frac{\lambda^2}{4a_3^2} \right) l^2 \quad 2.21$$

$$A = \frac{\lambda^2}{4a_1^2} \text{ et } B = \frac{\lambda^2}{4a_3^2} \quad 2.22$$

On posant

L'équation 2.21 s'écrit alors sous la forme :

$$\sin^2 \theta_i = A(h^2 + k^2) + Bl^2 \quad 2.23$$

En tenant compte des conditions d'extinction de la structure  $\text{SnO}_2$  rutile (tableau 2.2), l'équation peut être décomposé en deux équations :

$$\sin^2 \theta_i = Bl^2 \text{ correspondante à la condition d'extinction } (00l) \text{ et } l = 2n + 1 \quad 2.23a$$

$$\sin^2 \theta_i = Ah^2 + Bl^2 \text{ correspondante à la condition d'extinction } (h0l) \text{ et } h + l = 2n + 1 \quad 2.23b$$

La constante  $B$  est calculée en premier en résolvant l'équation 2.23a pour chaque valeur de  $\theta_i$  et des valeurs arbitraires impaires de  $l$ . La valeur de  $B$  est égale à celle de la constante  $B_i$  qui se répète le plus parmi les constante  $B_N$ . La valeur de  $B$  étant connue, on calcul la constante  $A$  de la même façon à partir de l'équation 2.23b. Connaissant les valeurs des constantes  $A$  et  $B$ , on déduit à partir des relations 2.22 les valeurs des paramètres du réseau cristallin  $a_1$  et  $a_2$ .

De la connaissance des paramètres  $a_1$  et  $a_2$ , on calcul ainsi les distances inter réticulaires  $d_{hkl}$  en utilisant la relation 2.19 et les conditions d'extinction sur les indices  $h, k$  et  $l$  de  $\text{SnO}_2$  rutile (tableau 2.2). On peut alors déterminer les plans réticulaires  $(hkl)$  de chaque position  $\theta_i$  des pics caractéristiques du spectre DRX par comparaison des distances inter réticulaires expérimentales avec celles calculée avec les conditions d'extinction données par la théorie.



### 4.3.2 Analyse à l'aide de logiciel X Powder

X Powder est un logiciel conçu pour l'analyse des spectres de diffraction RX. Il regroupe dans sa bibliothèque de données des fichiers spectres provenant de plusieurs diffractomètres comme PHILIPS, TERRA et BRUKER. Les informations cristallographiques contenues dans un spectre DRX expérimental sont obtenues en comparant celui-ci aux fiches ASTM (American Society for Testing and Materials). Ces dernières sont des clichées de Debye-Scherrer[.] formant la base de données qui sert à identifier un spectre DRX inconnu. Un exemple de spectre contenu dans la fiche ASTM de SnO<sub>2</sub> rutile est donné en figure 2.15. On lit sur ce spectre les coordonnées de la fiche ASTM : SnO<sub>2</sub>-JCPDS, Cardno. 41-1445 (1989).

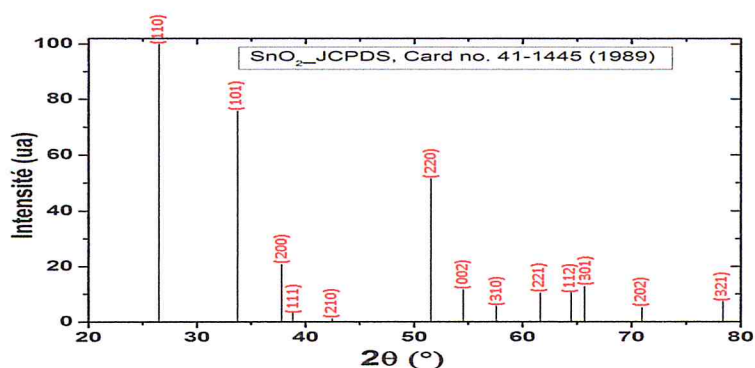


Fig.2.15: Spectre DRX de la fiche ASTM de SnO<sub>2</sub> rutile contenu la base de donnée de X Powder.

La procédure d'utilisation de XPowder consiste à réaliser dans l'ordre les opérations illustrées par les fenêtres de la figure 2.16.

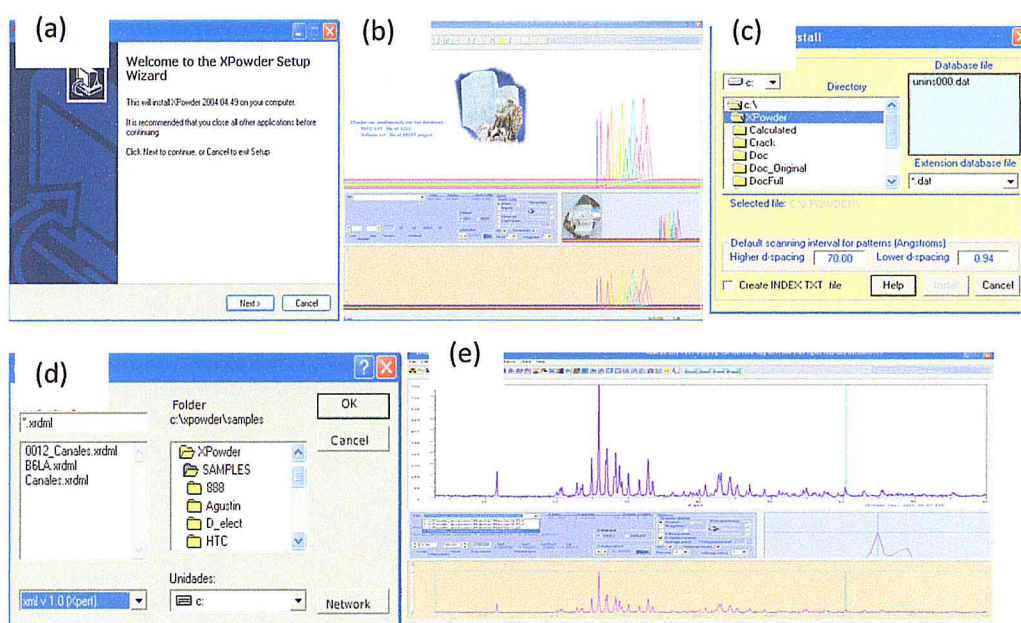


Fig.2.16: Mode opératoire de X Powder : (a) l'installation (b) la aspect de XPowder (b) l'installation de pdf2 (d) la recherche de un spectre de travail (e) le spectre de diffraction.

### 4.3.3 Formule de Scherrer

La taille moyenne des cristallites  $t$  est estimée à partir des pics de diffractions DRX en utilisant la formule de Scherrer :

$$t = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad 2.24$$

$K$  est une constante comprise entre 0.87 et 1 (en général 1).  $B$  désigne la largeur du pic à mi-hauteur (LMH) ou la largeur intégrale et  $\lambda$  est la longueur d'onde.

### 4.4 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

On applique la system d'analyse MEB pour analyse la surface de couche mince de  $\text{SnO}_2$  déposé sur des substrats en verre. A laboratoire 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 des profils et l'imagerie du relief de la surface...etc.

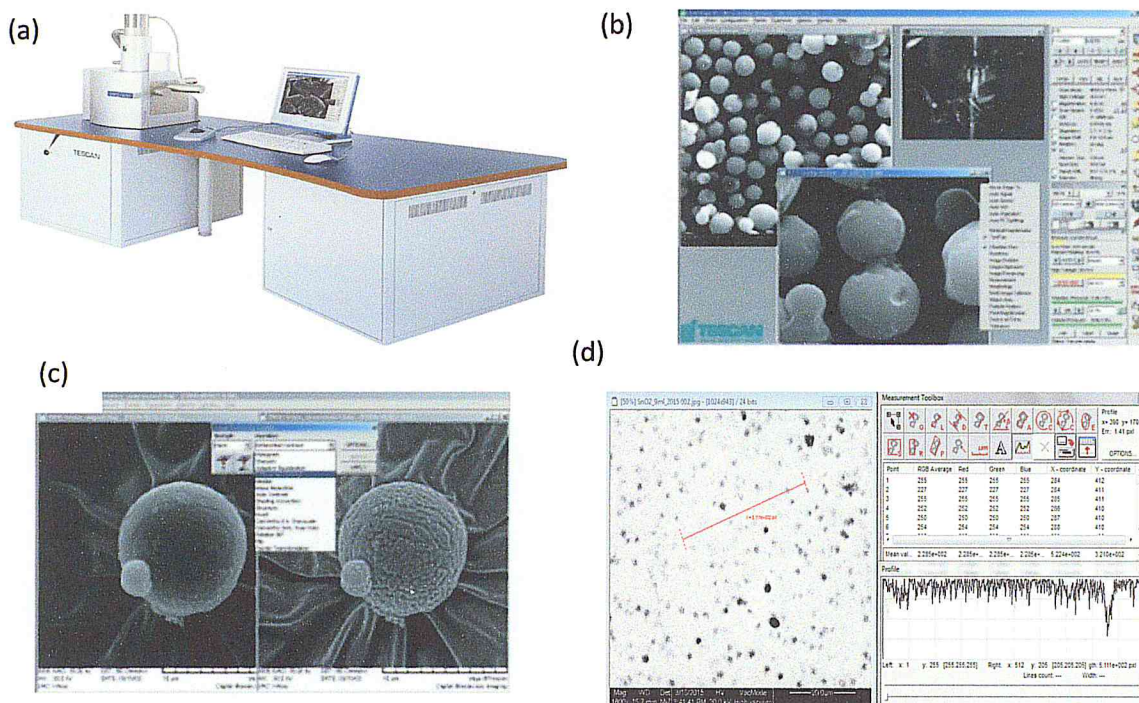


Fig.2.17: (a) Microscopie électronique à balayage et pc de contrôle, (b) fenêtres de balayage, de traitement d'images, (c) module permet des mesures d'interaction des objets dans une image, (d) images de Mesures Module destiné pour exécuter des fonctions avec plusieurs images - fusion, les opérations binaires,



#### 4.4.1 Logiciel d'analyse TESCAN

Le logiciel Vega TC a été développé pour fournir un contrôle complet du microscope, y compris le vide système. Capture d'image, le traitement et l'archivage (PC), à l'aide et Interface utilisateur graphique d'origine, ce qui permet une utilisation intuitive et facile de microscope en utilisant le clavier, souris et trackball. Possibilité d'ouvrir jusqu'à huit fenêtres balayage, pour que le microscope conditions de fonctionnement peut-être différent dans chaque fenêtre d'image.

Large gamme de fonctions de traitement d'image, de mesure et d'analyse. Exportation automatique des images dans Microsoft Word et personnalisation de modèles possibles. Module peut être utilisé pour accentuer certaines caractéristiques souhaitables d'une image, comme la luminosité et le contraste de Corrections, en mettant l'accent, la réduction du bruit, etc

### 5. Microscopie à force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) a vu le jour en **1986** avec G. Binnig, C.F. Quate et C. Gerber,[82] comme une application du concept de microscope à effet tunnel dite STM (scanning tunneling microscope) permettant l'analyse topographique tridimensionnelle des surfaces, avec une très haute résolution pouvant aller jusqu'à la résolution atomique [79]. L'AFM permet aussi d'obtenir de nombreuses informations sur les propriétés de surface: propriétés viscoélastiques, études tribologiques mesure de forces d'adhésion, possibilité d'imager les composantes magnétique ou électriques. L'analyse AFM peut être réalisées sur tous types d'échantillons: métaux, polymères, molécules adsorbées...échantillons sous forme de pièces, de films, de fibres, de poudres, que ce soit à l'air, en atmosphère contrôlée ou en milieu liquide ou encore en ultra vide.

#### 5.1 Principe de l'AFM

Le principe de l'AFM consiste à mesurer les différentes forces d'interaction entre une pointe (idéalement terminée par un atome), fixée à l'extrémité d'un bras de levier (cantilever) et les atomes de la surface d'un matériau (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...). La déflexion du cantilever est suivie en positionnant un faisceau laser sur la face supérieure du cantilever, le faisceau est réfléchi sur un miroir

puis tombe sur des photo détecteurs qui enregistrent design lumineux eux. Les déplacements  $x$ ,  $y$ ,  $z$  se font gr â ce à une céramique piézoélectrique (fig.2.18). Le balayage en  $x$ ,  $y$  peut aller de quelques nanomètres à une centaine de microns. La sensibilité en  $z$  est de l'ordre du nanomètre et le déplacement en  $z$  peu taller jus qu'à  $6 \mu\text{m}$ .

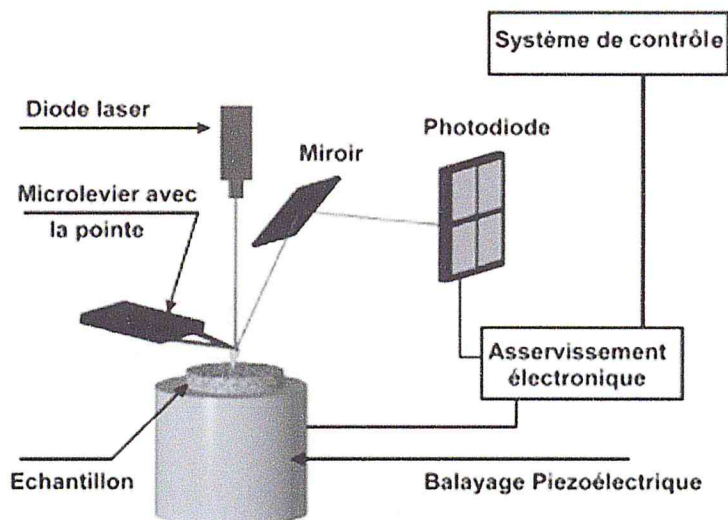


Fig.2.18: Principe de la microscopie à force atomique [79].

## 5.2 Mécanisme général de l'AFM

Quand deux atomes (celui de la pointe et celui de la surface) se font face, ils s'attirent par interaction de Van der Waals. En mesurant la déflexion du bras de levier, on obtient une mesure directe de la force pointe-substrat selon le mécanisme illustré en figure 2.19.

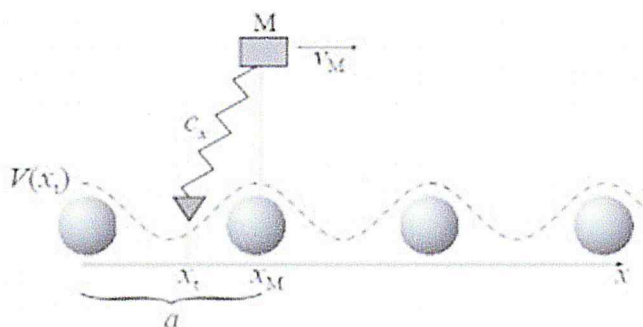


Fig.2.19: Mécanisme de mesure de la déflexion [78]

Un mobile  $M$  se déplaçant au-dessus d'une surface à une vitesse constante  $V_M$  est relié élastiquement à une pointe via un ressort possédant une constante de raideur  $C_x$  suivant la direction  $x$ . Cette pointe interagit avec la surface via un potentiel périodique :



$$V(x) = V_0 \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) \quad (2.25)$$

sachant que  $a$  est le paramètre du réseau.

La variable  $x$  désigne aussi la position  $x_t$  de la pointe dont le mouvement est décrit par l'équation :

$$m_t \frac{d^2 x_t}{dt^2} = C_x(x_M - x_t) - V_0 \frac{2\pi}{a} \sin\left(\frac{2\pi}{a}x_t\right) - \gamma_x \frac{dx_t}{dt} \quad (2.26)$$

Les trois termes du second membre sont dans la force de rappel du ressort ( $F_x = C_x(x_M - x_t)$ ) qui fait avancer la pointe, la force d'amortissement due à la dissipation d'énergie ( $F_v = -\gamma_x \dot{x}_t$ ) et la force qu'exerce le potentiel de la surface sur la pointe ( $F_v = -grad(V(x_t))$ ).  $m_t$  est la masse effective du système,  $x_M = V_M t$  la position d'équilibre du ressort et  $\gamma_M$  la constante d'amortissement.

La solution de cette équation différentielle est la position  $x_t$  de la pointe. La force  $F_x = C_x(x_M - x_t)$  est définie comme étant la force latérale et  $\langle F_x \rangle$  la moyenne temporelle de  $F_x$ .

La position  $x_t$  de la pointe varie de façon importante si la variation (c'est à dire la dérivé par rapport à la position) de la force due au potentiel est grande par rapport à la variation de la force due au ressort, puisque sans le potentiel périodique la force de rappel du ressort serait quasi constante et le mouvement serait continu (quasi statique).

### 5.3 La déflexion du levier

En régime quasi-statique, la force de rappel du levier compense à tout instant les forces d'interactions pointe-surface. Si, on ne s'intéresse qu'à la composante verticale, on a donc la force d'interaction entre la pointe et l'échantillon :

$$F_{\text{pointe-surface}} = kz \quad (2.27)$$

sachant que  $k$  est la raideur effective du système surface-levier.

Ainsi, la déflexion du levier rend compte des variations des forces d'interaction pointe-surface et donc de la topographie de l'échantillon dans le cas où il est homogène.

La déflexion du levier est mesurée à l'aide d'un système optique élémentaire. Un laser focalisé sur l'extrémité du levier va se réfléchir en direction d'une photodiode. La photodiode est constituée de quatre cadrans qui permettent de définir

précisément la position du spot du laser sur celle-ci par mesure de différences d'intensité.

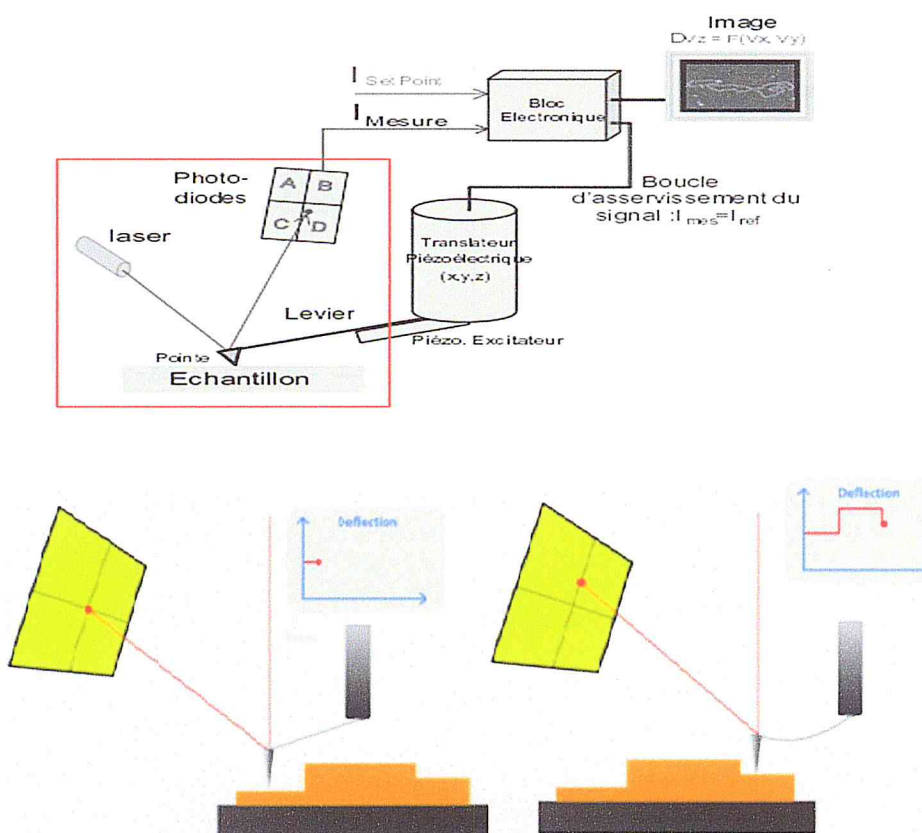


Fig.2.19 : Schéma de principe de la déflection du levier.

La déflexion verticale est donnée par le signal  $(A+B)-(C+D)$  et la torsion (déflexion latérale) par  $(A+C)-(B+D)$ . La photodiode renvoie ensuite à un bloc électronique la valeur en intensité mesurée correspondant à la déflexion de l'instant  $t$ . Comme le levier se déforme élastiquement, en enregistrant les déflexions, on a ainsi accès à la topographie de surface d'un échantillon [80].

D'une manière générale, l'acquisition des données ne s'effectue pas de manière directe mais par asservissement de la position de la pointe à une valeur de déflexion de référence appelée SETPOINT. Les valeurs de la déflexion du levier mesurées à tout instant sont ainsi comparées à cette valeur de référence. Si la valeur mesurée est différente de la valeur de référence, l'électronique envoie aux céramiques piézoélectriques, qui commandent les déplacements de la pointe, des tensions de manière à ce qu'elles se contractent ou se dilatent de façon à ramener la valeur de la déflexion instantanée à la valeur de référence. On parle



d'asservissement ou de boucle de rétroaction. La réponse des céramiques piézoélectriques étant en première approximation linéaire en tension, la topographie de l'échantillon est obtenue en enregistrant les tensions qu'il faut appliquer aux céramiques piézoélectriques pour ramener la valeur instantanée à la valeur de référence [80].

## 5.4 Mesure des forces

La principe de fonctionnement par asservissement ou boucle de rétroaction conduit donc à travailler à "déflexion constante" appelé encore mode à "force constante". Ce mode est le premier mis au point : il s'agit du mode contact. Le principe de fonctionnement de l'AFM repose donc sur la mesure des forces d'interaction entre la pointe et la surface.

### 5.4.1 Forces d'interaction

L'extension spatiale de l'extrémité de la pointe ainsi que la distance entre la pointe et l'échantillon sont deux paramètres qui vont déterminer la nature des forces prédominantes dans le processus d'acquisition de l'AFM. Les pointes présentent généralement un rayon de courbure de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Donc, à la différence du microscope à effet tunnel (STM), où le courant mesuré correspond dans sa quasi-totalité au courant tunnel qui passe par le dernier atome de la pointe, en microscopie à force atomique (AFM), le signal résulte d'un moyen-âge des forces d'interaction sur une centaine, voire quelques milliers d'atomes. C'est dans la sensibilité de la pointe aux variations du champ de force en fonction de la distance que réside la précision de la microscopie à force atomique. En effet, la consigne de travail à force constante conduit la pointe à suivre les courbes d'iso force. En fonction de la distance pointe-échantillon, on distinguera différents modes de fonctionnement de l'appareil.

En l'absence de champ externe, les forces dominantes sont les interactions de Van der Waals, les interactions répulsives à courte portée ainsi que les forces d'adhésion et de capillarité. Donc détailler dans le paragraphe suivant ces forces en précisant leur domaine d'influence et quelques ordres de grandeur compte tenues des données de notre système.

### 5.4.1.1 Forces d'interaction de Van der Waals

Les fluctuations du champ électromagnétique, résultant d'effets thermiques ou de fluctuations quantiques, sont à l'origine des forces d'interactions de Van der Waals [81] :

$$F(z) = -\frac{HR}{6z^2} \quad (2.28)$$

H, R et z sont dans l'ordre la constante de Hamaker, le rayon de courbure de la pointe et la distance pointe-échantillon

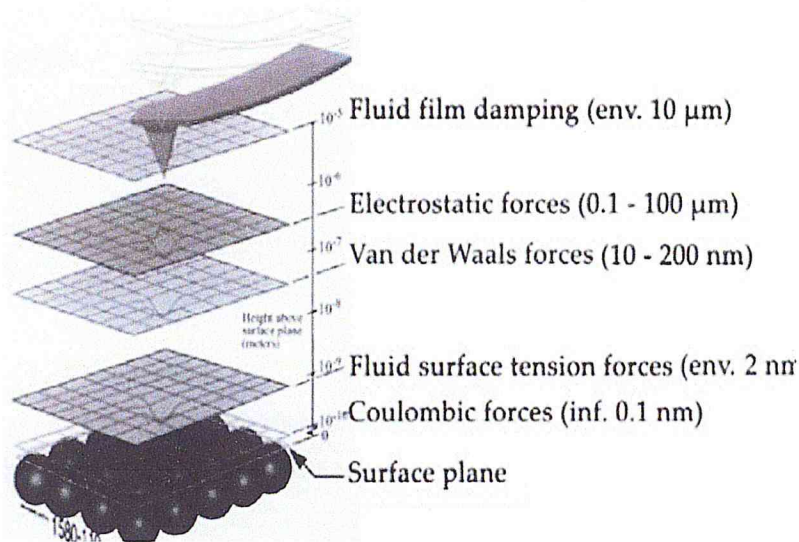


Fig. 2.20 : Forces d'interaction entre la pointe et la surface d'un échantillon à l'air libre [75].

La force de Van der Waals est dans la plupart des cas une force attractive et décroît lorsque la pointe s'éloigne de la surface. Les valeurs de H (en module) étant typiquement de l'ordre de  $10^{-19}$  J, pour un rayon de courbure de la pointe de 10 nm et une distance pointe-surface de 1 nm, la force de Van der Waals exercée sur la pointe est de 0,1 nN. Cette valeur donne l'ordre de grandeur de cette contribution en AFM.

### 5.4.1.2 Forces électrostatiques

Les forces électrostatiques contribuent aux forces d'interaction à longue portée. En fonction de la nature du matériau, de la pointe et des expériences, leurs contributions peuvent jouer un rôle important. On trouve de nombreux modèles décrivant l'interaction entre une pointe et une surface. Dans une géométrie pointe sphérique- surface plane de densité de charge  $\sigma$ , elles sont décrites par une expression [83.84] :



$$F(z) = -\frac{Q\sigma}{2t_0} \left[ 1 - \frac{z}{\sqrt{R^2 + z^2}} \right] \quad (2.29)$$

Z et R désignent respectivement la distance de séparation pointe-surface et le rayon de la pointe. Q la charge surfacique et  $t_0$  (à définir)

#### 5.4.1.3 Forces d'adhésion

Les deux paramètres principaux qui régissent le contact d'une pointe avec un échantillon sont la dureté des matériaux (pointe et surface) ainsi que leur nature chimique. Ainsi, en fonction de ces deux paramètres, la pointe pourra (ou non) déformer la surface de l'échantillon, ce qui conduira à une indentation de la surface par la pointe. La dureté de la pointe et de la surface est exprimée à travers la force d'adhésion [80]:

$$F_{adh} = \frac{3}{2} \pi R W \quad (2.30)$$

W est le travail d'adhésion

#### 5.4.1.4 Forces de capillarité

Les vapeurs des liquides présents dans l'atmosphère (eau, hydrocarbures) peuvent se condenser sur la pointe et la surface. Au contact il s'établit un pont capillaire entre la pointe et la surface. Le rayon de courbure du pont capillaire est alors relié aux pressions de vapeurs relatives  $P/P_{sat}$  par la force de capillarité [85]:

$$F_{cap} = -4 \pi \gamma R \cos \theta \quad (2.31)$$

Où  $\theta$  est l'angle de contact du liquide résultant de la condensation de la vapeur à l'interface pointe-surface.

### 5.5 Modes de fonctionnement de l'AFM

On définit trois modes de fonctionnement de l'AFM pour l'imagerie topographique (fig.2.21a). Le mode contact, où la pointe est en permanence en contact avec la surface de l'échantillon. Le mode non-contact utilise une pointe qui oscille à proximité de la surface avec de petites amplitudes d'oscillation sans qu'il y ait contact entre la pointe et la surface de l'échantillon. Le troisième est le mode contact intermittent (tapping) qui est un mode non contact à la différence près que les amplitudes d'oscillation sont plus importantes et que la pointe entre en "contact" avec la surface à l'extrémité de son oscillation. Ces trois modes

correspondent à des domaines de fonctionnement différents et en particulier ne mettent pas en jeu les mêmes interactions (fig.2.21b)

### 5.5.1 Mode contact

Le mode contact fonctionne exclusivement dans le domaine des forces d'interaction répulsives de très courte portée entre la pointe et la surface. Dans ce mode, le balayage de la pointe sur la surface fait intervenir les forces d'adhésion de la pointe sur la surface de l'échantillon. La détection de ces forces est possible à partir de la mesure des déflexions latérales du bras de levier lors qu'on balaie perpendiculairement à son axe. La mesure des forces d'adhésion

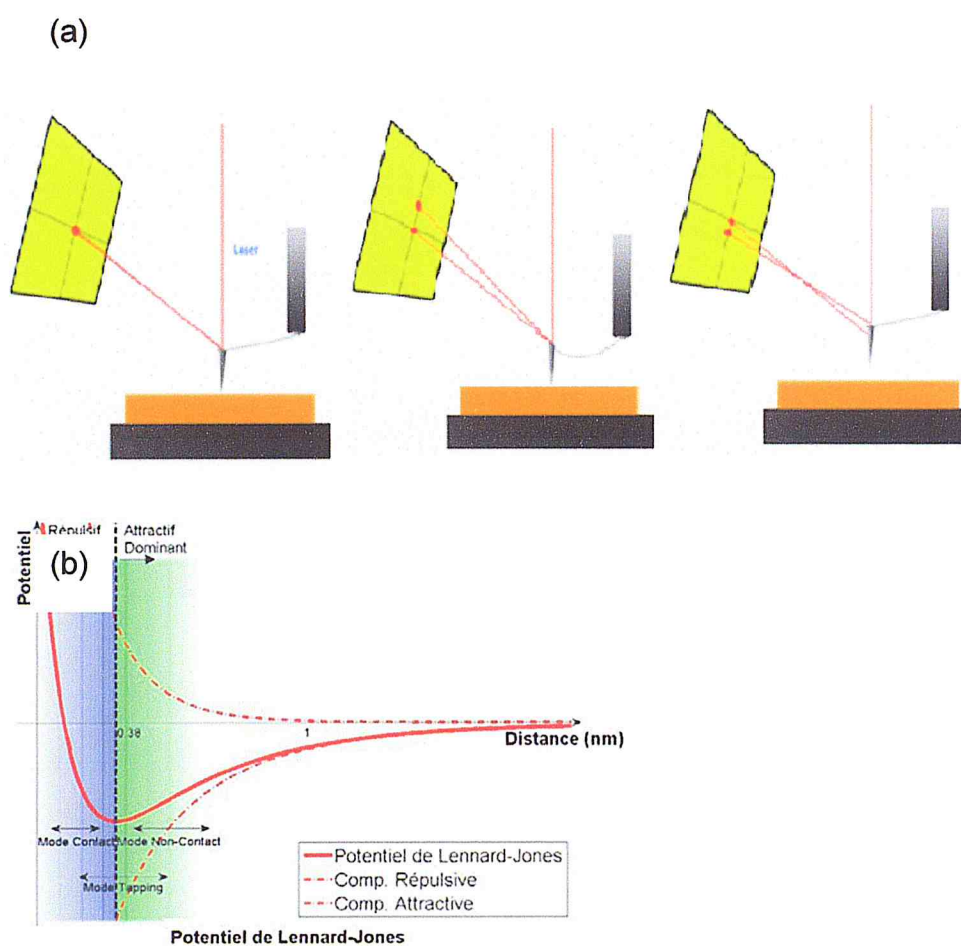


Fig.2.21 : Approche de la définition (a) des différents modes de l'AFM (b) potentiel de Lennard-Jones [79].

est, par exemple, utilisée pour imager des zones de duretés différentes. Le mode contact permet d'obtenir la meilleure résolution, mais les forces adhésives (forces de capillarité et électrostatiques surtout) et les forces de friction augmentent la



force totale, ce qui peut endommager la pointe et l'échantillon, lorsqu'on travaille sur des matériaux fragiles.

### 5.5.2 Mode non contact

C'est un mode vibrant pour lequel la pointe est maintenue au-dessus de la surface de l'échantillon. A l'air, la pointe balaie l'échantillon en restant au-dessus de la couche d'eau adsorbée en surface de ce dernier. La résolution est donc en général fortement réduite en comparaison des autres modes dans ce même environnement.

### 5.5.3 Mode contact intermittent

En surface de l'échantillon, Le cantilever oscille près de sa fréquence de résonance, à une amplitude suffisamment élevée de façon à ce que la pointe traverse la couche de contamination habituellement présente sur toute surface analysée. La pointe ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon et les forces de friction sont ainsi évitées.

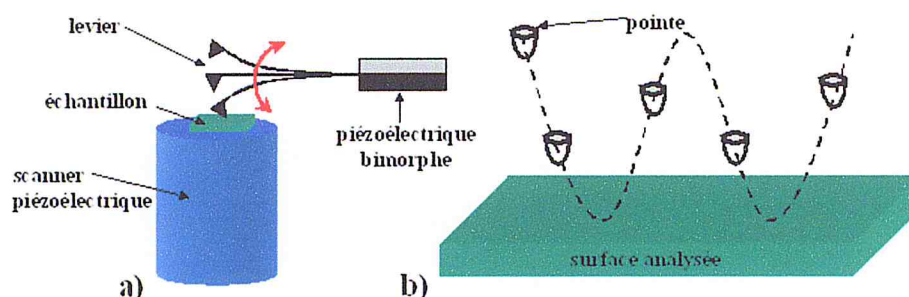


Fig.2.22 : Schéma de principe de l'AFM fonctionnant en mode contact intermittent [79]

Le fonctionnement de ce mode réside dans la détection, par les photodiodes, d'un retard de phase du signal de réponse de vibration du levier par rapport au signal d'excitation de ce dernier. Ce déphasage est très sensible aux propriétés du matériau étudié, comme l'adhésion ou la viscosité. L'image topographique et l'image en phase peuvent être prises simultanément, ce qui permet alors d'aller au-delà de la topographie et d'obtenir des informations physiques sur la couche étudiée.

Cette description donne une présentation simple des modes de l'AFM. Elle reste néanmoins très simpliste et donc incomplète. En particulier, la distinction entre mode contact intermittent et mode non-contact n'apparaît pas aussi clairement. De ce fait, depuis peu la communauté du champ proche parle davantage de mode contact et de modes oscillants. On distinguera pour les modes oscillants le mode amplitude (noté AM-AFM) et le mode fréquence (noté FM-AFM).

La microscopie à force atomique permet aussi d'obtenir des renseignements sur la nature chimique d'un échantillon ainsi que des données sur les propriétés mécaniques de celui-ci. Pour ce faire, on ne balaye plus la surface de l'échantillon avec la pointe, mais on la positionne à l'aplomb d'un point et on enregistre en fonction de la distance pointe échantillon les variations des forces d'interaction.

Les forces magnétiques peuvent être aussi détectées grâce à l'interaction entre une pointe ferromagnétique et les domaines magnétiques de l'échantillon. L'AFM est sensible essentiellement aux frontières des domaines magnétiques.

## 5.6 Microscope A100-SGS AFM

L'A100-SGS AFM est un Microscope à Force Atomique équipé d'une platine de déplacement de l'échantillon dernière génération (pointe fixe). Les déplacements (avec l'asservissement en boucle fermée) garantissent un positionnement avec une précision absolue de 10 nm (jusqu'à 10x meilleures que les autres AFM sur le marché). Cette caractéristique, associée au logiciel spécifique d'A.P.E. Research (Les instruments A.P.E. Research sont fournis avec le logiciel d'analyse de donnée "open source" Gwyddion (disponible pour Windows et Linux) qui permet d'analyser les images indépendamment de l'instrument), rend cet instrument très intéressant pour la nanolithographie. On peut indépendamment utiliser les déplacements XY (100x100 $\mu\text{m}$  et 10x10 $\mu\text{m}$ ) et Z (10  $\mu\text{m}$  à 1 $\mu\text{m}$ ) en boucle fermée ou en boucle ouverte. Et une tête AFM pour modes contact, sans contact, semi contact et force latérale. Cette platine garantit des déplacements parfaitement plans pour les utilisateurs réalisant des mesures AFM sur de large zone (jusqu'à 100 $\mu\text{m}$ ). Et contrôle avec un PC (équipé d'une carte multi entrées/sorties) contrôlant la platine, l'acquisition des données, les déplacements de l'échantillon et la distance entre la pointe et l'échantillon fig.2.23.

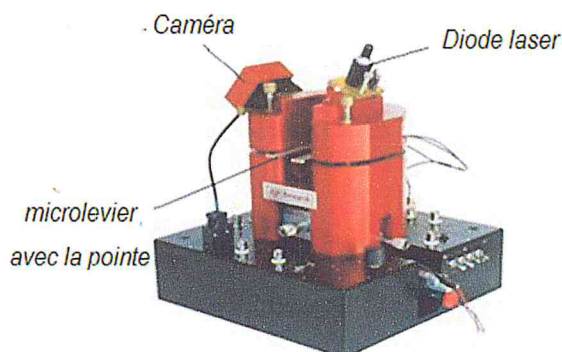


Fig.2.23: Microscope AFM A100-SGS



## 5.7 Logiciel Gwyddion de traitement d'image AFM

Gwyddion est un logiciel pour l'analyse de données. Son but premier est d'être utilisé pour l'analyse de données obtenues par les techniques de microscopie à sonde telle que l'AFM, mais il peut être utilisé de manière plus générale pour tout autre champ de données ou l'analyse d'image. La figure 2.24 montre la fenêtre des grandeurs géométriques que peut traiter le logiciel Gwyddion.

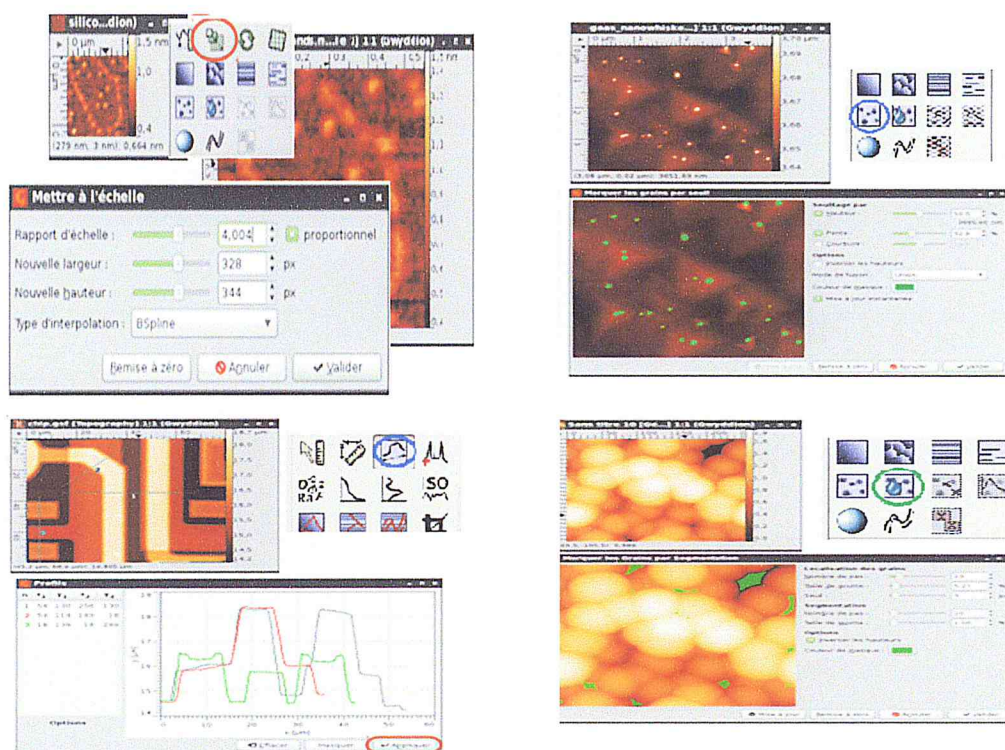


Fig.2.24: Mode opératoire du logiciel Gwyddion

## 6. CONCLUSION :

De nombreux composés métalliques, semi-conducteurs, isolants ou amorphes, sous forme de couches minces, sont obtenus avec la technique CVD. La technique CVD résulte de l'interaction entre le flux réactif et la surface d'un substrat porté à une température. Et l'analyse des résultats de travaux pratiques permettent aux étudiants de se former à la MEB ou la microscopie AFM sur les deux modes de fonctionnement les plus couramment utilisés, le mode « contact » et le mode « tapping ». Le module avancé va leur permettre de découvrir les autres possibilités qu'offre un AFM et ne pas se limiter qu'à la mesure de topographie.

## Chapitre 3 : Résultats et discussion

### 1. Introduction

Dans le présent chapitre, nous présentons les résultats de l'analyse structurale et morphologique de nos échantillons de SnO<sub>2</sub> en couches minces déposés sur des substrats en verre. Les différentes analyses sont effectuées en fonction des conditions de dépôt des échantillons qui se résument essentiellement à un seul variable, à savoir le flux d'oxygène. Ainsi, l'analyse de la morphologie est présentée en examinant l'effet de la variation du flux dans la gamme (1-9ml/min) sur la rugosité en surface et la taille des cristallites.

### 2. Analyse structurale

L'analyse structurale de nos échantillons de SnO<sub>2</sub> en couches minces a été réalisée en utilisant la méthode DRX en faisant varier l'angle de diffraction  $2\theta$  de 0 à 80 °. Les mesures ont été effectuées avec un diffractomètre Philips PW1820, mode  $\theta$ - $2\theta$  (géométrie Bragg-Brentano) dont la source à rayons x est un tube à rayons x d'anticathode en Cuivre (Cu) et muni d'un filtre en nickel permettant de sélectionner la raie K $\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda=1.54056$  Å. Les spectres DRX obtenus sont représentés en figures 3.1. L'analyse de ces spectres a été réalisée par identification aux fiches ASTM (American Society for Testing and Materials) de la base de données du logiciel d'analyse X powder (chap.2). Pour cela nous avons utilisé les fiches JCDs (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) de SnO<sub>2</sub>. Notons que ces fiches fournissent différentes informations sur les propriétés structurales des échantillons à analyser. Parmi elles, on peut citer l'intensité des pics de diffraction, les distances réticulaires, l'indexation des raies caractéristiques, le type de la cellule élémentaire primitive, les paramètres du réseau cristallin, le nombre d'atome N de la base cristalline ...etc. L'opération d'identification montre que tous nos spectres DRX sont compatibles avec le fichier de diffraction de poudre (PDF) (Card no. 41-1445) du centre international des données de la diffraction (ICDD) de SnO<sub>2</sub>. Les données de ce fichier PDF révèlent l'existence d'une seule phase SnO<sub>2</sub> de structure rutile tétragonale.

Les paramètres du réseau cristallin correspondant sont:  $a = b = 4.738$  Å et  $c = 3.187$  Å et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Notons que ces paramètres sont les mêmes pour tous nos échantillons. Ceci montre que l'augmentation du flux d'oxygène dans la gamme 1-9 ml/min n'entraîne pas des changements de stœchiométrie dans les couches



déposées. Les distances réticulaires  $d_{hkl}$  et les plans réticulaires (hkl) affectés aux raies caractéristiques des spectres de la figure 2.15 proviennent du fichier PDF de  $\text{SnO}_2$ . Sur les spectres des échantillons C, D et D, on observe la présence d'un pic additionnel indexé (101) sur la base de la référence [86, 87] ou il est attribué à la formation de la phase SnO (101). Comme on le voit sur la figure 3.1, tous nos échantillons ont une structure poly cristalline avec un nombre important de pics caractéristiques et une même orientation préférentielle (110). Tous ces résultats sont entrés bon accord avec la littérature. L'effet de l'augmentation du flux d'oxygène se manifeste essentiellement par des changements dans l'intensité et la largeur des pics de diffraction. Pour étudier cet effet, nous avons calculé la taille des cristallites en appliquant la formule de Scherrer (chap.2.). Les valeurs calculates sent repartees dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1: Taille des cristallites en fonction du flux d'oxygène. Les valeurs sont calculées avec les paramètres de Scherrer :  $K = 0,89$  ,  $\lambda = 1.540598$ ,  $B = \frac{\Delta(2\theta)}{2}$

Echantillons	$2\theta$	Intensité	Dm (nm)
A	26.756	94.4	28
B	26.756	80.6	42
C	26.704	98.9	23
D	26.704	75.6	31
E	26.704	96.5	27

Comme on peut le constater à partir du tableau 3.1, la taille des grains (Dm) augmente, avec l'augmentation du flux d'oxygène de 1 à 9ml/min. Ce changement peut être attribué à l'amélioration de la cristallinité de nos couches minces et à la réduction des défauts.

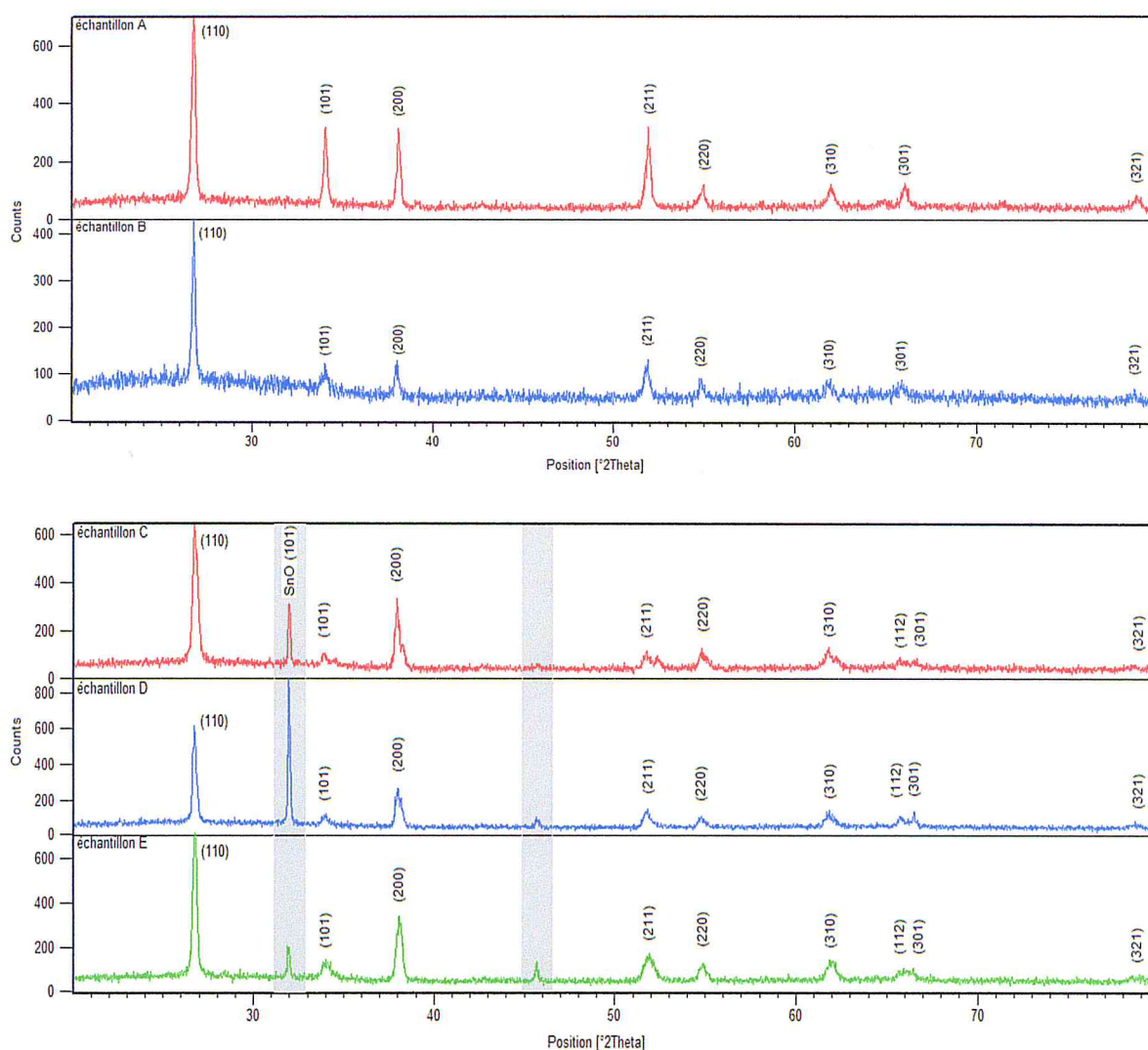


Fig.3.1: Spectres DRX des échantillons de  $\text{SnO}_2$  en couches minces déposé sur des substrats en verre en fonction du flux d'oxygène

### 3. Analyse de la morphologie

Il est connu que les propriétés de surface des matériaux TCO en couches minces influent leurs propriétés optiques et électriques qui sont des facteurs importants dans les applications de dispositifs optoélectroniques. Par exemple, l'augmentation de la rugosité de surface des couches minces conduit à une augmentation de la perte de propagation des ondes acoustiques de surface et une diminution de l'efficacité des cellules solaires photovoltaïques. Par conséquent, il est très important d'étudier la morphologie de surface de nos couches minces. Pour cela, nous avons examiné la topographie de la surface de nos échantillons en utilisant les méthodes d'analyse AFM et MEB. La figure 3.2. montre les images AFM de  $\text{SnO}_2$  en couches minces déposés sur les substrats en verre pour différents flux d'oxygène. Pour la comparaison, des exemples d'images MEB et AFM relevées dans des conditions similaires sont représentées en figure 3.3 .



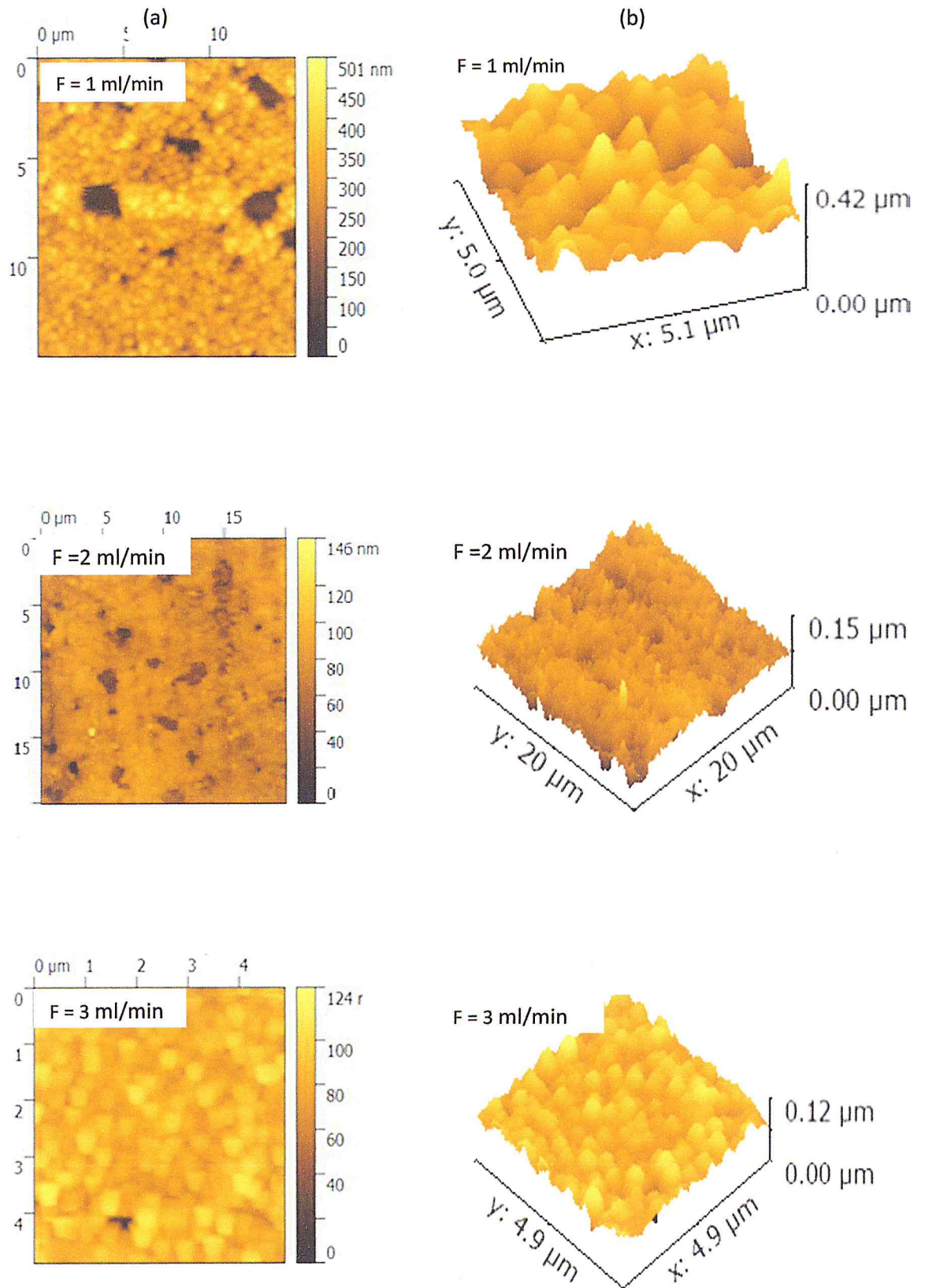


Fig.3.2a : images AFM (a) 2d et (b) 3d en fonction du flux (F) d'oxygène de SnO<sub>2</sub> en couche mince déposé sur des substrats en verre

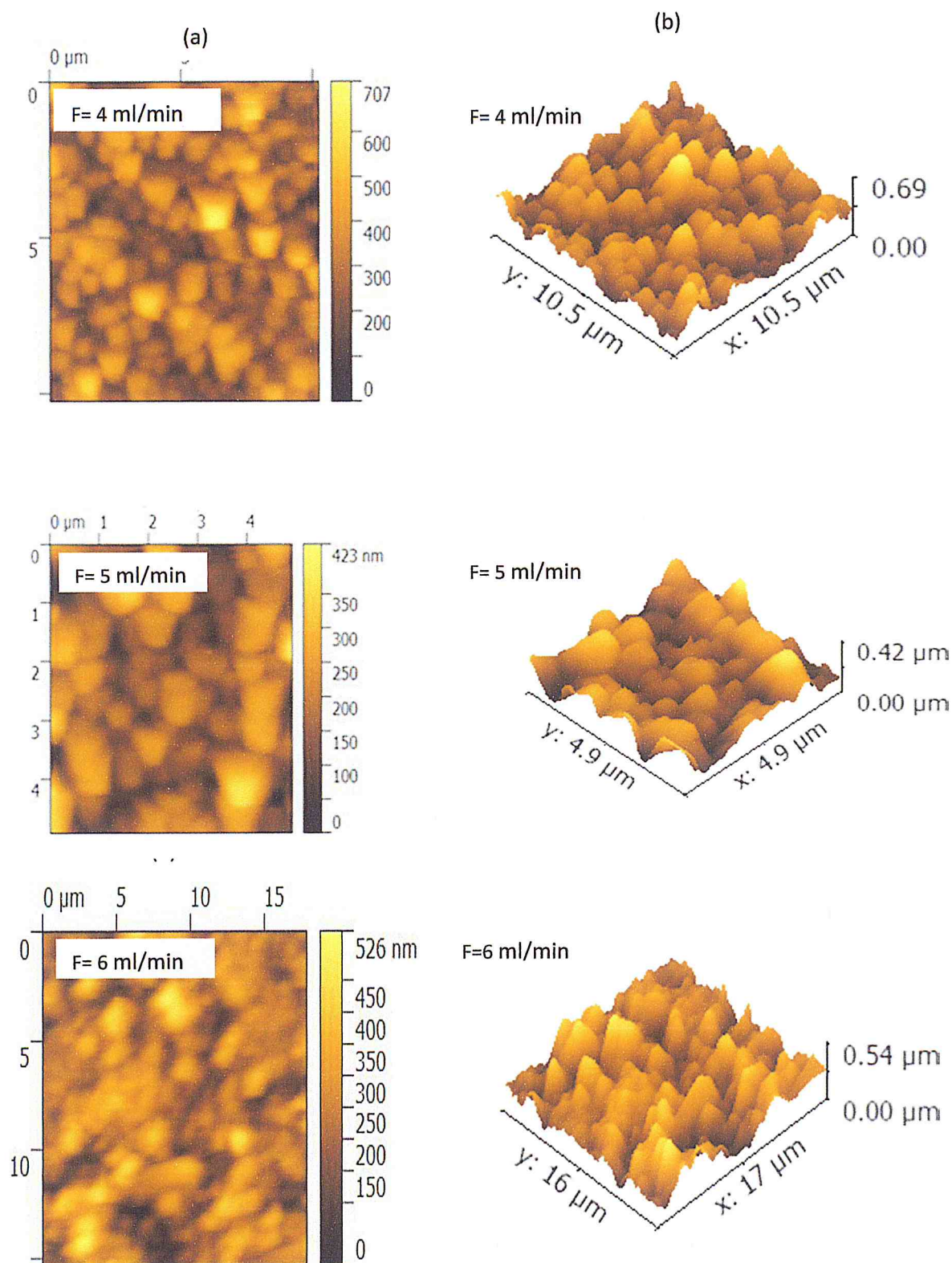


Fig.3.2b : images AFM (a) 2d et (b) 3d en fonction du flux (F) d'oxygène de SnO<sub>2</sub> en couche mince déposé sur des substrats en verre



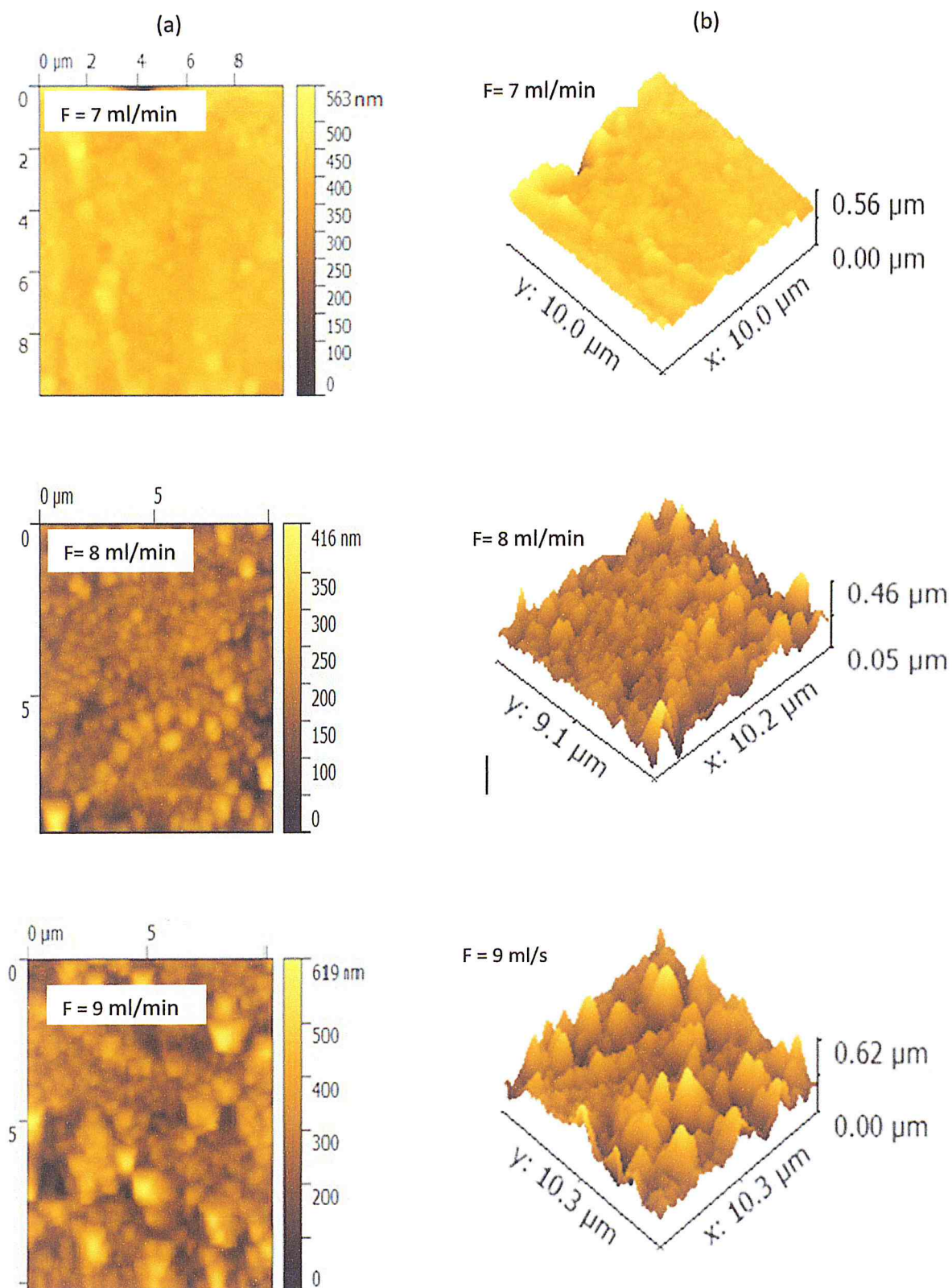


Fig.3.2c : images AFM (a) 2d et (b) 3d en fonction du flux (F) d'oxygène de  $\text{SnO}_2$  en couche mince déposé sur des substrats en verre

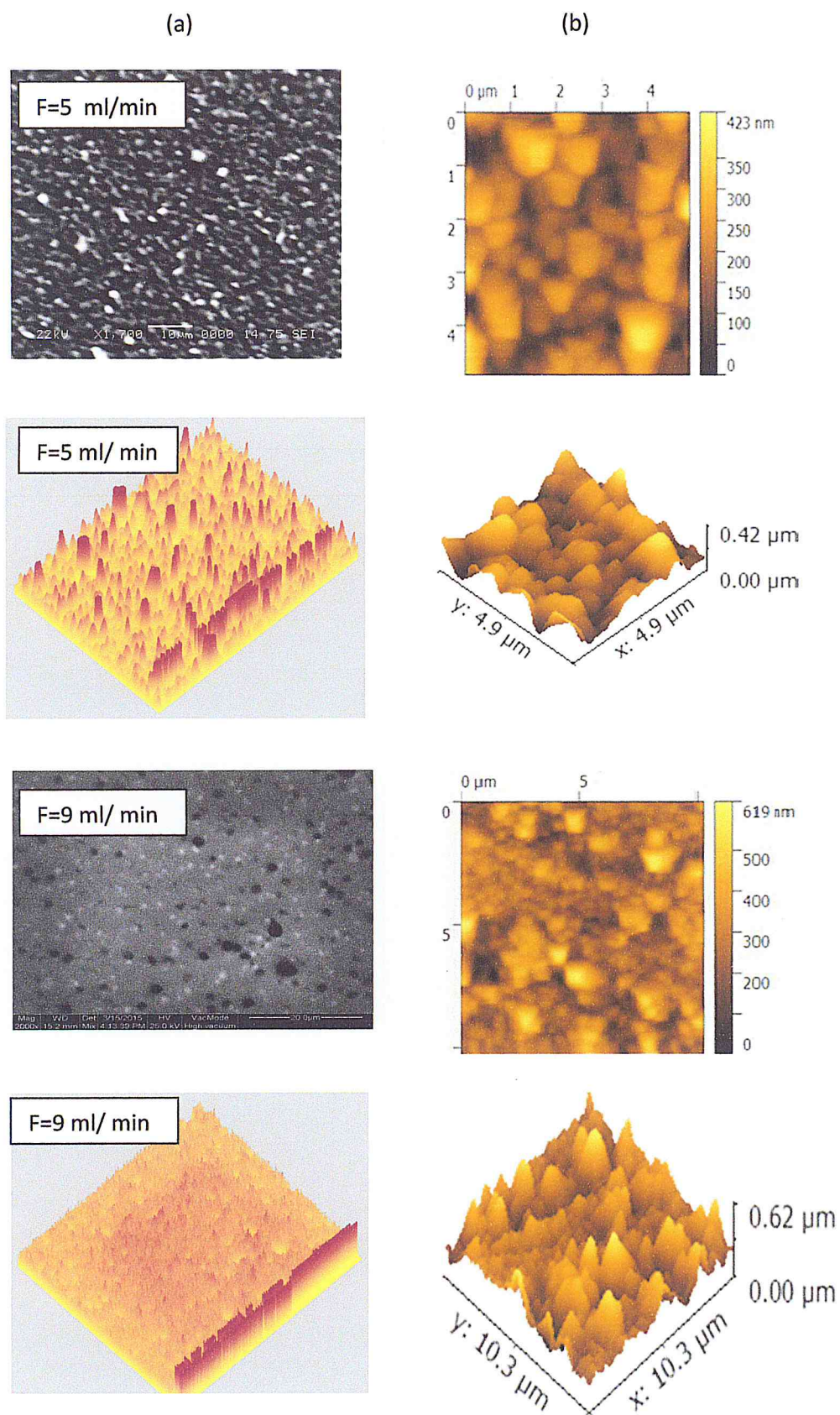


Fig.3.3 : Images MEB (a) et AFM (b) en fonction du flux d'oxygène(F) de  $\text{SnO}_2$  en couche mince déposé sur des substrats en verre



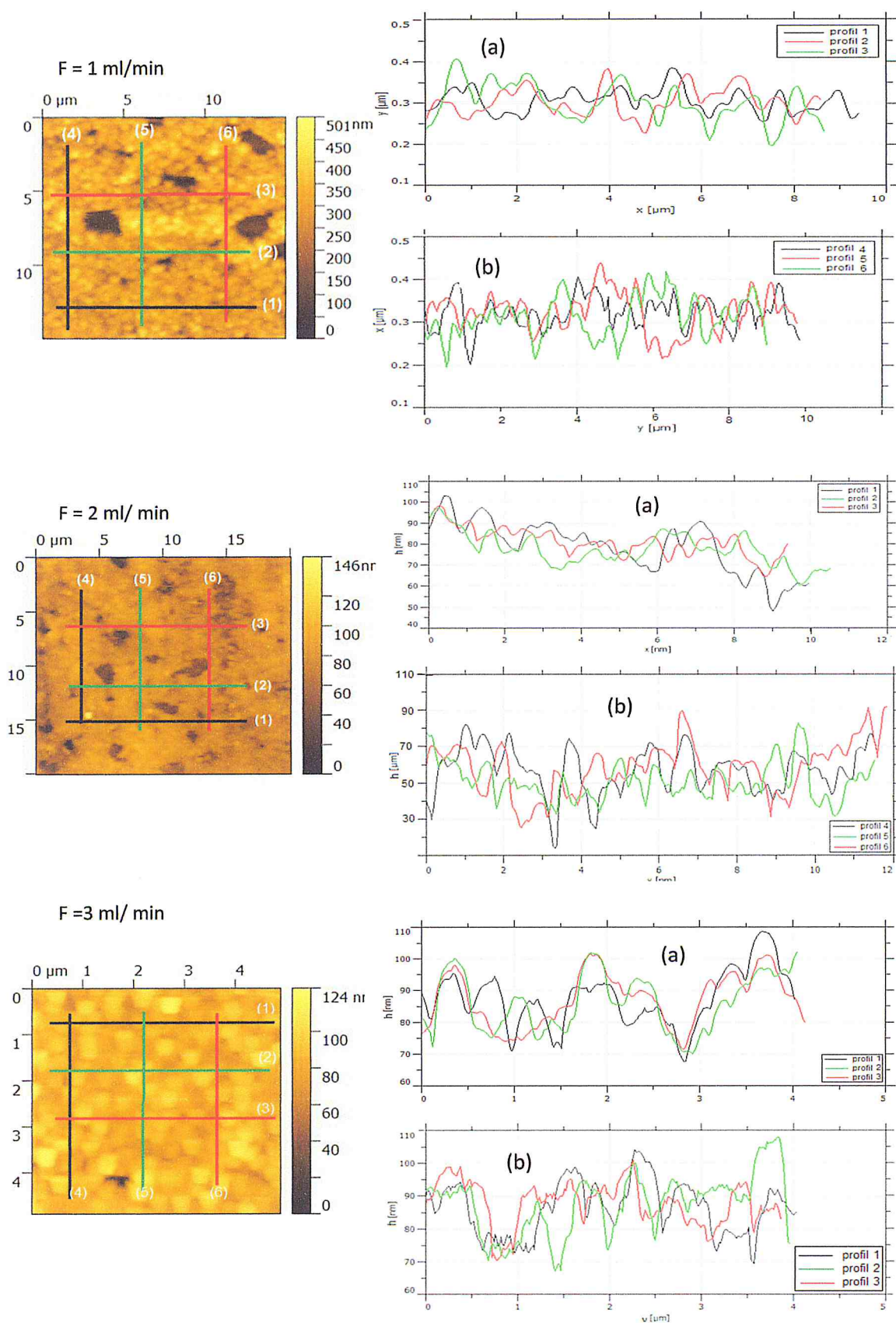


Fig.3.4 : Profils (a)  $h(x)$  et (b)  $h(y)$  de la partie homogène de  $\text{SnO}_2$  déposé sur des substrats en verre avec différents flux d'oxygène

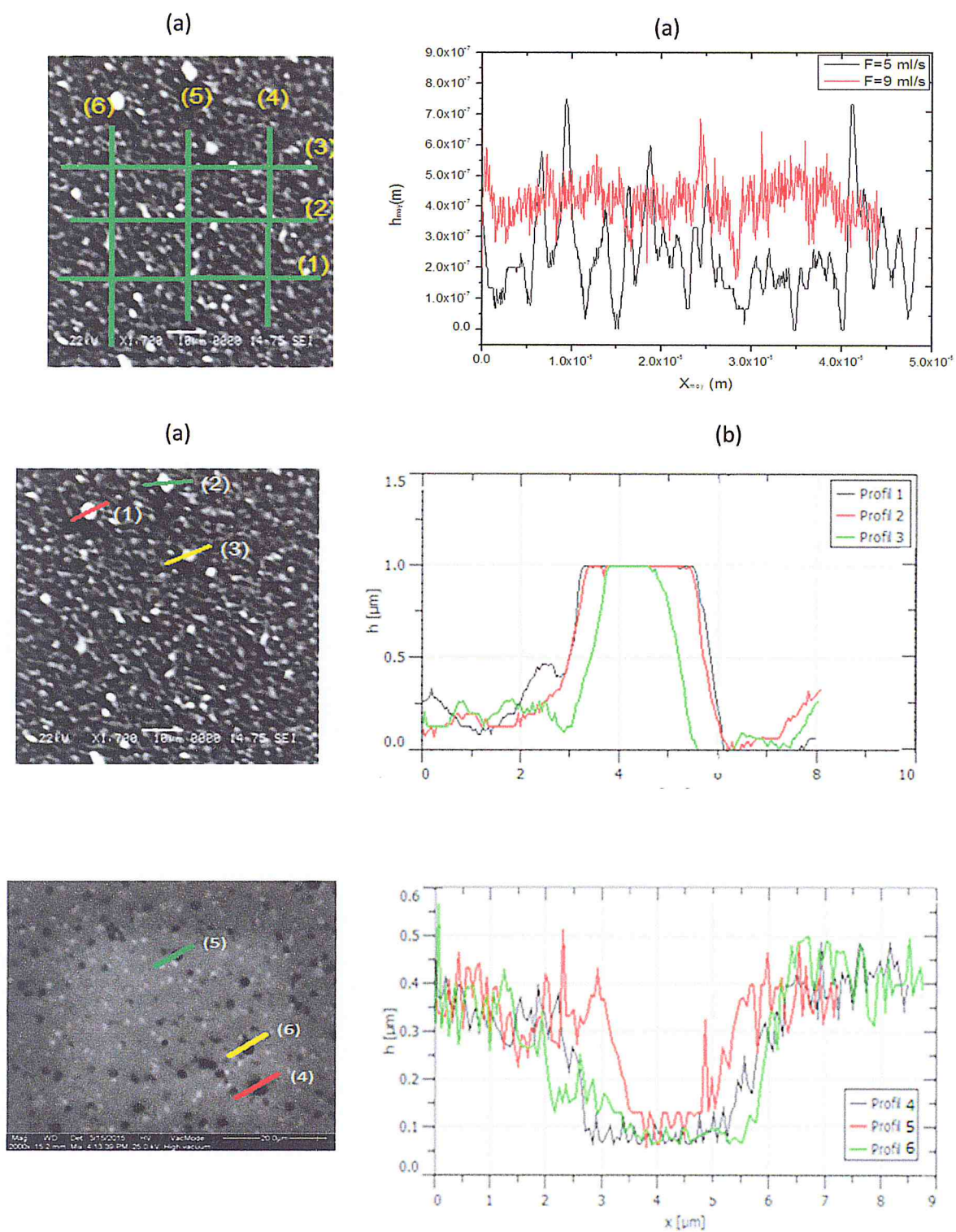


Fig.3.5: Profils moyens de la surface des échantillons E et I de  $\text{SnO}_2$  en couches minces déposé sur des substrats en verre



Il est évident d'après les figures 3.2 que nos dépôts sont polycristallins et ne présentent pas une morphologie lisse et homogène en surface. Comme on peut l'observer sur les images AFM et MEB 2d, c'est une surface avec des trous et des fissures de densité et forme aléatoires. Les trous illustrent un taux de croissance local faible. Sur les images AFM 3d, on aperçoit des dénivelés importants entre les cristallites d'un même échantillon. Ces dénivelés changent lorsqu'on augmente le flux d'oxygène dans la gamme 1-9ml/min. on peut voir sur la figure 3.6 que les dénivelés sont minimales lorsque le flux d'oxygène est de 7ml/min.

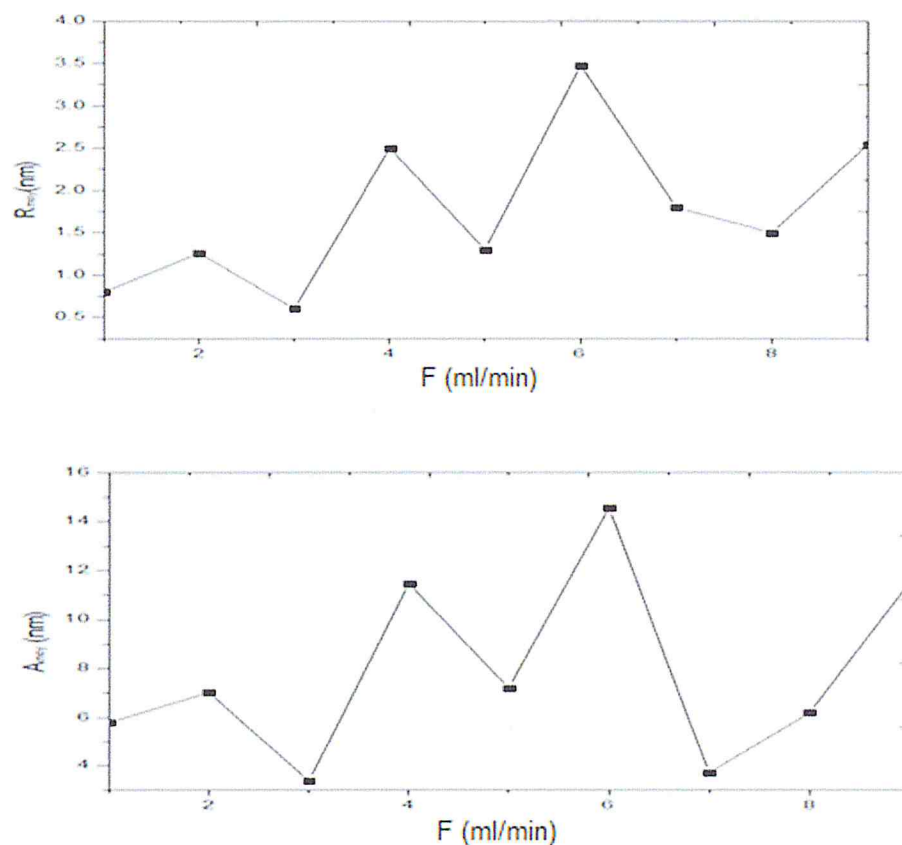


Fig.3.6 : Rugosité moyenne ( $R_m$ ) de la surface (a) et (b) amplitude moyenne ( $A_m$ ) des cristallites (b) des couches minces de  $\text{SnO}_2$  déposées sur des substrats en verre en fonction du flux ( $F$ ) d'oxygène

### 3.1 Rugosité

Pour analyser les changements observés dans la topographie de nos dépôts nous avons mesuré la rugosité en surface en utilisant le logiciel Gwyddion. Pour cela nous avons mesuré le profil de la surface en des endroits différents homogènes de la surface des échantillons comme le montre la figure 3.4, à partir

de laquelle il peut être remarqué que la rugosité moyenne des zones homogènes d'un échantillon donné est sensiblement la même. La variation de la rugosité moyenne en fonction du flux d'oxygène est représentée en figure 3.6. Nous constatons qu'elle fluctue mais en moyenne elle augmente avec l'augmentation du flux d'oxygène.

### 3.2 Homogénéité

La mesure du profil dans les endroits sombres (trous) des images AFM montre que le taux de croissance de la couche  $\text{SnO}_2$  est presque nul. Les dénivelés qui séparent la profondeur de ces trous et la surface sont abrupts. Ce qui signifie que la croissance cristalline ne s'est pas faite d'une manière uniforme sur toute la surface du substrat.

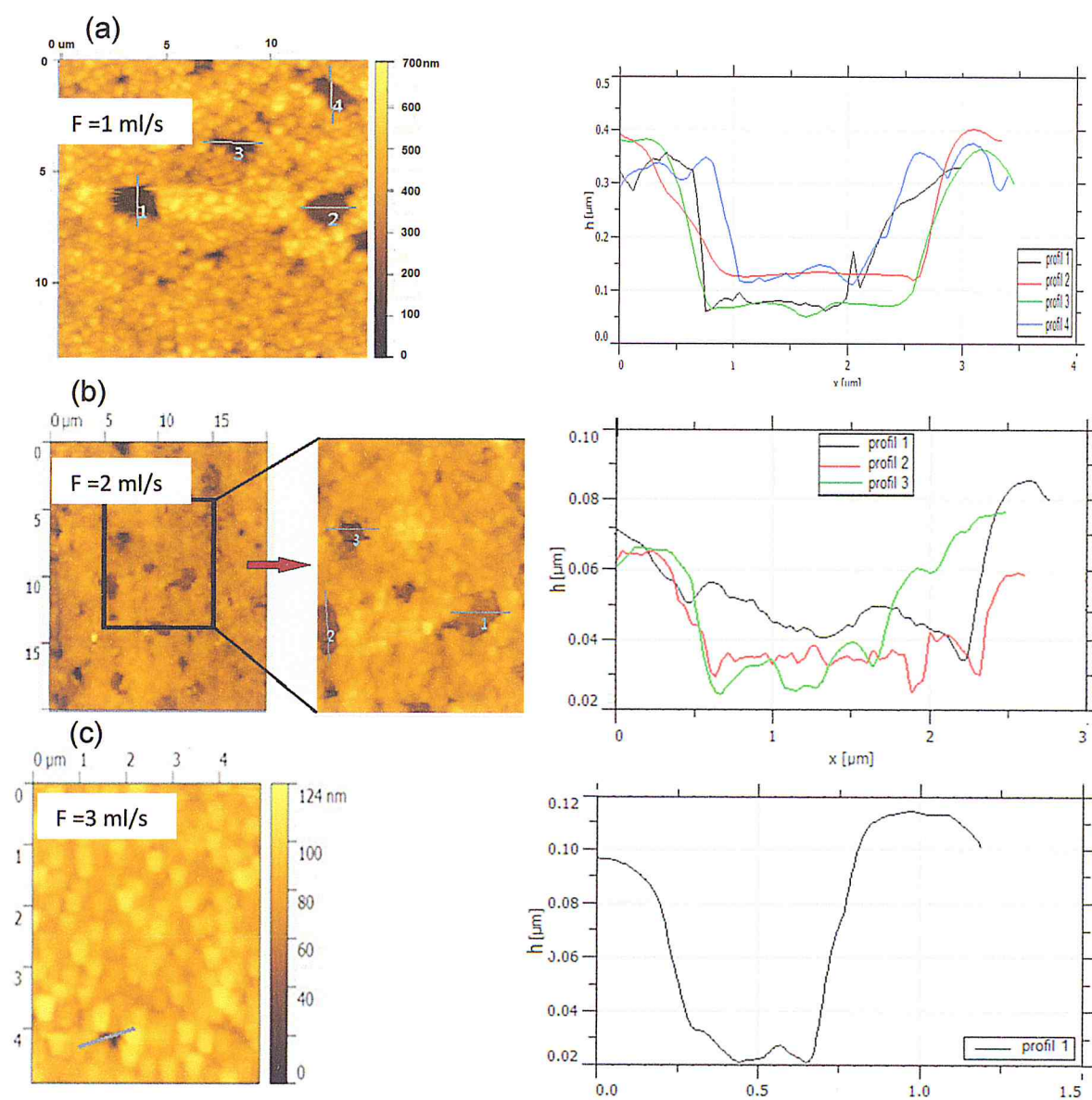
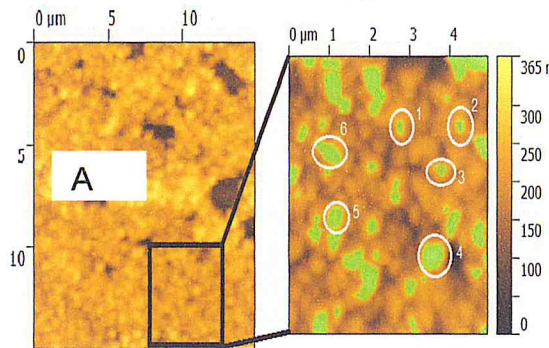


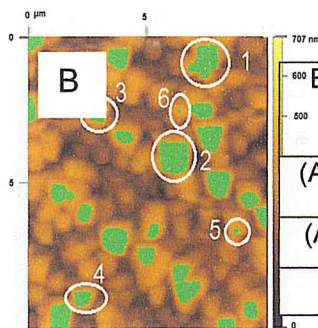
Fig.3.7: Exemples de profils des zones de faibles croissances relevés sur des images AFM de  $\text{SnO}_2$  en couches minces déposées sur des substrats en verre avec différents flux d'oxygène



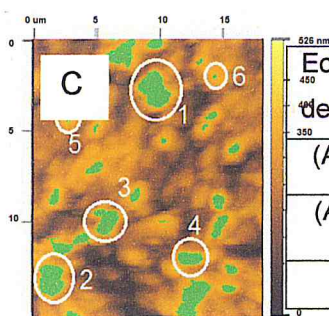
Tableau 3.2a: Taille de la surface projetée ( $A_0$ ), de la surface au-dessus de la mi-hauteur ( $A_h$ ) et de la longueur maximale ( $D_{Max}$ ) moyennes des grains de la surface des échantillons A-D de  $\text{SnO}_2$  en couches minces déposé sur des substrats en verre



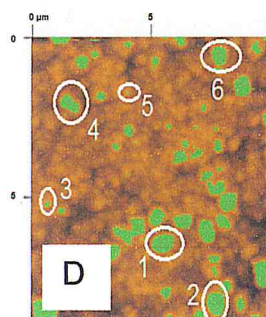
Echantillons de grains	1	2	3	4	5	6	Tailles Moyennes
$(A_0 \times 10^{-15} \text{ m}^2)$	35.79	38.77	39.52	195.0	117.8	163.7	98.43
$(A_h \times 10^{-15} \text{ m}^2)$	16.03	19.01	20.51	85.01	52.94	89.85	48.72
$D_{max}(\text{nm})$	262.7	274.5	309.4	594.7	452.4	735.1	438.13



Echantillons de grains	1	2	3	4	5	6	Tailles Moyennes
$(A_0 \times 10^{-15} \text{ m}^2)$	1.00	1204	390.7	317.0	33.63	6.405	325.45
$(A_h \times 10^{-15} \text{ m}^2)$	293.0	602.1	168.1	148.9	16.01	3.202	205.21
$D_{max}(\text{nm})$	1531	1506	835.3	789.1	268.4	126.5	842.71

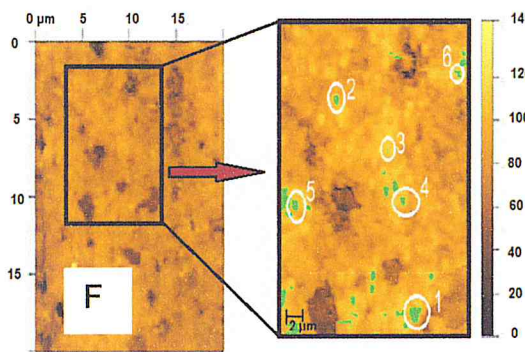
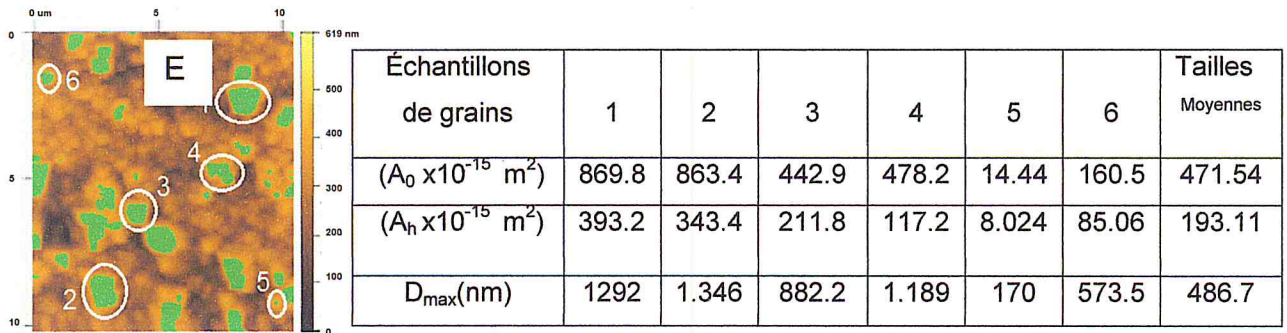


Echantillons de grains	1	2	3	4	5	6	Tailles Moyennes
$(A_0 \times 10^{-15} \text{ m}^2)$	2.96	2391	1.642	988.9	131.8	65.92	1091.04
$(A_h \times 10^{-15} \text{ m}^2)$	1133	1.001	611.3	323.6	71.92	11.99	525.46
$D_{max}(\text{nm})$	2402	2018	1897	697.1	558.1	387.1	1326.5

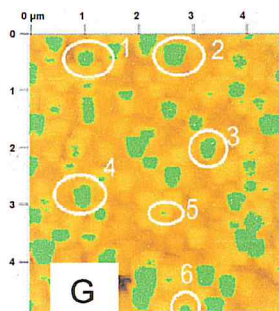


Echantillons de grains	1	2	3	4	5	6	Tailles Moyennes
$(A_0 \times 10^{-15} \text{ m}^2)$	426.3	440.6	23.95	257.0	7.982	293.8	241.6
$(A_h \times 10^{-15} \text{ m}^2)$	231.5	207.5	9.579	100.6	3.193	140.5	115.48
$D_{max}(\text{nm})$	986.5	849.5	252.6	823.5	144.0	720.2	629.38

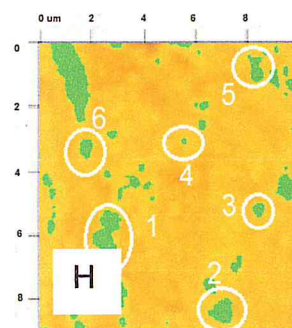
Tableau 3.2b: Taille de la surface projetée ( $A_0$ ), de la surface au-dessus de la mi-hauteur ( $A_h$ ) et de la longueur maximale ( $D_{Max}$ ) moyennes des grains de la surface des échantillons E-G de  $\text{SnO}_2$  en couches minces déposé sur des substrats en verre



Échantillons de grains	1	2	3	4	5	6	Tailles Moyennes
$(A_0 \times 10^{-15} \text{ m}^2)$	215.7	66.71	10.86	66.71	96.19	51.20	93.09
$(A_h \times 10^{-15} \text{ m}^2)$	105.5	40.34	3.103	26.37	41.89	23.27	40.07
$D_{max}(\text{nm})$	646.0	338.9	212.1	371.7	445.6	475.8	415



Échantillons de grains	1	2	3	4	5	6	Tailles Moyennes
$(A_0 \times 10^{-15} \text{ m}^2)$	61.68	136.5	80.30	102.9	2.190	32.12	69.28
$(A_h \times 10^{-15} \text{ m}^2)$	19.71	89.06	34.67	48.54	730.0	5.110	154.51
$D_{max}(\text{nm})$	338.0	493.0	392.0	429.4	97.40	268.1	336.31



Échantillons de grains	1	2	3	4	5	6	Tailles Moyennes
$(A_0 \times 10^{-15} \text{ m}^2)$	1.010	473.0	153.6	30.42	333.1	231.2	371.88
$(A_h \times 10^{-15} \text{ m}^2)$	389.4	196.2	89.74	15.21	112.6	124.7	154.64
$D_{max}(\text{nm})$	1732	999.5	530.5	249.7	952.2	630.1	846



### 3.3 Taille des cristallites

Les paramètres géométriques tels que la taille, la surface projetée et la surface à mi-hauteur moyennes des cristallites sont calculées à partir des images AFM en utilisant le logiciel Gwyddion

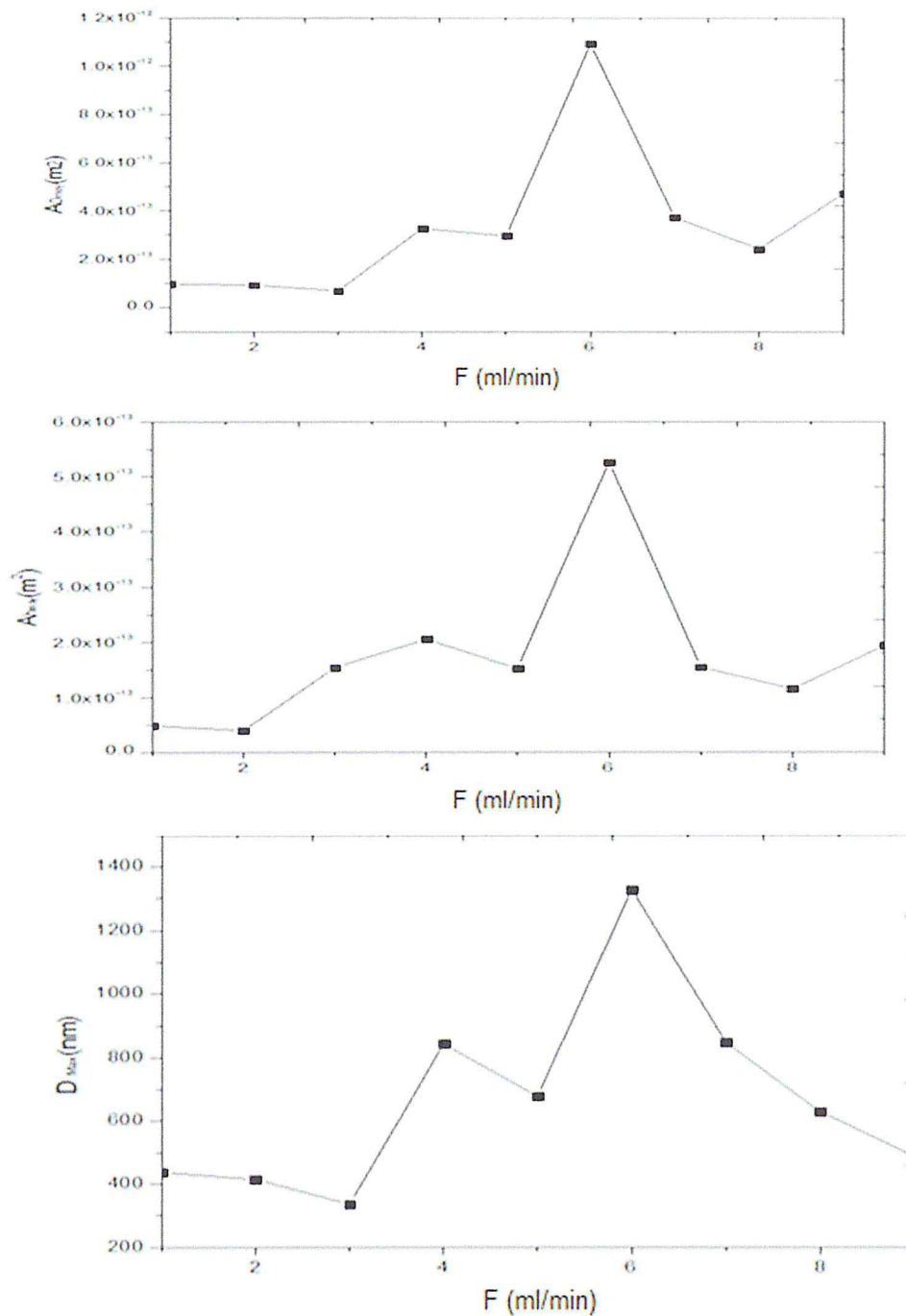


Fig.3.8 : Taille de la surface projetée ( $A_0$ ), de la surface au-dessus de la mi-hauteur ( $A_h$ ) et de la longueur maximale ( $D_{Max}$ ) moyennes des grains en fonction du flux d'oxygène de  $\text{SnO}_2$  en couches minces déposé sur des substrats en verre

Tableau 3.3: Taille des cristallites calculées en utilisant le spectre DRX, les images AFM et MEB des échantillons (A-I) de SnO<sub>2</sub> en couches minces déposé sur les substrats en verre

Echantillons	Taille des grains (nm)		
	DRX	AFM	MEB
A	28	438.13	/
B	42	842.71	/
C	23	1326.5	215.6
D	31	629.38	/
E	27	486.7	142.2
F	/	415	/
G	25	336.31	/
H	14	846	/

. La valeur moyenne est calculée sur 6 échantillons de grains sélectionnés répartis entre les grains de taille réduite, moyenne et large. Les valeurs calculées pour les échantillons ( A-I) sont données dans le tableau 3.3. La figure 3.8 illustre la variation des valeurs moyennes calculées (colonne de droite du tableau 3.2a-b), à partir de laquelle il peut être remarqué que les paramètres géométriques des cristallites augmentent jusqu'à atteindre des valeurs maximales pour un flux d'oxygène égale à 6 ml/min puis elles diminuent avec l'augmentation du flux d'oxygène. Le tableau 3.3 résume les valeurs de La taille moyenne calculé pour quelques échantillons à partir du spectre DRX, les images AFM et les images MEB. Comme on peut le remarquer les écarts entre es ces valeurs sont importants. Cela peut s'expliquer par le choix d'une raie unique (celle de l'orientation préférentielle (110)) dans le cas de la méthode DRX et le nombre réduit de grains dans le calcul de moyenne statistique de la taille dans les méthodes AFM et MEB



### 3.4 Morphologie et techniques de dépôt

Comme on peut l'observer à partir de la figure 3.9, la morphologie de la surface de nos dépôts est similaire à celle des autres travaux utilisant la technique CVD ou autres techniques. On notera cependant que la variante de la morphologie de SnO<sub>2</sub> en couches minces, indépendamment de la technique de dépôt, sont surtout déterminées par les conditions de l'expérience telles le temps de déposition et la température du substrat et la température du traitement thermique.

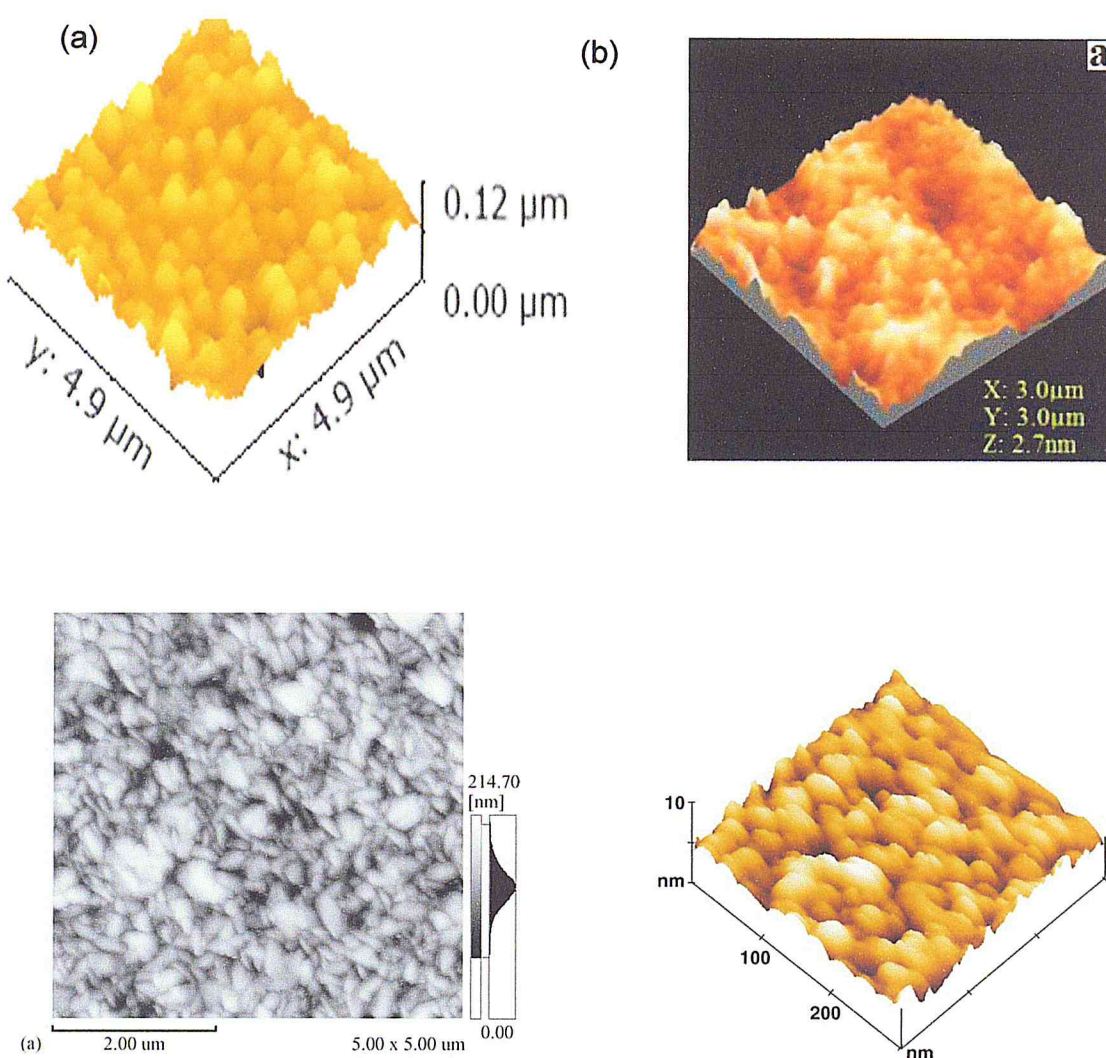


Fig.3.9: Comparaison de la topographie AFM (a) de nos dépôts (échantillon C) avec les topographies AFM de SnO<sub>2</sub> en couches minces élaborées par les techniques (b) sol-gel[1.16, 1.17, 1.18, 19-25], (c) spray pyrolysis[1.8,1.9]et (d) CVD[1.26,1.27,1.28,1.29,1.30-1.31,1.32-1.37,1.38]

#### 4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de l'analyse structurale et morphologique de nos dépôts de SnO<sub>2</sub> en couches minces non dopé déposé sur des substrats en verre par la technique APCVD. L'analyse structurale par la diffraction des rayons x a révélé que nos dépôts ont une structure rutile avec une orientation préférentielle (110). L'analyse de la morphologie a porté essentiellement sur l'effet de la variation du flux d'oxygène sur la rugosité et la tailles des cristallites .Afin de déterminer la variation de la taille des cristallites en fonction du flux d'oxygène, trois méthodes ont été utilisées, la première méthode consiste à utiliser la formule Scherrer, la seconde et la troisième méthode porte sur l'utilisation des images AFM et MEB. Nos résultats montrent que la rugosité et la taille moyenne des grains augmentent avec l'augmentation du flux d'oxygène.



## CONCLUSION GENERALE

Le présent travail, mené dans le cadre de l'activité du laboratoire LASICOM, nous a permis de s'initier aux méthodes de croissances cristallines des oxydes de métaux en couches minces.

Nous avons pu déposer des couches minces de  $\text{SnO}_2$  sur des substrats en verre portés à la température de  $400^\circ\text{C}$  par la technique de déposition chimique en phase vapeur.

Pour ce qui est des conditions de dépôts, nous avons pu bénéficier des installations du dispositif expérimental de la technique CVD et des résultats de l'optimisation des conditions expérimentales menée dans le cadre des travaux précédents au sein du même laboratoire.

Afin de comprendre l'effet des sites d'oxygène vacants sur la morphologie en surface, donc sur les propriétés électriques, optiques et vibrationnelles de  $\text{SnO}_2$  en couche mince, nous avons fait varier le taux du flux d'oxygène qui rentre dans le procédé de la formation de  $\text{SnO}_2$  tout en maintenant les autres paramètres fixes.

Nous avons analysé la structure cristalline de nos dépôts par la technique DRX. L'analyse des spectres DRX par le logiciel d'analyse X powder a révélé que  $\text{SnO}_2$  déposé possède une structure rutile d'orientation préférentielle (110).

Nous avons examiné la topographie en surface à partir d'images AFM et MEB. Les résultats de l'examen ont révélé une forte rugosité de la surface de nos dépôts.

Nous avons calculé la taille moyenne des cristallites par trois méthodes différentes, en utilisant la formule de Scherrer, le calcul statistique à partir des images AFM et le calcul statistique à partir des images MEB.

Les caractérisations réalisées nous ont permis d'apprendre à observer les changements de la morphologie de la surface de  $\text{SnO}_2$  en couches minces qui peuvent se produire en modifiant un paramètre expérimental du processus de dépôt de la technique CVD à savoir le taux du flux d'oxygène, mais il nous reste encore beaucoup à apprendre en ce qui concerne l'effet de l'ensemble des conditions expérimentales entre autre le traitement thermique sur le mécanisme de contrôle de la morphologie.

## Bibliographique

- [1] Q. Bricaud, Nouveaux polymères  $\pi$ -conjugués pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire, Thèse de Doctorat, Ecole doctorale Matière, Molécules, Université d'Angers. 920 (2008).
- [2] M. Benaïcha, Etude des matériaux semi-conducteurs III-V Application à la conversion photovoltaïque, mémoire de magistère, physique. Université Colonel Hadj Lakhdar Batna, Algérie, (2007).
- [3] Romain BACHELET). thèse (Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt UNIVERSITE DE LIMOGES. Faculté des Sciences et Techniques le 4 décembre 2006 (<http://epublications.unilim.fr/theses/2006/bachelet-romain/bachelet-romain.pdf>)
- [4] [http://bictel.ulg.ac.be/ETD-db/collection/available/ULgetd-09102011-111908/unrestricted/DO\\_C4\\_Chapitre2.pdf](http://bictel.ulg.ac.be/ETD-db/collection/available/ULgetd-09102011-111908/unrestricted/DO_C4_Chapitre2.pdf) (Chapitre 2 – Spectroscopie Raman)
- [5] DEHIMI SAID thèse : Etude de lasers à base des composés semi-conducteurs (InP, GaAs, GaP) de Université( E-Hadj Lakhder – Batna Faculté des Science ([http://library.crti.dz/media/thesis/2014-12/20141218112227-DEHIMI SAID memoire.pdf](http://library.crti.dz/media/thesis/2014-12/20141218112227-DEHIMI_SAID_memoire.pdf))
- [6] E. Dien, J.M. Laurent and A. Smith, 'Comparison of Optical and Electrical Characteristics of SnO<sub>2</sub>-Based Thin Films Deposited by Pyrosol from Different Tin Precursors', Journal of the European Ceramic Society, Vol. 19, N°6-7, pp. 787 – 789, 1999.
- [7] A. Heilig, N. Barsan, U. Weimar and W. Göpel, 'Selectivity Enhancement of SnO<sub>2</sub>Gas Sensors: Simultaneous Monitoring of Resistances and Temperatures', Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 58, N°1-3, pp. 302 – 309, 1999.
- [8] S. Nakata and N. Ojima, 'Detection of a Simple Gas in the Presence of an Interferant Gas Based on Anonlinear Dynamic Response', Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 56, N°1-2, pp. 79 – 84, 1999
- [9] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, App. Surf. Sci. 167 (2000) 243–246.
- [10] Yaodong Liu, Jianshe Lian, "Optical and electrical properties of aluminium-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition", Applied Surface Science 253 (2007) 3727-3730.
- [11] Handbook Of physical Vapor Deposition"Film Formation, Adhesion, Surface, Preparation and Contamination control". D.M. Mattox. Noyes Publications. 2008.



- [12] Materials Science Of Thin Films (Deposition et Structure) . MILTON OHRING . Second Edition. Academic Press, 2002
- [13] S.M. Rozati, Sh. Akesteh, "Characterization of ZnO:Al thin films obtained by spray pyrolysis technique", Materials Characterization 58 (2007) 319–322.
- [14] Paraguay F, Estrada W L, Acosta Ndr, Andrade E, Miki-Yoshida M. Growth. Thin Solid Films. 350: 192-202 ,1999
- [15] <http://dx.doi.org/10.5772/54827>
- [16] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Pulv%C3%A9risation\\_cathodique#La\\_pulv.C3.A9risation\\_par\\_faisceau\\_d.E2.80.99ions\\_.5Blon-beam\\_Sputtering\\_.28IBS.29.5D](https://fr.wikipedia.org/wiki/Pulv%C3%A9risation_cathodique#La_pulv.C3.A9risation_par_faisceau_d.E2.80.99ions_.5Blon-beam_Sputtering_.28IBS.29.5D)
- [17] Seung Yeop Myong and al. 14 thEuropean Photovoltaic Solar Energy Conference BARCELONA- SPAIN 30 JUNE - 4 JULY 1997.
- [18] B. Han, M. Worz, G. Heindel, E. Pschorr-Schoberer, W. Gebhardt. Materials Science Forum Vols. 287-288 (1998) pp. 339-342.
- [19] Maria Elena Fragala, Graziella Malandrino, "Characterization of ZnO and ZnO:Al films deposited by MOCVD on oriented and amorphous substrates", Microelectronics Journal 40 (2009) 381–384.
- [20] N. Deepak Kumar, M. N. Kamalasanan, S Chandra. Appl. Phys. Lett. 65(11), 12 September 1994.
- [21] Young-Sung Kim, Weon-Pil Tai, "Electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films by sol–gel process", Applied Surface Science 253 (2007) 4911–4916).
- [22] Handbook Of Technologies for Films And Coatings ( Sciences, Technology And Applications ) Rointan F. Bunshah, Second Edition. NoyesPublications, 1994.
- [23] Materials Science Of Thin Films (Deposition □ Structure) . MILTON OHRING . Second Edition. Academic Press, 2002 .
- [24] R.R.Kasar, N. G. DEhpande, Y.G. Gudage, J.C. Vyas, R. Sharma. Physica B 403 (2008)3724-3729.
- [25] R. Outmzabet, N. Bouras, N. Kesri. Thin Solid Films 515 (2007) 6518–6520
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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.

- [29] M. A. Aegerter, A. Reich, DGanz, G. Gasparro, J. Putz, T. Krajewski. *Journal of Non-Crystalline Solids* 218 (1997) 123-128.
- [30] H. Had, T. Mishuku, A. Ito, K. Kato. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 17 (1988) 407-423.
- [31] M. Ristov, GJ. Sinadinovski, *Thin Solid Films* 123 (1985) 63-67.
- [32] N. Kikuchi, E. Kusano, E. Kishio, A. Kinbara. *Vacuum* 66 (2002) 365-371.
- [33] M. Kojima, H. Kato, A. Imai. *J. Appl. Phys.* 64 (4), 15 August 1988.
- [34] J. Melsheimer and D. Ziegler, *Thin Solid Films*, 109 (1983) 71-83.
- [35] R. Brutsch. *Thin Solid Films* 126 (1985) 313-318.
- [36] S. Veprek, *Thin Solid Films*, 130 (1985) 135-154.
- [37] C. Wieczorek. *Thin Solid Films*.126 (1985) 227-232.
- [38] K. Montasser, S. Hattori, S. Morita, *Thin Solid Films*.177 (1984) 311-317.
- [39] Y. Pauleau, *Thin Solid Films*.122 (1984) 243 – 258.
- [40] J. Holleman and J. Middelhoek, *Thin Solid Films* 114 (1984) 295-309.
- [41] C. Cobianu and C. Pavelescu, *Thin Solid Films*, 117 (1984) 211-216.
- [42] M. Stolz, K. Hieber and C. Wieczorek, *Thin Solid Films*, 100(1983) 209-218.
- [43] S. S. Simeonov, E. I. Kkafedjiiska and A. L. Guerassimov *Thin Solid Films*,115 (1984) 291-298.
- [44] S.T. Shishyanu, T.S. Shishyanu, O.I. Lupan, *Sens. Actuators, B* 107 (2005) 379.
- [45] O. Lupan, Ph.D. Thesis, Technical University of Moldova, Republic of Moldova, 2005.
- [46] Y.F. Nicolau, *Appl. Surf. Sci.* 22–23 (1985) 1061.
- [47] <http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/392/3/Chapitre2-SAHOUANE-Nordine.pdf>
- [48] F. Arefi-Khonsari, F. Hellegouarc'h, J. Amouroux"Role of the bias voltage during the deposition of thin tin oxide films by plasma assisted chemical vapor deposition" *Journal of Vacuum Science and Technology, A* 16(4), p.2240, 1998.
- [49] V. Kissine, S. Voroshilov, V. Sysoev"Oxygen flow effect on gas sensitivity properties of tin oxide film prepared by r.f. sputtering" *Sensors and Actuators*,



B 55, p. 55, 1999.

- [50] E. Elangovan, K. Ramamurthi / *Applied Surface Science* 249(2005)183–196
- [51] M. Kwoka et al. / *Thin Solid Films* 515 (2007) 8328–8331
- [52] K. hudheir A. Mishjil et al, *Journal of Electron Devices*, Vol.14, 2012, pp.1170-1177
- [53] S.S. Lekshmy et al./ *Applied Surface Science* 274 (2013)95–100
- [54] Suaad. S.Shaker *Eng. Tech. Journal* Vol. 31, N° 2, 2013
- [55] L.S.Roman et al./ *Applied Surface Science* 252(2006)5361–5364
- [56] J.E.Housten, Kohnke, *J.Appl.phys*, 36(12) (1965) 3931-3938. et K-SWeibenrieder; j Muller, *Thin solid films*, 30-41 (1997) 300.et A. Varpula et al, *Sensors and Actuators: B* (2007) 12-013.
- [57] Z.W.Chen, J.K.L.Lai, C.H. Shek. *Phys. Rev. B* 70(2004) 165314.
- [58] N. Yamazoe, *Sensors et Actuators*, B5 (1991), 7.
- [59] K. Murakami, S. Yasunaga, S. Sunahara et K. Ihokura, *Proc. 1 st Int. Meet. on Chem. Sensors*, Fukuoka, (1983), 18.
- [60] T. Handa, H. Fukaya, O. Sugawa, Y.Terasawa, K. Endoh et Y. Okayama, *Fire. Sci. Technol. (Tokyo)*, 3(1) (1983), 1.
- [61] S.J. Parrk, K. Hirota et H. Yamamura, *Ceramics International*, 10(3) (1984).
- [62] S. Vincent, *Thèse*, Grenoble, 1992.
- [63] N. Yamazoe, *Sensors et Actuators*, B5 (1991), 7.
- [64] H. Pink, L. Treitinger et L. Vite, *Jap. Journal of App. Phys*, 19(3) (1980), 513
- [65] M. Kojima, H. Kato, A. Imai et A. Yoshida, *J. Appl. Phys* 4, 64 (1988), 1902.
- [66] B. Gautheron, *Thèse*, Grenoble 1992.
- [67] N. Yamazoe et N. Niura, *Chemical Sensor Technology*, vol 4, Kodansha LTD, Elsevier. 4 (1992), 19.
- [68] D.E. Williams, *Solid State gas sensors*, Ed. by, P.T. Moselyand B.C. Tofield, Adam Hilger Bristol, (1985), 71.
- [69] Kahina LAGHA-MENOUER THESE Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-ZnO par APCVD, Doctorat En Electronique ,UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU, juin 2011

- [70] M.L. Hitchman and K. F. Jensen Chemical Vapor deposition, Principles and application, Academic Press (1993).et H. G. Pierson Handbook of Chemical Vapor Deposition, Noyes Publication (1999).et F. Felten. Thèse de doctorat, Institut Nation Polytechnique de Grenoble (1992).
- [71] J-F Daïan. Maître de conférences à l'Université Joseph Fourier (1978-2006) Chercheur
- [72] Y. Huang, G. Li, J. Jiahan feng, Q. Zhang. Thin Solid Films 518 (2010) 1892-1896
- [73] Van der Waals, Johannes Diderik 1837-1923, (Microsoft ® Encarta ® 2009. © 1993-2008 Microsoft Corporation. Tous droits réservés)
- [74] Weber, Max (sociologue), 1864-1920 (Microsoft ® Encarta ® 2009. © 1993-2008 Microsoft Corporation. Tous droits réservés).
- [75] J.N. Israelachvili. Intermol rclar and surface forces. 1992.
- [76] G. D. Mahan, J. Appl. Phys., vol. 54, pp. 3825–3832, July 1983.
- [77] laboratoire Surfaces, Interfaces et Couches Minces au endroit de l'université Saad Dahlab de Blida.
- [78] [http://jf.degurse.free.fr/files/afm\\_final.pdf](http://jf.degurse.free.fr/files/afm_final.pdf)
- [79] Benoit Poyet thèse de docteur « conception d'un microscope à force atomique métrologique » l'université de versailles saint-Quentin en Yvelines a 8.6.2010
- [80] Marie-Hélène ROUILLAT DOCTEUR DE L'ECOLE CENTRALE DE LYON « Caractérisation par microscopie à force atomique d'une puce à ADN, de l'élaboration à l'hybridation » 12 juillet 2004
- [81] S.J. Shi, A. Scheffer, E. Bjeldanes, M. A. Reynolds, and L. J. Arnold, DNA exhibits multi-stranded binding recognition on glass microarrays, Nucl. Acids. Res. , 29,p.4251, 2001.
- [82] G. Binnig, C.F. Quate and C.H. Gerber, Atomique Force Microscope, Phys. Rev. Lett., 56, p.930, 1986.
- [83] J. E. Stern, B. D. Terris, H. J. Mamin and D. Rugar, Deposition and imaging of localized charge on insulator surfaces using a force microscope, Appl. Phys. Lett. , 53, p.2717, 1988
- [84] N.A. Burnham, R. J. Colton and H. M. Pollock, Work function anisotropies as an origine of long rang surface forces, Phys. Rev. Lett. , 69, p.144, 1992.
- [85] A. W. Adamson, Physical Chemistry of Surfaces, First Edition, Ed. John Wiley and Sons , 1990.
- [86] P. Gergaud, P. Goudeau, O. Sicardy, N. Tamura, and O. Thomas. Residual



stress analysis in micro- and nano-structured materials by X-ray diffraction.

- [86] N. Tamura. High spatial resolution grain orientation and strain mapping in thin films using polychromatic submicron x-ray diffraction. *Appl. Phys. Lett.*, 80(20) :3724–3726, 2002. *Int. J. of Mat. and Prod. Tech.*, 26(3) :354–371, 2006.