

N° d'ordre : 19/2005-M/PH

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE
USTHB / ALGER



FACULTE DE PHYSIQUE

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

En : **PHYSIQUE**

Spécialité : Physique des Matériaux

Par

BOURAS Nacer

SUJET

*Etude des propriétés spécifiques de l'oxyde d'étain
déposé en films minces par CVD :
Influence des traitements thermiques.*

Soutenu publiquement le : 10/07/2005, devant le jury composé de :

Mr M. MOUZALI	Professeur (USTHB)	Président
Mlle N. KESRI	Professeur (USTHB)	Directeur de thèse
Mr M. DRIR	Professeur (USTHB)	Examineur
Mme R. OUTEMZABET	Chargé de cours (USTHB).	Examineur

Je dédie ce modeste travail...

À mes très chers parents...

À mes sœurs et frères...

À ma future femme...

À ma grande famille...

À tous mes amis.

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire « Semiconducteurs » de la faculté de physique de physique (USTHB). Il a été mené sous la direction de M^{elle} N.Kesri, Professeur de l'USTHB, à qui j'exprime toute ma gratitude pour les orientations et encouragements qu'elle m'a témoigné.

Je remercie vivement monsieur M.Mouzali, Professeur à l'USTHB, de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury et m'avoir aidé pour la réalisation du tube de réaction.

Je suis très reconnaissant envers M^{me} R.Outemzabet, Docteur ès science, pour m'avoir initié à la méthode du dépôt et pour avoir accepté l'examen de ce travail. Je la remercie également pour les différentes discussions que nous avons développées autour du sujet.

Que monsieur M.Drir, Professeur à l'USTHB, trouve ici le témoignage de ma reconnaissance pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens aussi à remercier M^r Boumaour, Directeur de l'UDTS et M^r Moussi de la division caractérisation de la même unité, ainsi que M^{me} Belaroussi du CDTA pour m'avoir permis de caractériser mes échantillons.

Je remercie également mes collègues du laboratoire « Semiconducteurs », messieurs Djebbouri et Zouaoui, pour le soutien moral qu'ils ont su me témoigner et pour l'aide qu'ils m'ont apportée durant cette période.

Je ne saurais oublier de remercier toute autre personne qui a contribué, de près ou de loin, à l'achèvement de ce travail.

Sommaire :

Introduction.....	1
Chapitre I : Connaissances générales sur le matériau.....	4
A- Le dioxyde d'étain (SnO ₂).....	5
1- La structure.....	6
2- Les films minces du SnO ₂	8
3- Propriétés des films de SnO ₂	9
B- Les propriétés électriques des films.....	11
1- Mécanismes de conduction	11
2- Modèles de conduction dans les films	12
<i>i- Modèle géométrique.....</i>	12
<i>ii- modèles de la barrière de potentiel aux joints de grains.....</i>	13
<i>iii- Influence des états de surface des grains.....</i>	15
<i>iv- effet de la surface.....</i>	18
3- Conductance surfacique	19
C- Applications	22
<i>a- Capteurs de gaz.....</i>	23
<i>b- Cellules solaires.....</i>	23
Chapitre II : Elaboration et caractérisation des films.....	25
A- Méthodes d'élaboration	26
1- Principales méthodes de dépôt	26
<i>i- Pulvérisation ou Spray</i>	26
<i>ii- La pulvérisation cathodique (sputtering).....</i>	27
<i>iii- L'évaporation</i>	28
<i>iv- Le dépôt par laser pulsé (PLD).....</i>	29
<i>v- La CVD</i>	29

2- Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	31
<i>i- Description du processus réactionnel CVD</i>	31
<i>ii- Les films minces de SnO₂ obtenus par CVD</i>	33
<i>iii- Les sources du matériau</i>	34
B- Procédure expérimentale.....	34
1- Elaboration des films.....	34
2- Le recuit des films	36
C- Méthodes de caractérisation	37
1- Diffraction des RX	37
2- Mesures électriques	40
3- Mesures de réflexion et de transmission optiques	41
Chapitre III : Résultats & discussion	44
A- Etude des propriétés des films élaborés	45
1- Etude structurale	46
<i>i- Détermination des paramètres de maille</i>	47
<i>ii- Influence de la température de dépôt</i>	47
<i>iii- influence du flux de gaz et du temps de dépôt</i>	54
2- Etude des propriétés électriques	58
3- Etude des propriétés optiques	62
B- Etude de l'effet du recuit sur les propriétés des films	71
Conclusion	79
Références bibliographiques	82



Introduction

Les films minces du dioxyde d'étain (SnO_2) sont très intéressants pour leurs propriétés spécifiques. Ils sont dotés d'une forte transmission optique, une bonne conductivité électrique et une forte réflectivité dans l'infrarouge. Ce qui leur permet d'être sollicités pour un bon nombre d'applications, notamment en micro- et opto-électronique. Les propriétés surfaciques particulières de ces films leur ont permis d'être utilisés comme capteurs des gaz.

Les propriétés des films de SnO_2 sont très liées à leur microstructure. De ce fait, le choix de la méthode de dépôt est d'une importance capitale. De plus, les différents traitements que peuvent subir les films ont une grande influence sur leurs propriétés. Certains chercheurs ¹ rapportent que les recuits thermiques améliorent la sensibilité des capteurs de gaz à base de SnO_2 .

Dans ce travail, nous avons déposé des films minces de dioxyde d'étain par la technique du dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Le tube de pyrex utilisé comme chambre de réaction est de faible diamètre par rapport aux précédents dispositifs ²⁻⁴ utilisés, dans notre laboratoire, pour le dépôt de SnO_2 . Nous avons essayé de mettre en évidence les différences qui peuvent avoir lieu, en réduisant ce diamètre. Nous avons étudié l'effet des différentes conditions de dépôt (température et temps de dépôt et flux de gaz porteur) sur les propriétés structurales, électriques et optiques des films.

Des recuits aux hautes températures ont été effectués. Nous avons étudié l'influence de la température de recuit sur les propriétés des films.

Dans le premier chapitre, nous présentons brièvement un état des connaissances actuelles sur l'oxyde d'étain. Dans un premier temps, un exposé des principales propriétés de SnO_2 massif et en couches minces rapportées par la littérature est fait. Ensuite, nous étudions les propriétés électriques de ces films, en exposant les modèles utilisés pour décrire le transport des charges dans ce type de films, puis nous citons quelques applications des films minces de SnO_2 .

Le deuxième chapitre est consacré à l'élaboration et la caractérisation des films. Dans une première partie, nous exposons les principales techniques de dépôt utilisées pour l'élaboration des films minces de SnO₂. Ensuite, nous présentons la procédure expérimentale suivie dans ce travail, pour le dépôt et le recuit des films. Nous terminons ce chapitre par une présentation des différentes méthodes de caractérisation utilisées pour étudier nos films.

Dans le troisième et dernier chapitre, nous présentons les principaux résultats expérimentaux et leur discussion. Nous étudions les propriétés structurales, électriques et optiques des films, ainsi que l'effet des conditions de dépôt et du recuit sur ces propriétés. Enfin, nous terminons le manuscrit par une conclusion

Chapitre I

Connaissances générales sur le matériau

L'existence d'une haute transparence, dans le domaine visible, et d'une bonne conductivité électrique n'est pas possible dans un matériau intrinsèque et stœchiométrique. Dans les couches minces d'une variété de métaux, on peut avoir une transparence et une bonne conductivité. La façon pour obtenir de bons conducteurs transparents est de s'arranger à avoir une dégénérescence électronique dans des oxydes, à large bande interdite (gap), par l'introduction contrôlée d'une non-stœchiométrie et/ou de dopants appropriés.

Ceci est convenablement obtenu dans les films minces des oxydes du Cadmium, d'étain, de zinc, d'indium et de leurs alliages, préparés par plusieurs techniques de dépôt. Ces oxydes sont connus communément sous le nom d'oxydes transparents et conducteurs (Transparent Conductive Oxide: TCO).

Le dépôt de ces oxydes métalliques n'est plus une nouveauté depuis Bãdeker, qui en 1907, a préparé des couches conductrices d'oxyde de cadmium (CdO) sur du verre, par l'oxydation thermique du cadmium dans l'air⁵.

Les principales propriétés des TCO (bonne conductivité électrique, transparence dans le visible, haute réflectivité dans l'infrarouge), leurs ouvrent largement le champ à une très grande variété d'applications en électronique, optoélectronique et mécanique.

L'oxyde d'indium dopé à l'étain (Indium Tin Oxide : ITO) et l'oxyde d'étain dopé au fluor ($\text{SnO}_2\text{:F}$) ou à l'antimoine ($\text{SnO}_2\text{:Sb}$) sont des semiconducteurs de type N et considérés comme les plus utiles et intéressants de la famille des TCO, à cause de leurs propriétés électriques et optiques spécifiques⁶.

A- Le dioxyde d'étain (SnO_2) :

Le dioxyde d'étain se trouve dans la nature sous forme d'un minéral portant le nom de cassitérite. C'est un matériau dur (dureté 7 à 8 à l'échelle de Mohs⁶), sa densité est de 6.75 g/cm^3 à 300 K et sa température de fusion est de $1127 \text{ }^\circ\text{C}$ ⁷. SnO_2 est un matériau à large bande interdite (supérieure à 3.7 eV) et se comporte comme un isolant parfait à la température ambiante.

1- La structure :

Le dioxyde d'étain (cassitérite) se cristallise dans la structure tétragonale rutile (de TiO_2) du groupe spatial $P4_2/mnm$. Sa maille élémentaire contient deux atomes d'étain aux sommets et au centre et quatre atomes d'oxygène dans les positions suivantes, décrites en fonction de la coordonnée interne u :

$$\pm (u, u, 0), (u^{+1/2}, u^{-1/2}, 1/2) \text{ et } (u^{-1/2}, u^{+1/2}, 1/2),$$

avec les paramètres de maille⁸ :

$$a = b = 4.737 \text{ \AA} ; \quad c = 3.186 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad u = 0.306$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

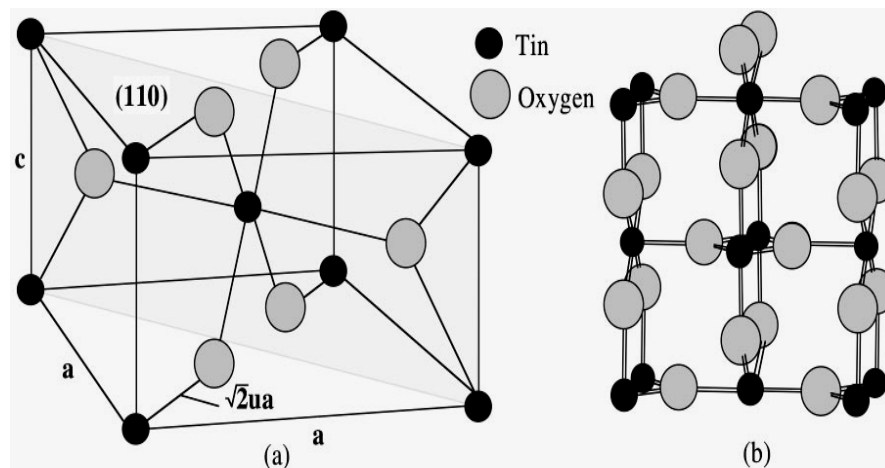


Fig. 1. (a) La maille élémentaire et (b) la surface du plan (110) de SnO_2 ⁸.

Les atomes d'étain occupent des sites octaédriques formés d'atomes d'oxygène. Chaque atome d'oxygène occupe le centre d'un triangle équilatéral formé par les atomes d'étain. La première zone de Brillouin de la structure tétragonale et ses principaux points et lignes de symétrie sont représentés sur la figure 2. La structure de bande résultante de la disposition atomique décrite plus haut, calculée par Y.Mi *et al.*⁹, est donnée sur la figure 3. Dans leur calcul, ils ont considéré les cœurs des ions constitués des orbitales 1s à 4d pour l'étain et de la seule orbitale 1s pour l'oxygène.

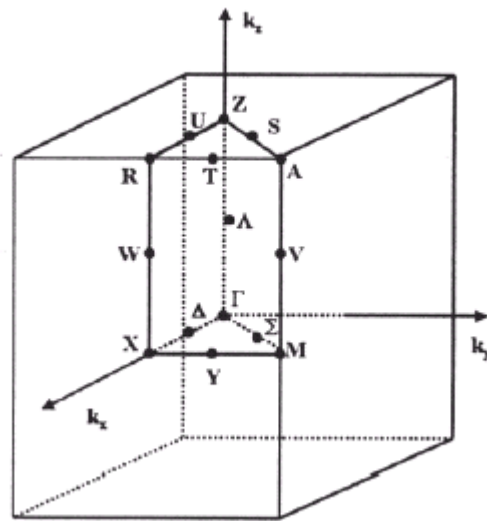


Fig. 2. Première zone de Brillouin de la structure rutile et ses principaux points et lignes de symétrie¹⁰.

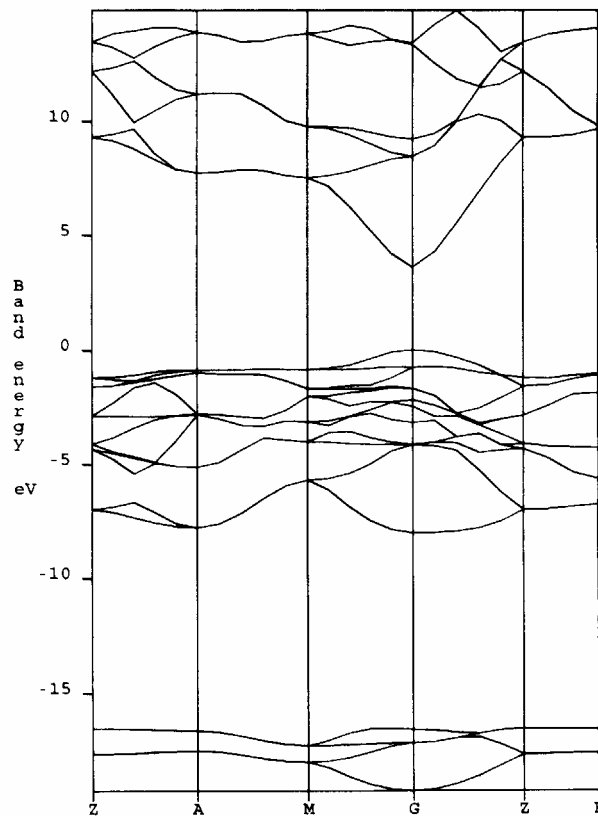


Fig. 3. Structure de bande de SnO_2 ⁹.

2- Les films minces de SnO₂ :

Étant optiquement transparent et électriquement conducteur, l'oxyde d'étain a été déposé comme revêtement tenace sur la surface du verre, en 1942, par McMasters (Libby-Owens-Ford Glass company, USA). Sa technique consistait à pulvériser une solution de chlorure d'étain et d'eau sur une surface chauffée entre 550 et 650°C, obtenant ainsi ce qu'on appelait 'NESA glass'⁵.

En 1953, Gomer a préparé des films d'oxyde d'étain en chauffant du SnCl₂.2H₂O, à 400°C en présence d'oxygène, à l'intérieur d'un tube de verre introduit dans un four⁵. Depuis, plusieurs méthodes ont été utilisées pour le dépôt de SnO₂ dopé ou non dopé.

Parmi les méthodes les plus utilisées, citons l'évaporation (réactive ou non), la pulvérisation (spray), la pulvérisation cathodique ou sputtering (avec ses variétés : d.c, r.f, magnétron, ou à faisceau d'ions (réactives ou non)), le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), Sol gel, et plus récemment, le PLD (Pulsed Laser Deposition). Nous allons revoir ces techniques en plus de détails, dans le deuxième chapitre.

L'oxyde d'étain est le premier oxyde transparent et conducteur à être commercialisé de manière significative. Il est généralement obtenu en pulvérisant une solution aqueuse du chlorure d'étain sur une surface chauffée. D'habitude les films obtenus sous les conditions optimales du dépôt, sont polycristallins et les grains conservent la structure tétragonale rutile de SnO₂ massif.

Le dioxyde d'étain est un matériau à large bande interdite avec un seuil d'absorption dans l'ultraviolet (UV). ce qui fait sa transparence dans le visible et le proche infrarouge (IR). Sous sa forme stœchiométrique, SnO₂ est un isolant parfait ; mais en réalité, les films obtenus de ce matériau possèdent une très bonne conductivité électrique à la température ambiante, à cause des défauts de structure, principalement les lacunes d'oxygène qui agissent comme donneurs au sein du matériau.

Le dioxyde d'étain présente une extrême stabilité chimique sous différents environnements. Il n'est pas affecté par des acides et bases usuels, à température ambiante. De dureté très élevée, il adhère fortement à différents substrats. Son adhésion au verre et à la porcelaine est de l'ordre de 200 kgf.cm^{-2} , d'où la possibilité de l'attachement des films aux substrats par des liaisons chimiques⁶; ainsi que l'impossibilité de le décaper mécaniquement.

SnO_2 est un semiconducteur dégénéré de type N avec une concentration de porteurs de 10^{19} à 10^{20} cm^{-3} et des mobilités de 5 à $30 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$: il en résulte des résistivités de l'ordre $10^{-4} \Omega\text{cm}$. Il possède un gap optique direct de 3.87 à 4.3 eV et des masses effectives relativement faibles de 0.1 à $0.2 m_e$ (m_e : masse de l'électron au repos).

3- Propriétés des films de SnO_2 :

Les films d'oxyde d'étain présentent une très bonne conductivité électrique, des transmissions optiques supérieures à 80% et une forte réflectivité dans l'infrarouge. Ces propriétés sont très interreliées et dépendent des mêmes paramètres du matériau tels que la concentration des porteurs et leur mobilité, la taille des grains et leurs orientations, l'épaisseur du film, la texture de la surface et les espèces qui y sont adsorbées. Ces paramètres dépendent, de leur part, de la méthode d'élaboration des films, du dopage et du processus d'oxydation durant et après le dépôt.

Les propriétés des films dépendent fortement de l'épaisseur. L'augmentation de cette dernière entraîne un accroissement de la taille des grains et une diminution de la transmission optique. La conductivité et la réflectivité dans l'IR augmentent avec l'épaisseur. De plus, on a rapporté des changements de la direction préférentielle des films avec l'épaisseur^{3,11}, ce qui entraîne des changements de l'indice de réfraction du matériau qui est fortement anisotrope. Pour sa part, l'épaisseur dépend, essentiellement du temps de dépôt et du taux de croissance des films

La température de dépôt agit sur les propriétés des films à travers la cristallinité. Celle-ci s'améliore et la taille des grains augmente, aux hautes températures de dépôt. De même, les recuits thermiques des films agissent sur leur microstructure entraînant ainsi des changements de leurs propriétés électriques et optiques.

Le dopage des films du dioxyde d'étain augmente la conductivité au travers de l'augmentation de la concentration des porteurs et de leur mobilité. Celle-ci passe par un maximum pour une certaine concentration de dopant, puis diminue au delà¹²⁻¹⁵. Cette diminution est généralement attribuée à l'augmentation du désordre causée par les hauts taux de dopage. Y.S.Hsu *et al.*¹⁵ ont révélé, pour des films de SnO₂ dopés au phosphore, un changement de structure de la polycristallinité à l'état amorphe, pour des concentrations élevées du dopant.

La transmission optique des films peut être, aussi, améliorée par le dopage. S'il est dopé au fluor, cette transmission est améliorée indépendamment de la concentration du dopant^{6,13}; s'il est à l'antimoine, elle présente un maximum pour une certaine concentration du dopant^{6,12,16}.

Le dopage agit aussi à travers l'augmentation de la concentration des porteurs sur le seuil d'absorption fondamentale en le déplaçant de ΔE vers les grandes valeurs d'énergie : c'est l'effet Moss-Burstein. Cette variation est donnée, pour le cas des bandes paraboliques, par¹⁷ :

$$\Delta E = E_F - E_c = \frac{h^2}{8m_{vc}^*} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{2/3},$$

où m_{vc}^* est la masse effective réduite. ΔE est d'autant plus grand que la concentration N des porteurs est grande.

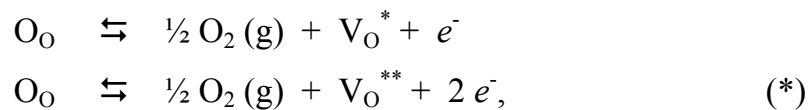
Pour SnO₂ non dopé le seuil d'absorption fondamentale est autour de 3.71 eV. Mais pour SnO₂ dopé au fluor, ce seuil qui est dépendant du niveau de dopage se voit déplacer vers la gamme étendue de 3.89 à 4.07 eV¹⁸.

B- Les propriétés électriques des films :

1- Mécanismes de conduction :

La haute conductivité des films des oxydes transparents et conducteurs est due à la grande concentration des porteurs (électrons), puisque leur mobilité est considérablement plus faible que pour le matériau massif correspondant. Cette grande concentration électronique est attribuée à l'écart à la stœchiométrie (défauts de structure) ou à un éventuel dopage. Cet écart est dû aux lacunes d'anions ou aux cations interstitiels⁶.

La conductivité des films du dioxyde d'étain est essentiellement due à la présence d'électrons libres associés aux lacunes d'oxygène. Un atome d'oxygène O_O , du réseau de SnO_2 , peut se libérer en laissant une lacune V_O , qui s'ionise en libérant un ou deux électrons, suivant l'une des réactions¹ :



où V_O^* et V_O^{**} sont des lacunes d'oxygène simplement et doublement ionisées. Ces deux niveaux donneurs ont des énergies, respectives, de 0.030-0.034 eV et 0.14-0.15 eV, au dessous du bas de la bande de conduction¹⁰.

Quand on dope le dioxyde d'étain à l'antimoine, le cation Sb^{5+} remplace Sn^{4+} dans le réseau, et propose ainsi un électron supplémentaire à la conduction. Dans le cas du dopage au fluor ou au chlore, l'anion correspondant remplace O^{2-} et laisse ainsi un électron libre se déplacer dans le cristal. Donc, ces deux défauts substitutionnels contribuent à l'augmentation de la conductivité. Inversement, si on dope à l'indium le cation In^{3+} qui va remplacer Sn^{4+} produit un trou qui se manifeste comme piège à électrons et diminue ainsi la conductivité du film.

De façon générale, le remplacement d'un cation par une impureté de valence plus élevée augmente la concentration des porteurs, et par conséquent la conductivité. Si la valence est plus faible, l'impureté crée un trou qui agit comme

piège d'électrons, diminuant ainsi la conductivité⁵. Les mêmes effets sont observés quand on substitue l'anion par des impuretés de valence plus faible et plus forte, respectivement.

2- Modèles de conduction dans les films :

Les propriétés électriques des semiconducteurs et des films minces peuvent être associées à leur nature physique incluant leur cristallinité, niveau de dopage, les caractéristiques des défauts, l'uniformité et la stœchiométrie. Les contributions et limitations de chacune de ces caractéristiques au flux des porteurs déterminent le mécanisme de transport associé.

Dans un cristal parfait les porteurs de charge se propagent librement et indéfiniment dans le champ cristallin périodique. Mais dans un cristal réel, les défauts existants perturbent et affectent le transport des charges. La mobilité des porteurs est alors déterminée par la diffusion des porteurs sur des centres comme les impuretés (neutres ou ionisées), les dislocations, les vibrations thermiques du réseau, etc.

Les films minces, utilisés pour différents besoins et obtenus par différentes méthodes, sont d'habitude de nature polycristalline. Le transport des porteurs de charge, dans un matériau, est altéré par les défauts de structure présents, et les défauts les plus intéressants et les plus dominants dans ce type de matériaux sont les joints de grains.

i- Modèle géométrique :

Parmi les premières approches analytiques évaluant la conductivité dans les semiconducteurs polycristallins est le modèle géométrique de Volger¹⁹. Cette approche considère un milieu inhomogène constitué de domaines homogènes de forme cubique (grains) de faible résistivité séparé par un autre milieu de grande résistivité (inter-grains) où il n'existe aucune zone de charge d'espace (fig. 4). En admettant que la largeur du joint de grains, l_2 , est négligeable devant la taille du

grain, l_1 ($l_2 \ll l_1$), la résistivité et la constante de Hall effectives peuvent être écrites comme³:

$$\rho^* = \rho_1 + \frac{l_2}{l_1} \rho_2$$

$$R_H^* = R_{H1} + 2 \frac{\rho_1}{\rho_2} \frac{l_2}{l_1} R_{H2} ,$$

où $\rho_{1,2}$ et $R_{H1,H2}$ sont les résistivités et les constantes de Hall, respectivement, des grains et des joints de grains.

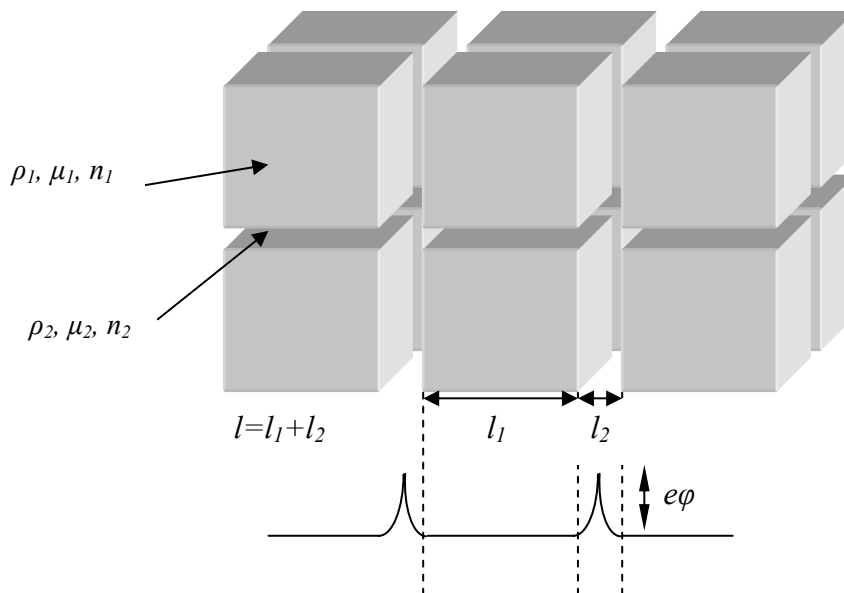


Fig. 4. Modèle géométrique de Volger.

ii- modèles de la barrière de potentiel aux joints de grains :

Un des modèles les plus cités pour décrire le transport de charge dans les films polycristallins est le modèle de Petritz²⁰. En essayant d'établir une théorie de photoconductivité dans les semiconducteurs composés polycristallins, R.L.Petritz²⁰ a proposé un modèle de conduction basé sur l'émission thermoionique au travers des joints de grains.

La densité de courant est donnée, en fonction de la chute de potentiel V_b , au travers du joint de grain par :

$$j = n_l e v_{th} \exp\left(-\frac{e\varphi_b}{kT}\right) \left[e^{eV_b/kT} - 1 \right],$$

où n_l est la concentration des porteurs dans les grains, φ_b est la barrière de potentiel aux joints de grains et v_{th} est la vitesse thermique des porteurs.

V étant la d.d.p totale appliquée sur le film et considérant N_l cristallites en série, V_b peut être écrite comme :

$$V_b = \frac{V}{N_l} = \frac{V}{n_c L} = \frac{Vl}{L} = \mathbf{E} l,$$

où n_c est le nombre de barrière par unité de longueur, L la longueur du film et l la taille moyenne des grains.

Pour un nombre grand N_l de barrière, V_b est petit devant kT/e . Ainsi, on a :

$$j = n_l e v_{th} \left(\frac{eV_b}{kT} \right) \exp\left(-\frac{e\varphi_b}{kT}\right) = o \mathbf{E},$$

ce qui nous donne l'expression de la conductivité suivante :

$$\sigma = \frac{n_l e^2 v_{th} l}{kT} \exp\left(-\frac{e\varphi_b}{kT}\right),$$

qui peut être écrite comme :

$$o = e n_l \mu_0 \exp\left(-\frac{e\varphi_b}{kT}\right),$$

avec :

$$\mu_0 = \frac{e v_{th} l}{kT}.$$

Cette expression de la conductivité peut être vue comme²⁰:

► le produit d'une mobilité μ_0 et d'une concentration des porteurs réduite et activée thermiquement donnée par :

$$n^* = n_1 \exp\left(-\frac{e\varphi_b}{kT}\right),$$

ce qui est expliqué par le fait que seuls les électrons ayant une énergie supérieure à $e\varphi_b$ participent à la conduction avec la mobilité μ_0 . C'est le cas où le libre parcours moyen des porteurs λ est supérieur à la taille des grains l .

► ou le produit d'une mobilité effective μ^* activée thermiquement et une concentration de porteurs constante, n_1 , du volume du grain. Ceci est valable pour le cas où λ est inférieur à l . La mobilité effective μ^* est donnée par la relation (dite de Petritz) suivante :

$$\mu^* = \mu_0 \exp\left(-\frac{e\varphi_b}{kT}\right),$$

c.à.d que tous les électrons présents dans le cristallite prennent part au processus de conduction mais avec une mobilité réduite.

iii- Influence des états de surface des grains :

Les états de l'interface entre les grains peuvent être intrinsèques ou extrinsèques (comme les états dus à l'adsorption des gaz comme l'oxygène). Dans les deux cas, leur densité peut être influencée par les modalités d'obtention des films et en les exposant à des milieux appropriés. La densité surfacique des états de surface N_t représente la densité globale (maximum) de charges susceptibles d'être piégées sur les niveaux pièges d'énergie E_t .

Ces états piègent les porteurs de charge libres du volume du grain, qui laissent, derrière eux, une zone chargée dépourvue en porteurs libres. Cette zone de charge d'espace donne naissance à la courbure des bandes dans le grain et est à l'origine de la barrière de potentiel aux joints de grains (fig. 5).

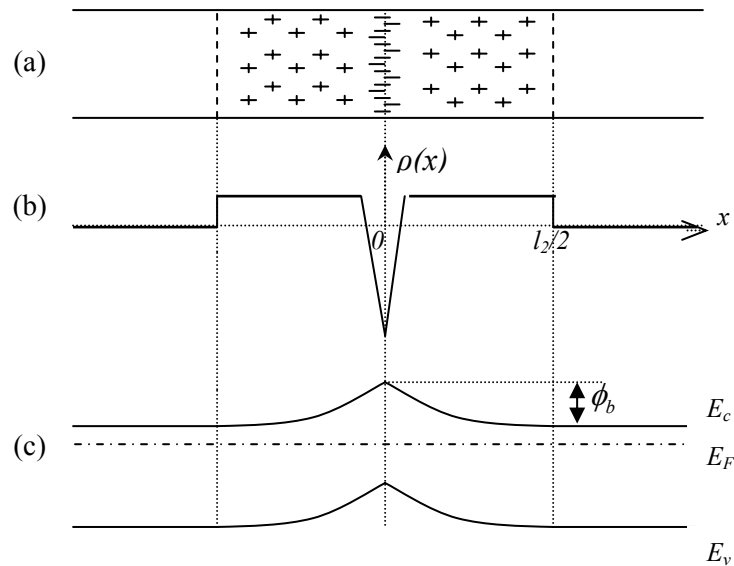


Fig. 5. (a) Structure, (b) Distribution de charges et (c) Structure des bandes d'énergie au joint de grains.

Dans le cas où N_t est assez grand (ou N , niveau de dopage, est assez petit), les grains deviennent presque totalement dépourvus de porteurs. Il en résulte des films très résistifs avec une grande énergie d'activation.

Sur la base des valeurs relatives de n_t et du produit Nl (n_t étant la densité de charges piégées sur les états d'interface) et de la longueur de Debye L_D comparée à la taille des grains l , on peut distinguer trois situations²¹.

• $n_t < Nl$:

Dans ce cas, la largeur de la zone de déplétion W , qui peut être obtenue à partir de $n_t = 2NW$, est relativement faible et le diagramme de bandes aura la forme illustrée à la figure 6-a. La hauteur de la barrière ϕ_b , qui en résulte, est donné par :

$$\phi_b = \frac{e^2 n_t^2}{8\epsilon N}.$$

La densité des porteurs de charge n est constante et garde sa valeur du volume du grain N . La mobilité est activée thermiquement et elle est donnée par :

$$\mu = \mu_0 \exp\left(\frac{\phi_b}{kT}\right).$$

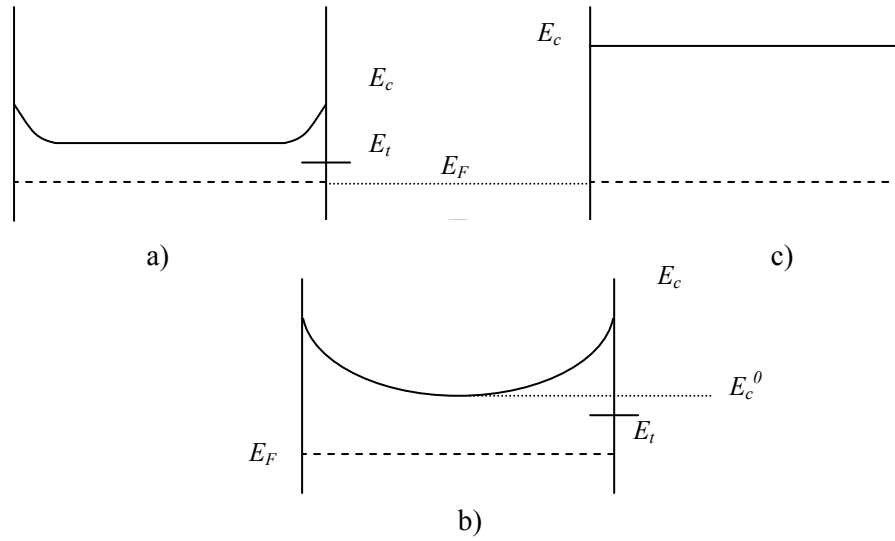


Fig. 6. Le profil de la bande de conduction au travers un grain, suivant les cas : a) $n_t < N$, b) $n_t \approx Nl$ et $L_D < l/2$ et c) $n_t \approx Nl$ et $L_D > l/2$

• $n_t \approx Nl$ et $L_D < l/2$:

Dans ce cas, la zone de déplétion s'étend d'avantage dans le volume du grain et le profil de bande aura la forme illustrée sur la figure 6-b.

La résolution unidimensionnelle de l'équation de Poisson nous donne l'expression suivante du niveau d'énergie E_c du bas de la bande de conduction suivante :

$$E_c(x) = E_c^0 + \alpha x^2,$$

avec : $\alpha = e^2 N / 2\epsilon$. La concentration des porteurs le long du grain est donnée par :

$$n(x) = N_c \exp\left(-\frac{E_c(x) - E_F}{kT}\right) = n(0) \exp(-\alpha x^2 / kT).$$

La valeur appropriée de la mesure de n , par effet Hall, est supposée être égale à la valeur moyenne de $n(x)$ donnée par ⁵⁹:

$$\bar{n} = \sqrt{2\pi} L_D \frac{N_c N}{N_t - Nl} \exp(-(x_t - x_b)),$$

avec $x_t = (E_c - E_t)/kT$ et $x_b = \phi_b/kT$.

La mobilité des porteurs est limitée par la barrière $\phi_b = e^2 l N^2 / 8\epsilon$. Elle garde la même expression qu'au cas précédent, et on a la proportionnalité suivante

$$\sigma \propto \bar{n} \mu \propto \exp(-x_t).$$

L'énergie d'activation de la conductivité est déterminée donc, par le niveau d'énergie des pièges E_t .

• $n_t \approx Nl$ et $L_D > l/2$:

La bande de conduction est essentiellement plate dans le grain (fig.6-c), et par conséquent sur tout le film. Il y'a plus de barrière pour le flux de courant et la mobilité n'est plus activée thermiquement. La concentration des porteurs, calculée à partir de la condition de neutralité de charge, est donnée par :

$$n = \frac{N_c Nl}{N_t} \exp(-x_t).$$

Donc, n est activé thermiquement d'une énergie d'activation égale à la profondeur des niveaux pièges. C'est la même énergie d'activation pour la conductivité, puisque la mobilité n'est pas activée et garde la valeur constante μ_0 .

iv- effet de la surface :

La mobilité des porteurs est réduite par la diffusion par la surface, et cet effet est plus important quand le libre parcours moyen λ est comparable à l'épaisseur du film d .

En supposant que la réflexion par la surface se fait par diffusion et dans l'approximation des bandes plates, le temps de relaxation total τ , pour un semiconducteur, est donné par :

$$\tau^{-1} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_s},$$

où τ_s est le temps de relaxation en direction de la surface. τ_b est le temps de relaxation moyen des porteurs dans le film.

Sachant que $\tau_s = (d/2\lambda)\tau_b$, la mobilité peut être exprimée, en fonction de la mobilité du film μ_b , comme :

$$\mu = \frac{\mu_b}{1 + 2\lambda/d},$$

le libre parcours moyen λ est relié à μ_b par : $\lambda = (m^* kT / 2\pi e^2)^{-1/2} \mu_b$.

Cette approche, malgré sa simplicité, donne des résultats très proches de ceux obtenus par la résolution de l'équation de Boltzmann²¹.

3- Conductance surfacique :

A cause de leurs propriétés de surface, les films minces de SnO₂ sont bien sollicités pour la réalisation de senseurs de gaz à semiconducteur (SGS).

Les interactions entre les espèces chimiques présentes dans la phase gazeuse (molécules de gaz réducteurs, oxygène de l'air, vapeur d'eau...) et la surface de SnO₂ modifient fortement la conductance surfacique du film.

La présence d'oxygène dans la phase gazeuse modifie la concentration des lacunes d'oxygène, à la surface du film. Sous forte pression partielle d'oxygène, l'équilibre (*) (voir § B-1) se voit déplacer vers la gauche, la concentration en lacunes d'oxygène, et par conséquent la conductance surfacique diminuent.

L'interruption de l'ordre cristallin à la surface du matériau génère des modifications de la structure de bande locale dues à la présence d'états d'énergie surfaciques, donneurs ou accepteurs, dans la bande interdite. Le nombre et la densité de ces états de surface sont fortement influencés par la présence, à la surface du film, des espèces gazeuses adsorbées.

L'adsorption d'une espèce oxydante crée un état accepteur dans la bande interdite et peut capturer des électrons du volume du matériau. Elle contribue ainsi à la création à la surface du matériau, d'une zone dépourvue de porteurs libres. C'est le cas de l'oxygène gazeux O_2 qui, une fois adsorbé par la surface de l'oxyde d'étain, peut se décomposer selon la température en O^- , O^{2-} ou O_2^- , en captant des électrons du matériau. Ceci est traduit par un élargissement de la zone de déplétion et une diminution de la conductance surfacique. Inversement, l'interaction d'une espèce réductrice avec des sites acides comme O^- , O^{2-} va libérer des électrons pour le compte du matériau (fig. 7) et augmenter, ainsi, sa conductance.

SnO_2 est un semiconducteur de type N, il présente à sa surface une charge négative de densité surfacique Q due à l'ionisation des espèces adsorbées (ionosorption) comme O_2^- , OH^- , CO^- , etc. Donc, dans le volume du matériau, au voisinage de la surface, il se crée une zone de charge d'espace, chargée positivement, dépourvue en porteurs libres. Ceci est traduit par la courbure des bandes et l'apparition d'une barrière de potentiel près de la surface (fig. 8).

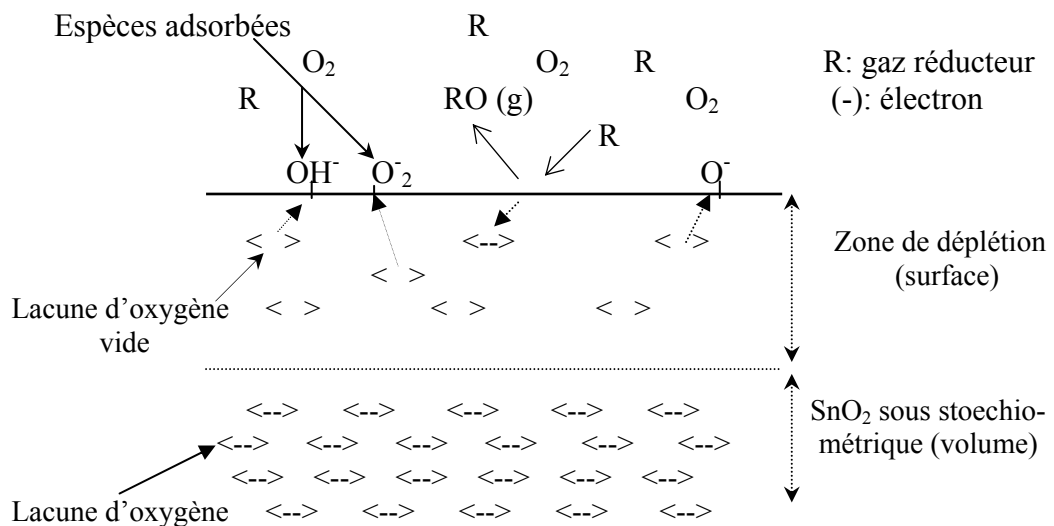


Fig. 7. Phénomène d'adsorption et de désorption des espèces gazeuses. à la surface de SnO_2 ¹⁹.

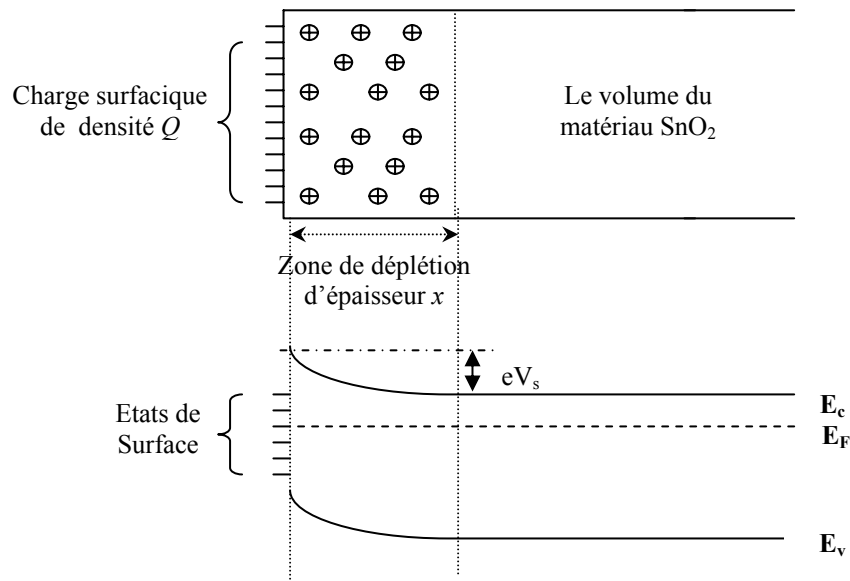


Fig. 8. Zone de déplétion et courbure de bandes à la surface de SnO₂¹⁹.

Un ordre de grandeur de l'épaisseur de cette zone peut être déduit en écrivant l'équation de neutralité électrique²² :

$$Q = x N_d \quad \Rightarrow \quad x = Q/N_d,$$

où N_d est la concentration des défauts donneurs dans le matériau.

Dépendant des valeurs relatives de Q et de N_d , la zone de charge d'espace, d'épaisseur x , s'étend plus ou moins profondément dans le matériau. Ainsi, il apparaît deux régions distinctes dans le matériau. La première constitue la zone de charge d'espace qui est peu conductrice. La deuxième zone constitue le reste du film conducteur. On peut représenter le profil de la conductivité σ en fonction de l'épaisseur d du film pour les deux cas où d est petite ou grande (fig. 9).

Toute mesure de la conductivité est en fait une valeur moyenne de la conductivité du film mince. Celle-ci doit donc dépendre de l'épaisseur du film. Ceci explique la dépendance en épaisseur de la conductivité des films minces comme l'oxyde d'étain.

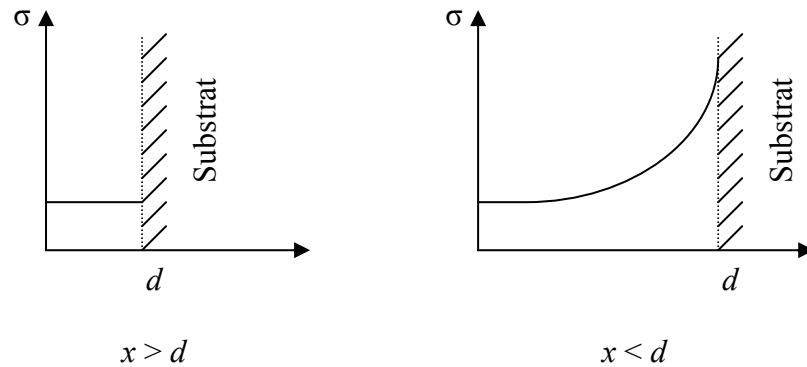


Fig. 9. Profil de la conductivité dans un film mince en fonction de son épaisseur²⁰.

C- Applications :

Grâce à de leurs propriétés intéressantes, les films de SnO_2 sont très utilisés dans plusieurs applications dans la vie courante.

Les propriétés combinées de la haute transparence optique et de la bonne conductivité ont ouvert le champ d'application, pour ces films comme électrodes transparentes dans les panneaux d'affichage à cristaux liquides, les cellules solaires et les diodes électroluminescentes (LED). De plus, la haute réflectivité des films dans l'infrarouge leur permet d'être utilisés comme réflecteurs de chaleur, soit pour conserver celle-ci à l'intérieur d'un espace fermé comme les fours et les lampes incandescentes, soit pour empêcher la chaleur, venue de l'extérieur, de pénétrer comme c'est le cas pour les immeubles. Les indices de réfraction situés entre 1.8 et 2.0 permettent aux films d'être utilisés comme revêtement antireflet, notamment, sur Si, Ge et GaAs²³.

La grande dureté de SnO_2 et la forte adhésion de ses films aux différents substrats, lui ont permis d'être utilisé comme revêtement protecteur et résistant à l'usure. Les films de SnO_2 sont utilisés, aussi, comme élément de chauffage sur les fenêtres des véhicules et des avions, ou comme revêtement antistatique pour les appareils de mesure électriques. Ils peuvent aussi être déposés sur du verre pour des

fenêtres de décoration en architecture. Dans ce qui suit, on expose deux autres applications intéressantes des films de SnO_2 : les capteurs de gaz et les cellules solaires.

a- Capteurs de gaz :

Les films de SnO_2 sont très utilisés pour la réalisation de capteurs de gaz, à cause de leurs propriétés de surface spécifiques. La surface de SnO_2 interagit fortement avec le milieu extérieur. Elle présente une forte habilité pour l'adsorption des gaz. Le principe de fonctionnement des senseurs de gaz à semiconducteur (SGS) repose sur la variation de la conductance surfacique σ due aux espèces chimiosorbées à la surface du film (voir § I-B-3).

Généralement, les SGS fonctionnent aux hautes températures pour garantir la réversibilité des phénomènes d'adsorption (désorption des espèces quand leur concentration dans le milieu ambiant diminue). Pour SnO_2 , les températures opérationnelles sont entre 200 et 600°C²².

La sélectivité des capteurs aux gaz se détermine en exploitant la courbe $\sigma = f(T)$, qui présente généralement des pics, d'intensité et de position dans la température, spécifiques à chaque gaz.

Différents gaz, tels que H_2S , SO_2 , CO , H_2 et éthanol, peuvent être détectés par ce type de capteur. La sensibilité et la sélectivité des capteurs sont fortement influencées par la microstructure des films. Cette sensibilité des films aux gaz peut être améliorée en ajoutant quelques métaux précieux (Au, Pt, Pb) à propriétés catalytiques^{10,22,24}.

b- Cellules solaires :

Plusieurs types de cellules solaires utilisant de SnO_2 ont été développés. Dans les cellules solaires à hétérojonctions consistant à assembler deux semiconducteurs à large et à faible bande de gap E_g , SnO_2 a été largement utilisé en jonction avec, essentiellement, le silicium de type N. Ce type d'hétérojonction est

fortement contrôlé par la présence et l'épaisseur de la couche d'isolant (SiO_2) entre les Semiconducteurs. De telles structures ont été largement réalisées et étudiés, au sein de notre laboratoire^{25,26}.

Cachet *et al.*²⁷ ont réalisé des structures $\text{Si}(n)/\text{SnO}_2$ à partir du silicium poreux d'une densité de pores de 10^7 cm^{-2} . L'utilisation du silicium poreux permet de diminuer la réflexion de la cellule et augmenter la surface de la jonction active, et par conséquent, le rendement de la cellule. Des rendements de l'ordre de 10% ont pu être atteints.

SnO_2 est, aussi, utilisé comme électrode transparente dans les cellules solaires à hétérojonction à base de silicium amorphe hydrogéné ou comme revêtement antireflet dans les cellules à base de silicium⁶.

Chapitre II

Elaboration et caractérisation des films

Ce deuxième chapitre est consacré à l'élaboration des films de SnO₂ et leur caractérisation. Nous commençons par un rappel des différentes méthodes de dépôt de couches minces. Nous exposons en plus de détails la technique CVD, utilisée dans ce travail. En suite, nous présentons la procédure expérimentale suivie pour le dépôt et le recuit de nos films. Et on finit par un exposé des principales méthodes de caractérisation utilisées dans ce travail.

A- Méthodes d'élaboration :

1- Principales méthodes de dépôt :

Puisque les propriétés physiques des films dépendent fortement de leurs microstructure, de la stœchiométrie, de la nature des impuretés présentes dans le film ainsi que du type et de la température du substrat (*e.g* le dépôt sur des polymères ne doit pas se faire à hautes températures), le choix de la méthode de dépôt est très important.

Il y'a une grande variété de méthodes de dépôt en couches minces des oxydes transparents et conducteurs. Nous présentons dans ce qui suit les principales techniques utilisées pour le dépôt de SnO₂.

i- Pulvérisation ou Spray :

Cette technique consiste à pulvériser une solution, d'habitude aqueuse ou alcoolique, contenant des sels (solubles) d'atomes constituant le matériau à déposer sur des substrats chauffés à des températures s'élevant jusqu'à 800°C. Plusieurs travaux ont utilisé un préchauffage des gouttelettes pulvérisées pour diminuer le choc thermique subi par les substrats²⁹. Pour améliorer l'homogénéité des films, une technique consistant à mettre en rotation l'un ou l'autre du substrat ou de l'atomiseur a été utilisée.

Les solutions alcooliques sont préférées à cause de leurs faibles tensions superficielles et viscosités qui facilitent la formation de fines gouttelettes, alors que

leurs basses températures d'ébullition permettent leurs évacuations efficaces, de la chambre de dépôt, à la phase vapeur³⁰.

La technique Spray est largement utilisée^{12-13,16,27-38} pour le dépôt des films de SnO₂. La qualité des films obtenus par cette méthode est sensible à :

- La température et la nature du substrat.
- La composition de la solution à pulvériser et son débit.
- la distance source-substrat et le temps de dépôt.
- Le volume des gouttelettes et leur distribution qui affecte l'uniformité de la surface et la transmission des films⁶.

Elangovan *et al.*¹⁶ ont obtenu des résistance carrée de 2.17 Ω/□ pour les films de SnO₂:Sb qui, d'après eux, sont des valeurs jamais encore atteintes pour des films élaborés par spray.

Cette technique a été utilisée dans notre laboratoire pour déposer, essentiellement, SnO₂ et ZnO. Guibadj²⁹ a élaboré par spray des films minces très conducteurs, de résistivités 2.5×10^{-2} et 8×10^{-4} Ω.cm, respectivement, pour SnO₂ non dopés et dopés au fluor, à une concentration de 12.45 %.

ii- La pulvérisation cathodique (Sputtering) :

La méthode Sputtering consiste en l'éjection d'atomes d'une cible du matériau à déposer par les ions accélérés d'un gaz ionisé; et puis au transfert des atomes éjectés vers la surface que l'on désire recouvrir. Le processus se déroule sous vide.

On peut trouver plusieurs variantes de cette méthode : la pulvérisation cathodique à courant continu DC, à hautes fréquences rf, magnétron ou à faisceau d'ions réactives ou non.

Bien que cette méthode ne nécessite pas des températures de substrat élevées, des recuits à des températures s'élevant jusqu'à 700°C⁷ sont indispensables

pour l'amélioration de la qualité des films obtenus. La température du substrat et la pression du gaz réactif sont les paramètres de contrôle les plus importants de cette technique.

Leja *et al.*³⁹ ont déposé par pulvérisation cathodique DC réactive des cibles métalliques d'étain dans une atmosphère d'oxygène et d'argon. Ils ont pu constater que la conductivité électrique des films de SnO₂ est affectée par l'écart à la stœchiométrie dû plutôt aux lacunes d'oxygène qu'aux atomes interstitiels d'étain.

iii- L'évaporation :

La méthode de l'évaporation sous vide consiste à produire des vapeurs du matériau désiré puis à les transporter sous vide ($10^{-5} - 10^{-6}$ torr), vers les substrats sur lesquels elles seront déposées. Les vapeurs sont obtenues en chauffant le matériau à déposer de différentes manières (effet joule, couplage d'un générateur à hautes fréquences, faisceau laser, bombardement électronique ou par arc électrique).

Dans la technique de l'évaporation réactive, les vapeurs métalliques sont produites en présence d'une pression partielle du gaz réactif pour former un composé en phase gazeuse ou sur le substrat à recouvrir. Les réactions peuvent être activées par ionisation du mélange gazeux en phase vapeur, c'est la technique ARE (Evaporation Réactive Activée).

Les paramètres de contrôle de cette méthode sont : le taux d'évaporation, la température du substrat, la distance source-substrat et la pression partielle du gaz réactif.

P.Breuil²² a étudié des senseurs de gaz basés sur la variation de la conductivité électrique de couches minces de SnO₂ déposées par évaporation réactive de l'étain métallique dans une atmosphère d'oxygène ou d'air. La texture des films obtenus passe de compacte, pour des pressions partielles d'oxygène

inférieures à quelques Pa (Pascal), à colonnaire jusqu'à 100 Pa, puis à une texture spongieuse au delà.

iv-Le dépôt par laser pulsé (PLD):

La croissance des films par la technique PLD (Pulsed Laser Deposition) nécessite l'évaporation d'une cible solide du matériau à déposer dans une chambre, où règne un ultravide, par le moyen de courtes impulsions d'un laser à haute énergie. Dans un processus PLD typique, le faisceau des impulsions laser évapore la surface de la cible céramique, puis la vapeur produite se dépose sur le substrat désiré. Des films de haute qualité de plusieurs matériaux, sous différentes pressions d'une large variété de gaz, peuvent être obtenus par cette technique.

Les premières installations technologiques de dépôt par laser ont vu le jour, au début des années 80, et depuis des oxydes, des nitrures, des multicouches métalliques et des supraconducteurs à haute T_c ont été préparé par PLD. Cette technique est devenue très compétitive, ces dernières années, à cause du développement rapide de la technologie laser.

Cette technique a été utilisée pour l'élaboration des films de l'oxyde d'étain^{24,40}, pour différents besoins. Dolbec *et al.*⁴⁰ ont élaboré et étudié les propriétés des films de SnO₂, obtenus par PLD. Ils ont utilisé, pour évaporer une source pure de SnO₂, un laser excimer (longueur d'onde = 248 nm) donnant des pulsations de 12 ns à une fréquence de 30 Hz

v- La CVD :

La méthode CVD (Chemical Vapour Deposition) consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact soit avec un gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface directement, de façon à provoquer une réaction chimique donnant au moins un produit solide.

Les matériaux utilisés comme source de vapeur dans le procédés CVD doivent remplir les conditions de volatilité, stabilité thermique à des températures

suffisamment élevées pour produire les pressions de vapeur adéquates, et l'instabilité thermique à des températures plus élevées dans lesquelles le processus CVD prend lieu.

Cette méthode permet de déposer des éléments purs, des composés, des solutions solides et des matériaux composites, sur différents substrats chauffés à des températures pouvant atteindre 1500°C⁷. Dans la méthode CVD conventionnelle, l'activation des réactions chimiques se fait thermiquement. Dans d'autres variantes de cette technique d'élaboration, l'activation peut être faite par des photons (Photo-CVD)⁴¹⁻⁴² ou par décharge électrique (Plasma Enhanced : PECVD)^{43,59}. D'autres variantes de cette technique ont été utilisées telles que la CVD à pression atmosphérique (APCVD)²², à basse pression (LPCVD)¹, ou encore la MOCVD^{15,44}.

La CVD est souvent utilisée pour le dépôt de SnO₂^{1-4,10,15,18-19,22-23,26,41-59}. Les paramètres de contrôle de cette technique sont la température du substrat, le flux des réactifs, le temps de dépôt, les pressions totale et partielles des réactifs et la géométrie du réacteur (ou la chambre de réaction).

Tableau 1 Tableau comparatif des propriétés des films de SnO₂ rapportées dans la littérature.

Matériau	Méthode d'élaboration	Résistivité (Ωcm)	Transmission	Épaisseur (nm)	Réf
SnO ₂	PLD	2	80 %	150	[40]
SnO ₂	DC magnétron	100-10 ³	80 %	100	[62]
SnO ₂	Sol gel	2 × 10 ⁻²	85 %	120	[60]
SnO ₂	Electroless	10 ⁻² Ωcm	80 %	800	[14]
SnO ₂ :Sb		10 ⁻³ Ωcm	86 %		
SnO ₂	Spray	2.4 × 10 ⁻² Ωcm	80 %	350	[12]
SnO ₂ :Sb		2 × 10 ⁻³ Ωcm	90 %		
SnO ₂ :F	Spray	6 × 10 ⁻⁴ Ωcm	90 %	500	[13]
SnO ₂ :F	Spray	4.2 × 10 ⁻⁴ Ωcm	66.3 %	520	[33]
SnO ₂	CVD	1.4 × 10 ⁻³ Ωcm	-	250-300	[51]
SnO ₂ :Sb	CVD	< 10 ⁻³ Ωcm	80 %	500	[44]
SnO ₂	CVD	10 ⁻³ Ωcm	80 %	1000	[56]
SnO ₂	CVD (Disposition verticale)	4 × 10 ⁻³ Ωcm	90 %	360	[58]
SnO ₂ :F		4 × 10 ⁻⁴ Ωcm	85 %		
SnO ₂ :Sb		8 × 10 ⁻⁴ Ωcm	75 %		
SnO ₂ :Mo		2 × 10 ⁻³ Ωcm	80 %		
SnO ₂ :F	Thermal-CVD	5.6 × 10 ⁻⁴ Ωcm	80 %	1000	[42]
	Photo-CVD	4.5 × 10 ⁻⁴ Ωcm	81 %	1700	

Plusieurs autres méthodes ont été utilisées pour le dépôt de l'oxyde d'étain telles que la technique ' Electroless' ¹⁴, Sol gel ⁶⁰ ou l'IAD (Ion Assisted Deposition) ⁶¹.

Parmi toutes les techniques de dépôt exposées, le spray et la CVD sont les plus utilisées pour le dépôt de SnO₂. Ce choix est guidé d'une part par leur faible coût et leur simplicité de mise en œuvre, et d'autre part par la bonne qualité des films élaborés par ces techniques.

On résume dans le tableau I, les propriétés des films de SnO₂ dopés et non dopés rapportées dans la littérature. De ce tableau, on peut simplement conclure à la bonne qualité des films obtenus par spray ou CVD. Ces méthodes, qui donnent un taux de croissance élevé, ont l'avantage de produire en masse des films minces sur de larges surfaces. Elles offrent aussi la possibilité d'ajouter, facilement, différents dopants et de recouvrir des substrats de formes complexes. Les méthodes de l'évaporation, du Sputtering et de la PLD ont l'avantage de réaliser des dépôts aux basses températures. Mais leur coût très cher a limité leur utilisation. De plus, ces techniques ne peuvent produire des films que sur des surfaces limitées. Ces méthodes, opérant sous vide, donnent des films de très grande pureté.

2- Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

i- Description du processus réactionnel CVD¹ :

Le dépôt chimique en phase vapeur est une technique complexe qui fait appel à des notions d'hydrodynamique des fluides, de la thermodynamique, de la cinétique, d'adsorption et d'une manière générale à la chimie.

Le processus CVD, qui se déroule au voisinage des conditions de l'équilibre thermodynamique, peut être décrit par la succession des étapes élémentaires suivantes :

- ◆ diffusion des espèces réactantes de la phase gazeuse à la surface du substrat à travers la couche limite de diffusion.

- ◆ adsorption des espèces réactantes à la surface du substrat.
- ◆ Phénomènes de surface : diffusion, réaction chimique, germination, incorporation dans le réseau et croissance.
- ◆ désorption des produits de la réaction et leur diffusion à la phase gazeuse.

Ces étapes sont illustrées et résumées sur la figure 10.

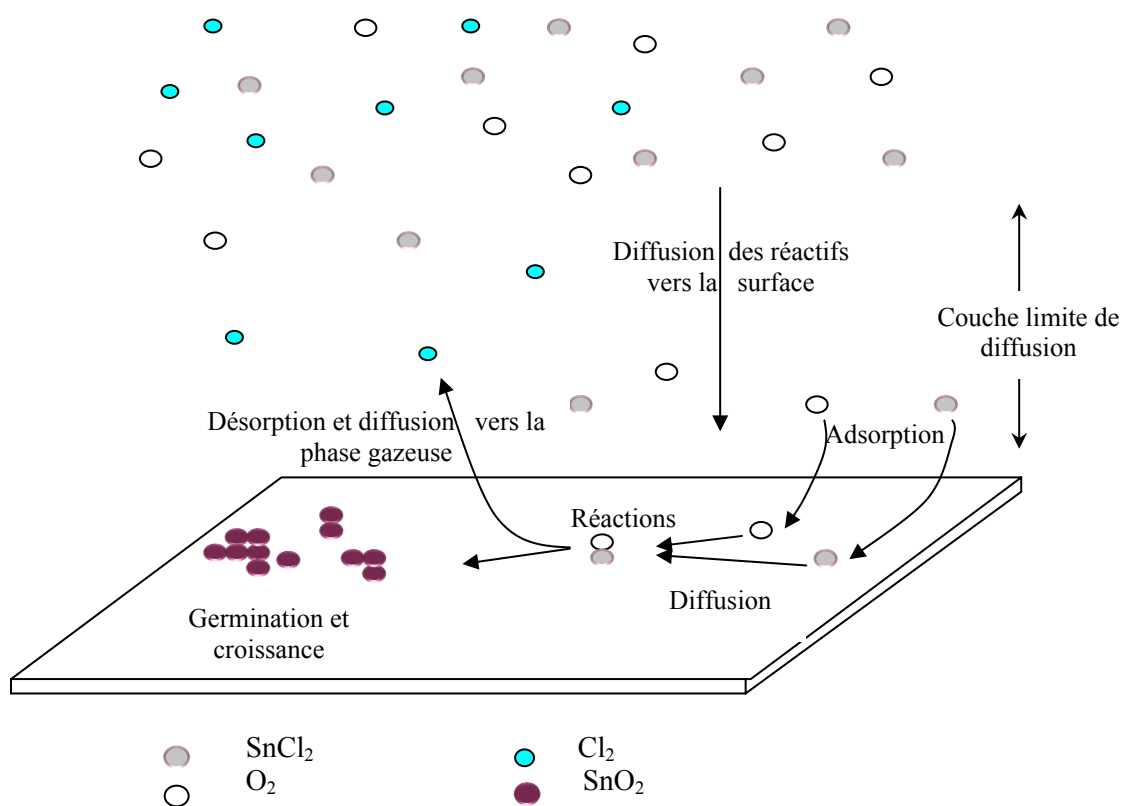


Fig. 10. Schéma descriptif du processus réactionnel de la CVD.

Ce processus étant décomposé en une série d'étapes successives, la vitesse globale de la réaction est emportée par la vitesse de l'étape la plus lente. On distingue ainsi deux modes de croissance en CVD, selon que l'étape limitante concerne l'apport de la matière de la phase gazeuse vers la surface (régime diffusionnel), ou les réactions en surface (régime réactionnel ou cinétique).

Expérimentalement, le régime de réaction est obtenu en traçant le logarithme de la vitesse de croissance des films en fonction de l'inverse de la température¹⁹. D'une manière générale, les phénomènes en phase vapeur sont régis par la pression et les phénomènes en surface par la température. Selon ces deux paramètres, il existe une compétition entre les deux régimes de croissance (fig. 11).

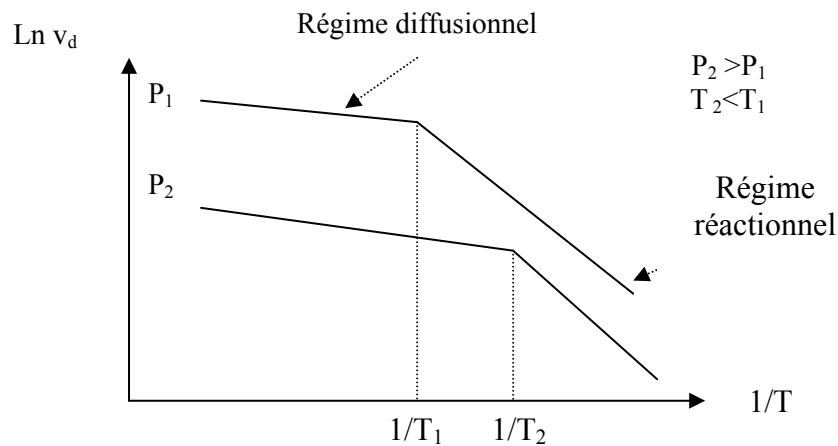


Fig. 11. Régimes de croissance en CVD.

ii- Les films minces de SnO_2 obtenus par CVD :

La méthode CVD a été largement utilisée pour le dépôt des films des TCO, et notamment, du dioxyde d'étain (SnO_2). L'obtention, par CVD des films de SnO_2 se fait par la vaporisation d'un composé d'étain volatil convenable, puis par son oxydation, par O_2 , H_2O ou même par O_3 ⁴² ou l'eau oxygénée (H_2O_2)⁵⁶, sur les substrats choisis.

La méthode CVD, une fois maîtrisée, peut donner des films de dioxyde d'étain de bonne qualité et de propriétés reproductibles. Cette technique a été utilisée dans un processus continu pour l'élaboration des revêtements uniformes et homogènes sur de grandes surfaces à grand taux de croissance⁴⁵.

Cette méthode a été largement utilisée, au sein de notre laboratoire, pour l'élaboration du dioxyde d'étain sur différents types de substrats^{2-4,25-26,47}.

iii- Les sources du matériau :

SnO_2 est obtenu par CVD, d'habitude, par l'oxydation ou l'hydrolyse d'un chlorure d'étain SnCl_4 ou SnCl_2 (hydratés ou non). Cette méthode présente quelques inconvénients telle que la faible reproductibilité des propriétés des films due à la présence incontrôlable, dans le film, du chlore et même des molécules d'eau, pour l'hydrolyse. Ce qui a poussé certains chercheurs à passer par l'oxydation directe d'iodure d'étain SnI_4 pour l'obtention des films de SnO_2 ⁴⁶.

Dans une variante de la méthode CVD : MOCVD (ou Metal-Organic CVD), des précurseurs organométalliques sont utilisés comme sources de vapeur comme le tétraméthylétain $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ ^{15,47} ou le dibutyldiacétate d'étain de formule $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_2$ ¹. D'autres produits mixtes tels que $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ et $(\text{C}_4\text{H}_9)\text{SnCl}_3$ ⁴⁸ ont aussi été utilisés pour l'élaboration des films de SnO_2 .

Les films de SnO_2 obtenus à partir des précurseurs organométalliques sont de qualité meilleure que ceux obtenus à partir des chlorures, mais la grande toxicité des premiers ont permis aux seconds de garder une place privilégiée dans le choix du matériau source.

La méthode CVD permet d'incorporer différents dopants dans les films de SnO_2 . Ainsi, pour le dopage au fluor on utilise comme source de dopage l'acide fluorhydrique HF ²³ ou l'acide trifluoracétique¹⁸. Pour le dopage à l'antimoine, on utilise comme source le triméthyl d'antimoine $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$ ⁴⁴ ou le SbCl_3 ⁴. Les dopages au phosphore et à l'arsenic sont obtenus en ajoutant, respectivement, PH_3 ¹⁵ ou AsH_3 .

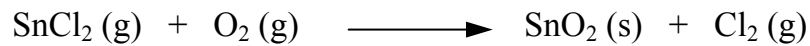
B- Procédure expérimentale :

1- Elaboration des films :

Dans le but d'étudier les propriétés des films minces du dioxyde d'étain, nous avons choisi la méthode CVD pour nos dépôts. Le choix a été guidé par son

faible coût et sa simplicité de mise en œuvre. De plus, c'est une méthode qui est utilisée, dans notre laboratoire, pour déposer des films de SnO₂.

Le dispositif expérimental utilisé (fig. 12) est très simple. Il est constitué essentiellement d'un tube en pyrex de longueur 600 mm et d'un diamètre intérieur de 25 mm et d'une extrémité réduite, pour pouvoir introduire les réactifs. Le tube est introduit dans un four cylindrique à température régulée. Une fiole, contenant du dichlorure d'étain dihydraté SnCl₂.2H₂O (de pureté 98%), est mise sur une plaque chauffante portée à plus de 250°C (température de fusion du SnCl₂.2H₂O). Un flux de gaz d'oxygène (qui sert comme gaz porteur et oxydant) arrive dans la fiole et porte la vapeur produite à l'intérieur du tube, où la réaction suivante a lieu :



Les substrats utilisés sont des lames de verre pyrex de dimensions 18 × 26 mm² environ; et pour les besoins d'étudier l'effet du recuit aux hautes températures, on a utilisé comme substrat des plaques de silicium de type P, poli monocristallin d'orientation (100) et polycristallin.

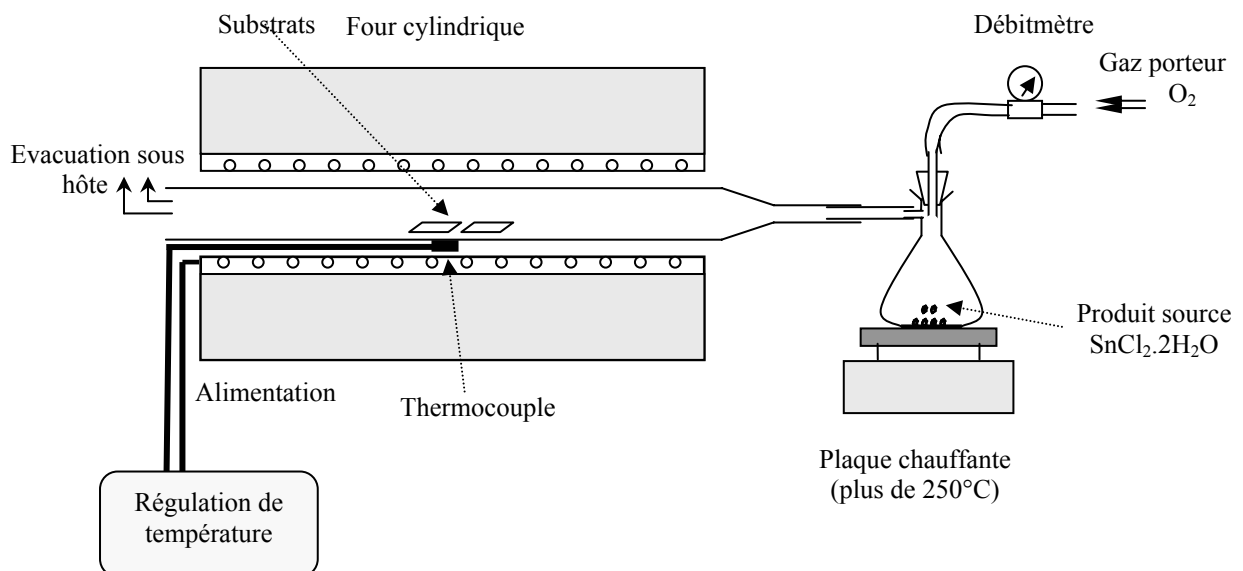


Fig. 12. Dispositif expérimental utilisé pour le dépôt des films minces par la technique CVD.

Des précautions particulières ont été prises pour la préparation de la surface des substrats. Les lames de verre sont lavées à l'eau savonneuse, puis rincées à l'eau distillée et enfin séchées à l'aide d'une centrifugeuse. Pour le nettoyage des plaques de silicium, nous avons utilisé de l'acétone chaude. Les substrats sont mis au milieu du four où la température est contrôlée par un régulateur de température.

Un dispositif similaire a été maintes fois utilisé, au sein de notre laboratoire, pour déposer des films de SnO_2 ¹⁻⁴. La différence entre notre dispositif et les précédents est la dimension réduite du tube en pyrex constituant la chambre de réaction. Il a un diamètre de 25 mm au lieu de 45 mm pour les autres dispositifs. Dans ce travail, nous essayons de mettre en évidence les différences qui peuvent avoir lieu en réduisant le diamètre du tube.

Dans le but d'étudier l'effet des paramètres de dépôt sur les propriétés des films, nous avons fait varier la température de dépôt entre 300 et 500°C, le flux de gaz porteur O_2 de 1 à 5 l/min et le temps de dépôt entre 4 et 8 minutes.

2- Le recuit des films :

Nous avons étudié l'effet du recuit, sous atmosphère ambiante, à des températures supérieures à celle du dépôt, sur les propriétés des films. Ainsi, des recuits entre 500 et 1000°C ont été effectués. Ce traitement thermique des films a été fait dans un four de type *Gerhardt* à température maximale de 1400°C relié à un régulateur de température programmable. Après nettoyage du porte-échantillon et dégagement de toutes impuretés susceptibles de contaminer nos échantillons, on introduit les films à l'intérieur du four sur une plaque de silicium du même type que le substrat, pour empêcher toutes éventuelles diffusions d'impuretés du porte-échantillon.

Bien que la durée du recuit soit d'une demi heure, les échantillons sont retirés du four jusqu'à leur refroidissement total, ce qui peut prendre plusieurs heures.

C- Méthodes de caractérisation :

La première caractérisation de nos films est optique. Elle concerne l'observation de la couleur de la couche. En effet, plusieurs auteurs^{1,22} affirment l'existence d'une correspondance entre la couleur que prend le film, en lumière blanche sous incidence normale, et son épaisseur. Dans notre cas, cette méthode nous permet d'apprécier l'uniformité en épaisseur des films. Ceux qui présentent plus d'uniformité sont caractérisés.

Les techniques de caractérisation que nous avons utilisées sont, essentiellement, la diffraction des rayons X (DRX), les mesures de la résistance carrée et l'analyse par les spectres de transmission et de réflexion optiques. Nous présentons dans cette partie le principe de chacune de ces techniques.

1- Diffraction des RX :

Le principe de la technique consiste à balayer un échantillon polycristallin par un faisceau monochromatique de RX, et à mesurer l'intensité diffractée pour différents angles, dans le plan du faisceau incident, à l'aide d'un détecteur : c'est la méthode des poudres.

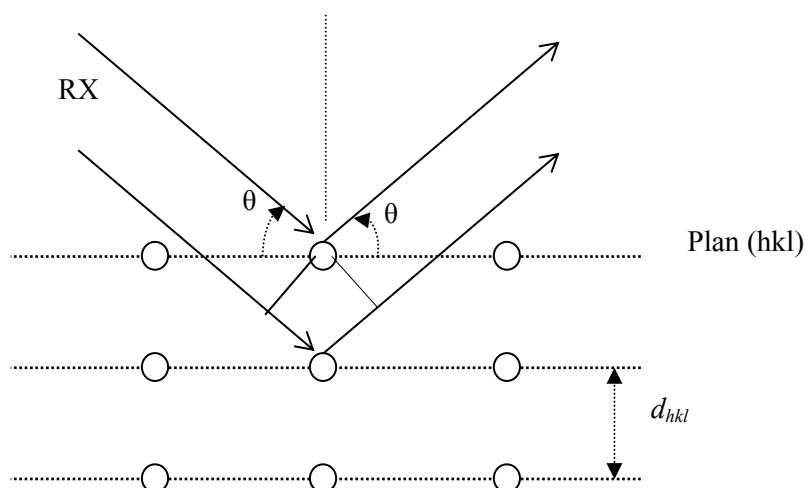


Fig. 13. Diffraction des RX sur la famille de plans (hkl).

Les ondes diffractées par deux plans réticulaires successifs de mêmes indices (hkl), peuvent s'ajouter dans certaines directions pour donner une onde intense, ou s'annuler dans d'autres directions (fig. 13).

La détermination de ces angles de diffraction se fait à l'aide de la relation géométrique (dite de Bragg) suivante :

$$2d_{hkl} \sin \theta = m\lambda ,$$

où d_{hkl} distance interréticulaire de la famille des plans d'indices (hkl).

θ angle d'incidence du faisceau avec le plan.

λ longueur d'onde du rayonnement.

m ordre de diffraction.

Donc, à partir des spectres de diffraction, et connaissant les angles θ , on peut déterminer les distances interréticulaires pour chaque plan (hkl).

Cette caractérisation a été réalisée au CDTA, en utilisant un diffractomètre de type *D8 Advance Bruker* équipé d'un tube à RX à anticathode de cuivre et un goniomètre θ - 2θ .

La diffraction des RX, au travers de l'ensemble des pics, est un bon moyen pour la détermination de la structure du matériau en question, et même de sa nature. La taille moyenne des grains peut être déterminée, à partir de la largeur à mi-hauteur de chaque pic, par la formule de Scherrer :

$$L = \frac{0.9\lambda}{\Delta \cos \theta} ,$$

où Δ est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction ; λ et θ ont les mêmes significations qu'auparavant.

Pour nos films, nous avons calculé une taille moyenne des grains, à partir des trois pics les plus intenses du spectre de DRX.

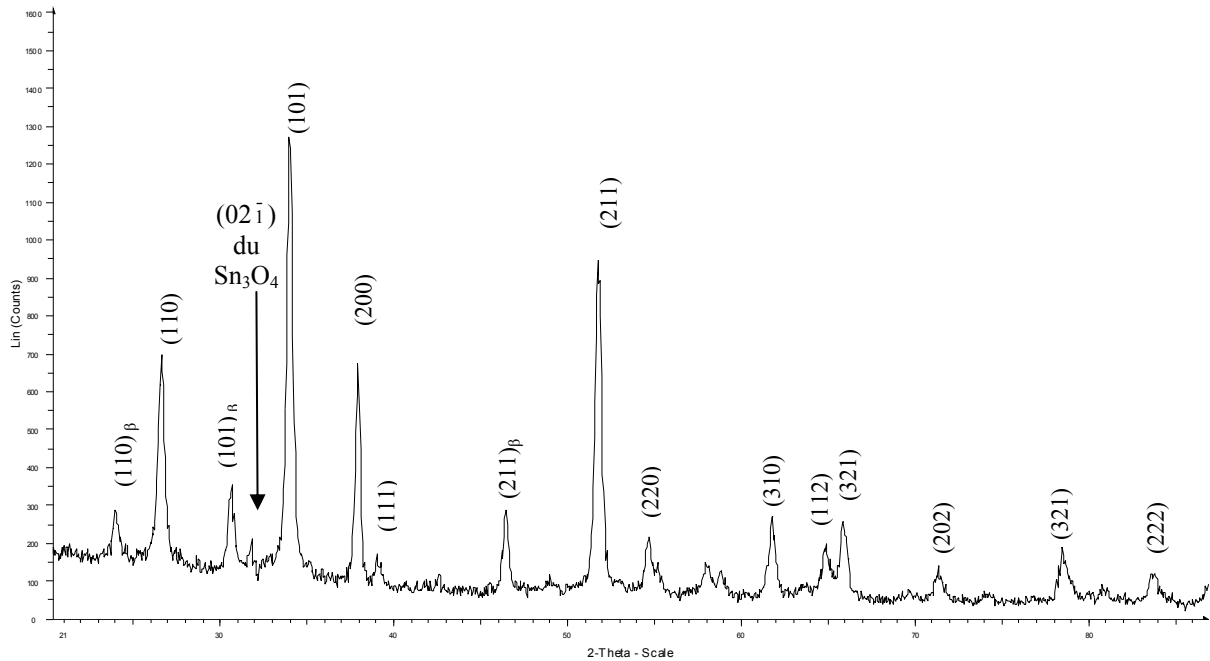


Fig. 14. Spectre de diffraction des RX pour un film de SnO_2 déposé à une température de 325°C .

Dans le cas des couches minces, les diffractogrammes sont obtenus sous incidence rasante. Ainsi, pour nos films, des angles d'incidence ne dépassant pas un degré ont été utilisés.

Sur la figure (14), on représente le spectre de DRX pour un film déposé à une température de 325°C , un flux de gaz de 2 l/min et 6 minutes de temps de dépôt. Le diffractomètre utilisé ne dispose pas de filtres, de sorte qu'on observe sur les spectres les pics des raies K_α et K_β du cuivre, de longueurs d'onde respectives 1.54060 \AA et 1.39222 \AA . Les pics sont identifiés pour chaque plan par ses indices de Miller (hkl), inscrits sur la figure, ceux de la raie K_β sont indicés β .

La multitude des pics et leurs intensités montre la nature polycristalline et la bonne cristallisation du matériau même à des températures de substrat aussi basses que 325°C .

Dans le cadre de la même étude, des images au MEB (Microscope Electronique à Balayage) ont été prises pour certains de nos échantillons.

2- Mesures électriques :

Les caractérisations électriques ont été faites essentiellement par des mesures de la résistance carrée, effectuées à l'UDTS.

La résistance carrée est concrètement la mesure de la résistance d'un carré du film (fig. 15). Elle est indépendante des dimensions du carré choisi et est donnée par :

$$R_{\square} = \frac{\rho L}{S} = \frac{\rho L}{dL} = \frac{\rho}{d},$$

Où : ρ est la résistivité du matériau.

Expérimentalement, il est nécessaire que les dimensions de ce carré soient faibles devant celles du film.

On peut alors, déterminer la résistivité du film, à partir de la mesure de la résistance carrée, par la relation :

$$\rho = R_{\square} d.$$

Dans la pratique, la résistance carrée est mesurée en appliquant quatre pointes, soit alignées soit en forme d'un carré, sur la surface du film. On fait passer ensuite un courant entre deux pointes et on collecte la différence de potentiel entre

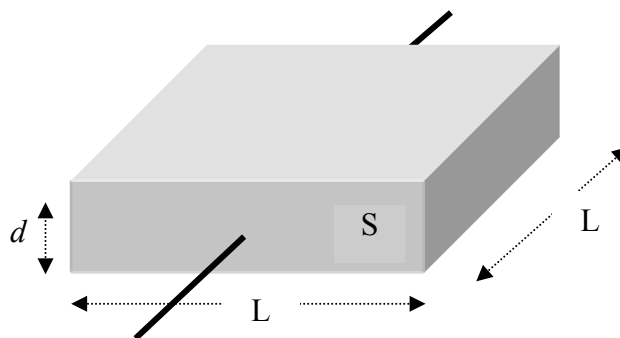


Fig. 15. Mesure de la résistance d'un carré du film.

les deux autres. La résistance carrée ainsi obtenue pour une configuration de pointes alignées, qui est celle de l'appareillage utilisé pour nos mesures, est donnée par ² :

$$R_{\square} = \frac{\rho}{d} = \frac{\pi}{Ln2} \frac{V}{I} = 4..53 \frac{V}{I}.$$

3- Mesures de réflexion et de transmission optiques :

Cette technique consiste à envoyer un rayonnement sous incidence normale sur la surface du film. Puis à l'aide d'un détecteur, on enregistre les parties transmises et réfléchies de ce rayonnement.

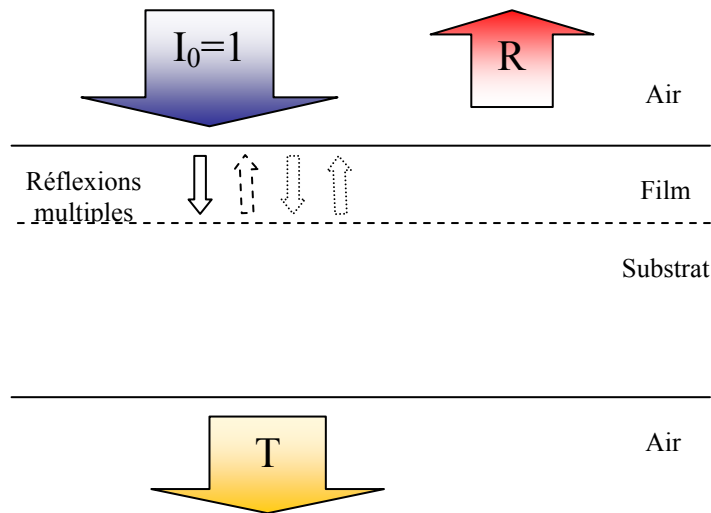


Fig.16. Réflexion et transmission sous incidence normale d'un rayonnement d'intensité unité sur la surface d'un film.

Soit un rayonnement d'intensité I_0 qui arrive perpendiculairement sur la surface du film. Une partie de cette intensité est réfléchiée et l'autre partie se trouve transmise, dans le film. Celle-ci subit une multitude de réflexion-transmission sur les deux interfaces (air-film et film-substrat), pour donner naissance enfin à une réflexion et une transmission totales d'intensités respectives RI_0 et TI_0 (fig. 16).

Le spectrophotomètre nous donne la transmission T et la réflexion R directement en pourcentage, pour des longueurs d'onde dans la gamme $[0.3 - 2.5 \mu\text{m}]$, exploitée par pas de quelques nanomètres.

Ces mesures ont été effectuées à l'UDTS, en utilisant un spectrophotomètre type Cary 500.

La figure 17 représente les spectres de transmission et de réflexion typiques d'un film de SnO_2 déposé sur un substrat non absorbant. On peut distinguer des zones de faible, moyenne et forte absorption. Cet échantillon présente une large zone de transparence et un front d'absorption fondamentale très net, dans l'UV.

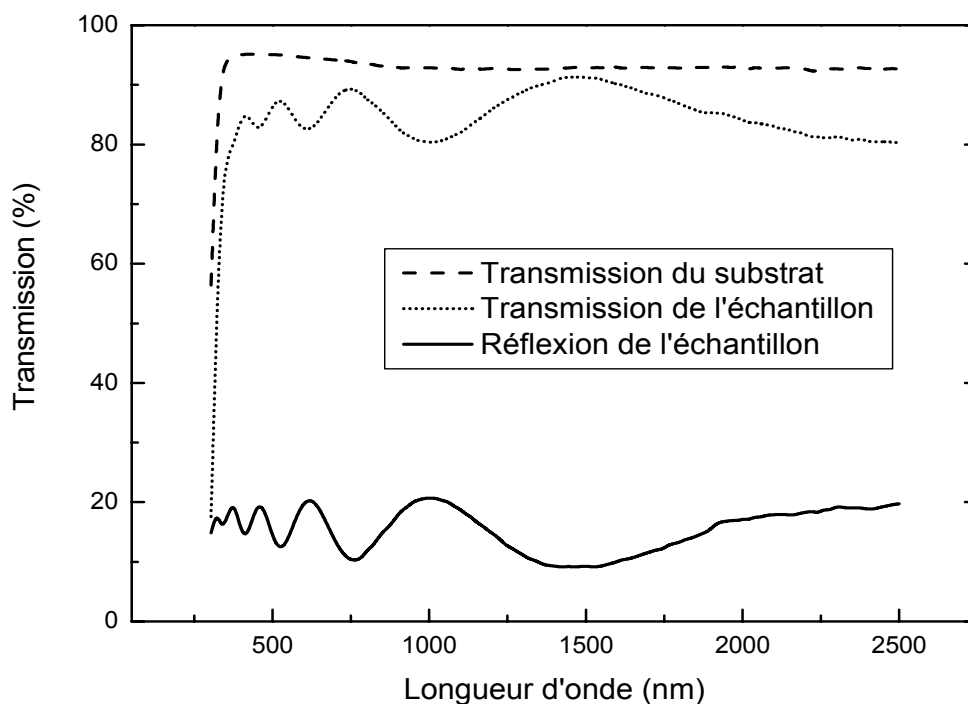


Fig. 17. Spectres de transmission et réflexion typique d'un film de SnO_2 et la transmission d'une lame de verre utilisée comme substrat.

Sur la même figure, on présente la transmission de la lame de verre utilisée comme substrat. On remarque qu'un des maximums de la transmission du film rejoint presque celle de la lame de verre. Ce qui veut dire que nos films sont très transparents et qu'ils ne présentent pratiquement pas d'absorption, dans cette zone. On remarque que les fronts d'absorption du substrat et du film sont bien

séparés. Ce qui implique que celui observé pour nos échantillons est bien dû à l'absorption du film de SnO₂.

Les spectres de transmission et de réflexion obtenus présentent des franges d'interférence dues aux multiples réflexions sur les deux interfaces du film. A partir de ces franges, en exploitant les maximums de la réflexion dans la zone de transparence, on peut déterminer l'indice de réfraction n et l'épaisseur d des films à l'aide des relations³² :

$$n(\lambda_{\max}) = \left(n_s \frac{1 + \sqrt{R_{\max}}}{1 - \sqrt{R_{\max}}} \right)^{1/2}$$

et

$$d = \frac{1}{2} \frac{\lambda_{\max}^p \cdot \lambda_{\max}^{p+1}}{\lambda_{\max}^p n(\lambda_{\max}^{p+1}) - \lambda_{\max}^{p+1} n(\lambda_{\max}^p)} ;$$

où p et $p+1$ ordres de deux maximums de réflexion successifs R_{\max} .

λ_{\max} longueur d'onde correspondantes.

n et n_s indices de réfraction du film et du substrat, respectivement.

Chapitre III

Résultats & Discussion

Dans ce chapitre, nous allons présenter les principaux résultats de caractérisations effectuées et leur discussion. Nous commençons par une étude des propriétés structurales, électriques et optiques des films de SnO₂, élaborés par CVD. Ensuite, nous exposons l'effet du recuit aux hautes températures sur les propriétés des films.

A- Etude des propriétés des films élaborés :

Nous avons élaboré des films de SnO₂ non dopés, par la méthode CVD, sous différentes conditions de dépôt. Les films obtenus présentent une large zone uniforme au milieu du substrat et changeant de couleur vers les extrémités latérales du film, dues à différentes épaisseurs^{1,22}. Ces variations d'épaisseur sont dues, probablement, aux variations de la température du substrat⁴⁶ et/ou au comportement du flux des réactifs près des parois (problèmes de circulation du flux des réactifs et apparition de phénomènes de turbulence¹). Ces effets peuvent être accentués par les dimensions réduites (faible diamètre du tube) de la chambre de réaction utilisée. La solution envisagée à ces problèmes est de procéder à basse pression, dans la variante LPCVD, pour minimiser les effets de transport de la matière en phase gazeuse¹.

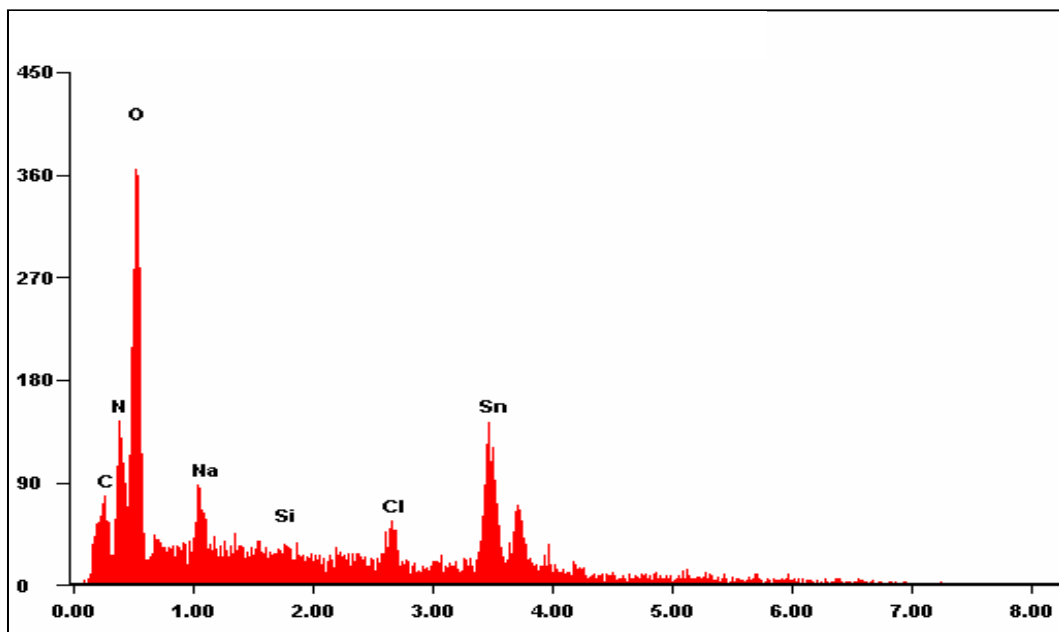


Fig. 18. Analyse par EDAX d'un film de SnO₂ déposé sur du verre.

Nos films adhèrent très bien aux différents substrats et ne sont pas affectés par les acides et bases usuels. La méthode de la pointe chaude nous a permis de relever le caractère semiconducteur de type N de nos films.

L'analyse par EDAX (fig. 18) a révélé la présence du chlore dans les films déposés sur du verre pyrex. Ce qui constitue une contamination ou un dopage incontrôlable des films par cet halogène. Cette contamination a été rapportée par d'autres auteurs^{36,55} utilisant des précurseurs chlorures. Ces auteurs rapportent que la quantité du chlore retenue par les films est d'autant plus grande que la température du substrat est plus faible ; et que ce dopage est plus efficace aux hautes températures. La présence du chlore n'a pas été détectée sur les différents échantillons déposés sur silicium et analysés par la même technique. Ceci peut être expliqué par le fait que le chlore est retenu dans le film par les ions du sodium présents dans le verre et détecté par l'EDAX. Ces ions peuvent diffuser dans le film et former avec le chlore des liaisons de type ionique NaCl¹¹. La présence du carbone et de l'hydrogène est due à la matière organique qui peut être collée à l'échantillon.

Dans ce qui suit, nous étudions les propriétés structurales, électriques et optiques des films obtenus.

1- Etude structurale :

Cette étude a été faite essentiellement par la diffraction des rayons X (DRX). Les spectres obtenus de nos films déposés sous différentes conditions ont révélé la nature polycristalline de ces derniers.

La comparaison des pics de diffraction avec les fiches (ASTM) de référence, montre que les films obtenus sont du dioxyde d'étain (SnO₂) cristallisant dans la structure tétragonale rutile.

Certains de nos diffractogrammes (fig.14) révèlent la présence d'un pic inconnu à $2\theta \approx 31.64^\circ$. On a pu identifier ce dernier à celui (02 $\bar{1}$) du Sn₃O₄. Ce

même pic a été détecté par K.H.Kim *et al.*⁴⁹. Ceci prouve l'existence de la phase Sn₃O₄ dans nos échantillons.

i- Détermination des paramètres de maille :

La distance interréticulaire d'un plan est lié aux paramètres de maille, à travers de ses indices de Miller (hkl), pour une structure tétragonale par :

$$d_{hkl}^2 = \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-1}.$$

Connaissant les distances interréticulaires des plans, cette relation nous permet de remonter aux paramètres a et c . Ainsi, pour un film déposé à 400°C, on a pu obtenir, à partir des pics les plus intenses, les paramètres de maille suivants :

$$a = b = 4.745 \pm 0.003 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 3.178 \pm 0.004 \text{ \AA}.$$

Ces valeurs sont très proches de celles données par la littérature^{8,10}.

ii- Influence de la température de dépôt :

Pour étudier l'influence de la température de dépôt sur la structure, nous avons déposé des films à différentes températures de substrat allant de 350 jusqu'à 500°C par pas de 50 degrés, et ce pour un flux de gaz et temps de dépôt fixés, respectivement, à 2 l/min et 6 minutes.

Les diffractogrammes obtenus pour ces échantillons sont représentés sur la figure 19. L'observation des spectres de DRX montre que les films élaborés à 350°C ont une direction préférentielle suivant le pic (101). En augmentant la température de substrat T_s , ce dernier pic perd de son intensité au profit de ceux (110), (211) et (200) et la direction préférentielle devient (200) à $T_s=400^\circ\text{C}$. Ces mêmes observations ont été faites par G.Sanon *et al.*⁵⁴.

Pour des températures de dépôt supérieures à 400°C, la direction préférentielle passe à (211). Sundaram *et al.*⁵⁰ ont révélé ce même comportement.

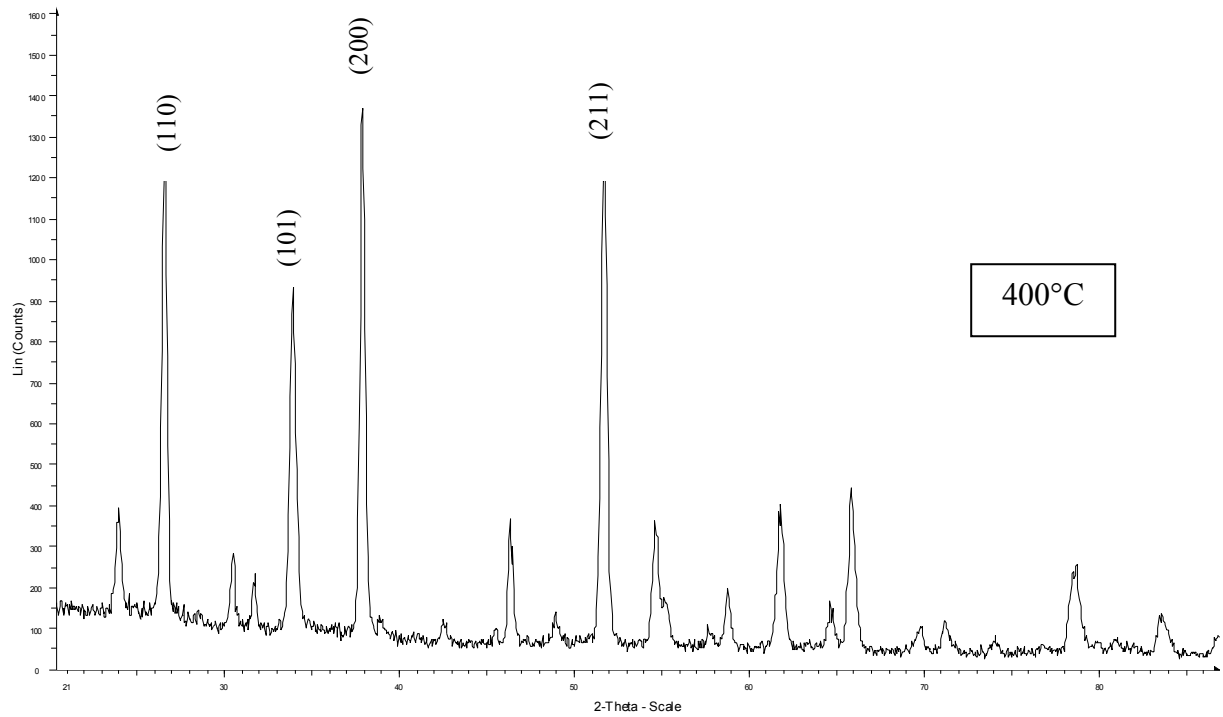
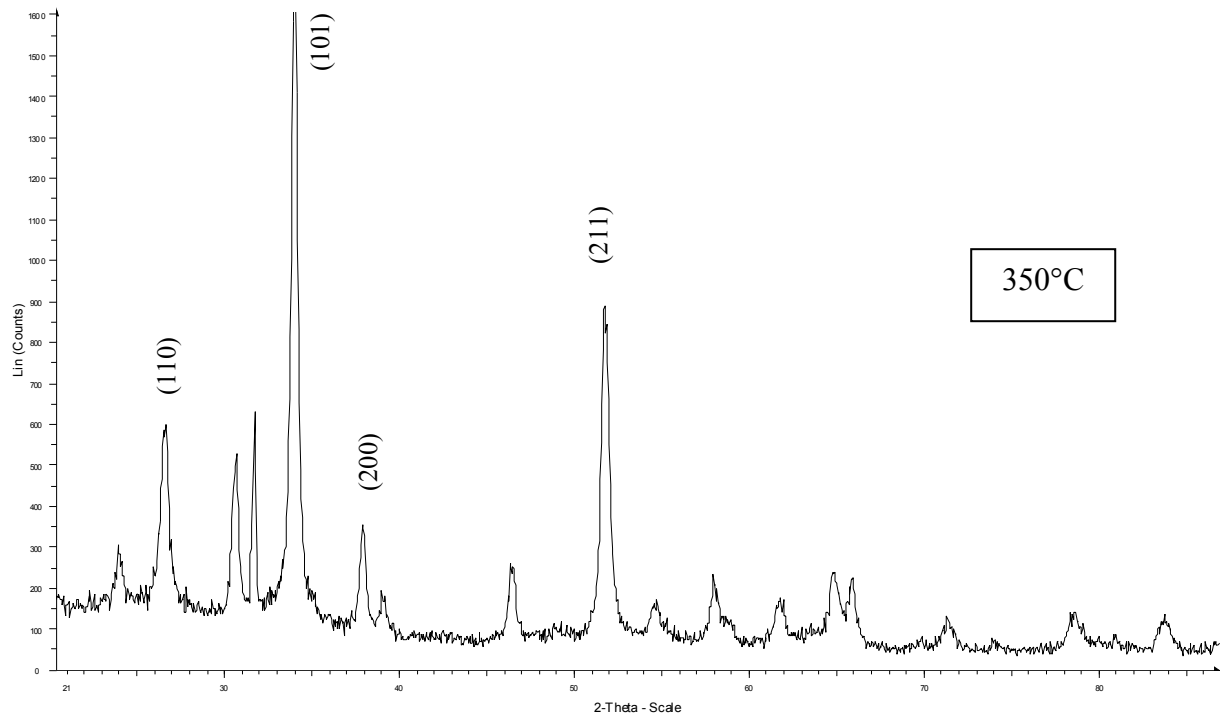
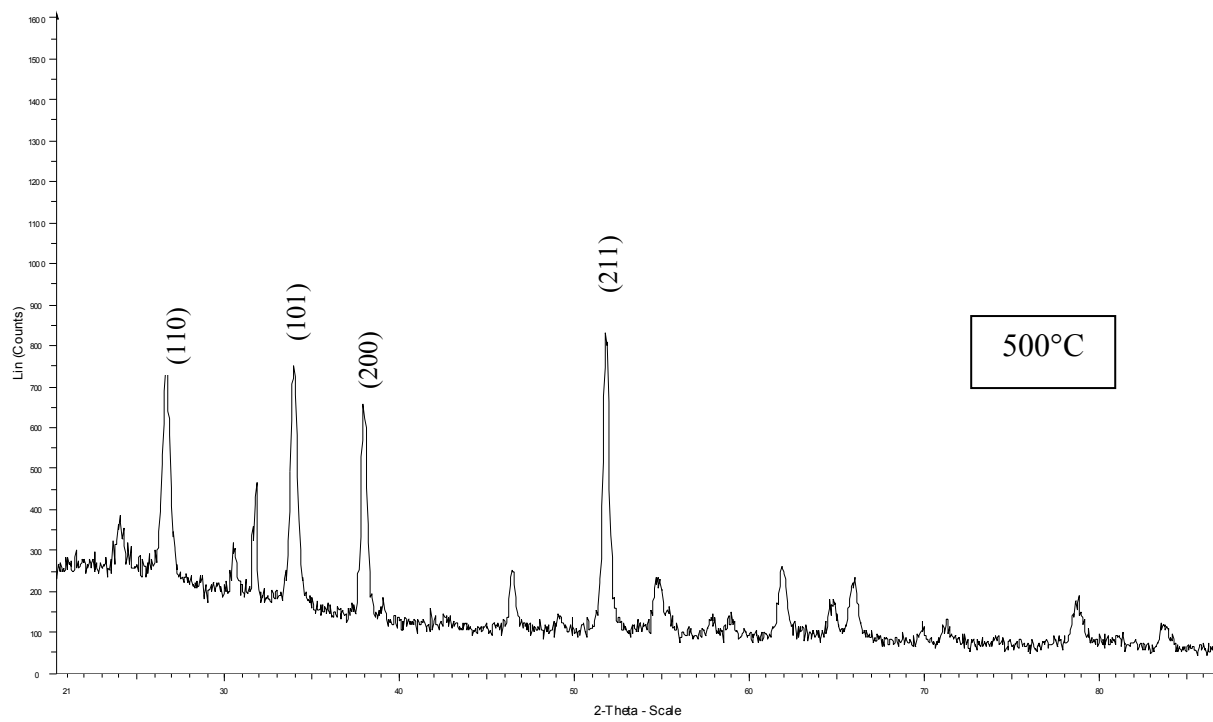
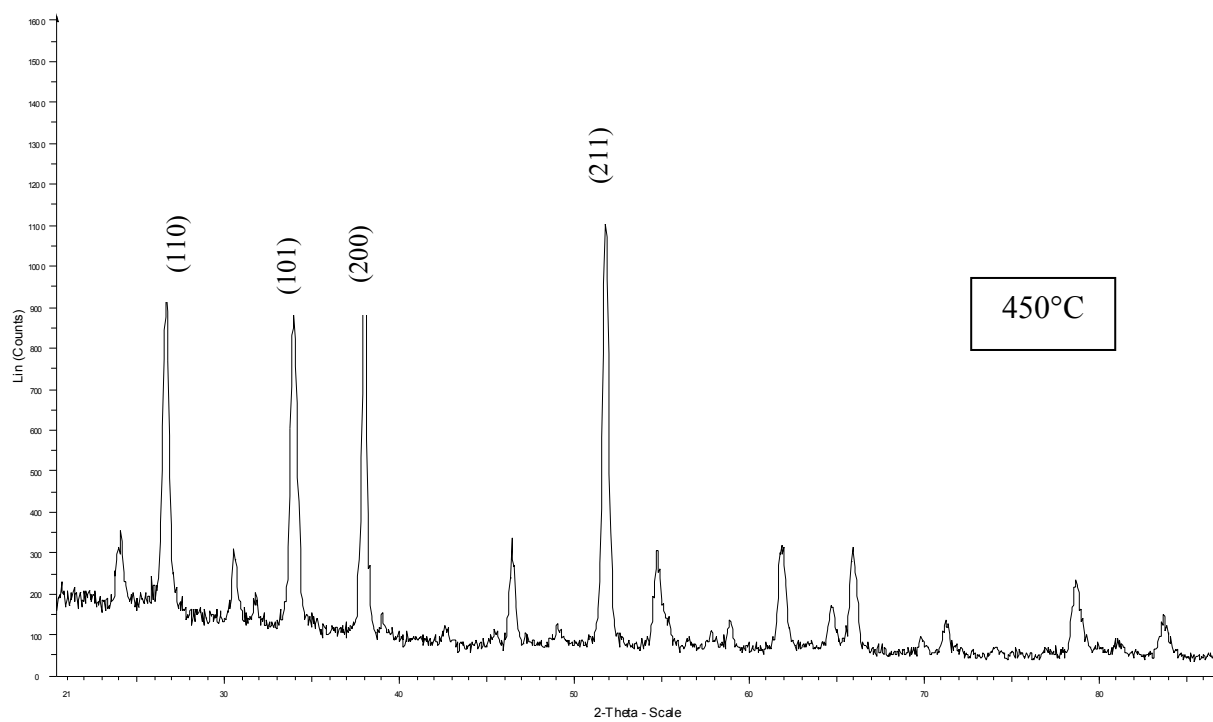


Fig. 19. Spectres de DRX pour différentes températures de substrats.
(pour la suite, voir la page suivante)



Dans un article récent, en utilisant le même précurseur que nous, Rajaram *et al.*⁵⁷ ont relevé les directions (200) et (211) comme préférentielles pour les films de SnO₂ déposés par CVD à des températures de substrat de 400 et 450°C, respectivement. Ces chercheurs ont obtenu des films amorphes à T_s=300°C et ceux élaborés à 400°C présentent la meilleure cristallisation.

Aux hautes températures de dépôt, nous relevons une diminution des intensités de tous les pics qui apparaissent sur les diffractogrammes.

Les variations de la taille moyenne des grains et de l'épaisseur des films en fonction de la température du substrat sont représentées sur la figure 20. Ces deux grandeurs présentent des maximums autour de 400°C. A partir de ces variations, une corrélation des deux grandeurs peut simplement être déduite. Cette corrélation a été rapportée par d'autres chercheurs¹⁰.

L'épaisseur des films augmente, d'abord, avec la température de dépôt, puis diminue après passage par un maximum à 400°C. C'est à cette température du substrat qu'on enregistre le plus grand taux de croissance des films de l'ordre de 1100 Å/min. La diminution de la taille des grains et de l'épaisseur des films, élaborés à des températures supérieures à 400°C, peut être à l'origine de la diminution de l'intensité des pics de diffraction observée à ces températures de dépôt.

Des courbes de variation de l'épaisseur de même allure ont été trouvées par P.Breuil²². Ce même auteur signale que le passage par un maximum de la vitesse de dépôt, pour une température T_M, est souvent observé. Pour T < T_M, la température est insuffisante pour qu'il y ait une réaction chimique homogène en phase gazeuse et seul le substrat est apte à enclencher ces réactions dont la vitesse augmente avec la température. À des températures supérieures à T_M, une partie des réactifs est expirée avant d'atteindre le substrat, et la quantité déposée est de plus en plus faible à mesure que la température augmente. De plus, dans le cas de notre réacteur à parois chaudes, le matériau se dépose sur les parois, sur une zone qui

s'élargit avec l'augmentation de la température, diminuant ainsi la quantité des réactifs arrivant sur les substrats.

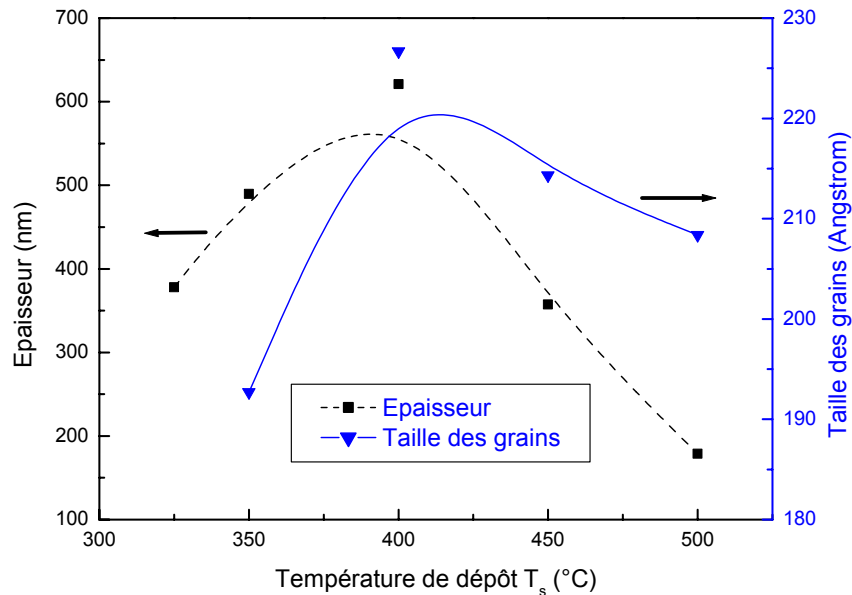


Fig. 20. Variation de la taille moyenne des grains et l'épaisseur des films en fonction de la température de dépôt.

Ceci constitue un inconvénient pour nous, mais inversement, l'utilisation de tels réacteurs offre la possibilité du recouvrement ou d'infiltration de pièces de formes compliquées.

Pour les films déposés sur du silicium polycristallin, l'effet de la température du substrat sur les spectres de DRX est moins significatif. Les pics (110) et (101) prédominent, avec des intensités qui augmentent avec T_s . On relève aussi l'apparition des pics (211) et (200) aux hautes températures de substrat. Ceci est une preuve de l'amélioration de la cristallinité des films avec T_s .

Notre tube de réaction étant de dimensions réduites par rapport aux dispositifs précédemment utilisés dans notre laboratoire, le premier effet de cette réduction concerne le taux de croissance des films, pour lequel nous avons observé une augmentation. On résume dans le tableau II, les taux de croissance des films en utilisant des tubes plus larges et pour d'autres méthodes de dépôt.

Le taux de croissance de nos films est nettement supérieur (presque le double de la plus proche valeur) aux autres valeurs mesurées pour un tube plus large. Donc, la réduction du diamètre du tube augmente le taux de croissance des films. Une diminution de la pression totale, dans la chambre de réaction à CVD, entraîne une augmentation du taux de croissance des films (voir fig. 10). Ceci peut expliquer l'augmentation observée de ce taux pour un diamètre du tube réduit. Mais la complexité des phénomènes mis en jeu, dans un tel processus, nous laisse réservés envers toute explication à donner. Ainsi, des études hydrodynamique et thermodynamique détaillées peuvent répondre à ces questions.

L'épaisseur des films augmente avec T_s pour un tube plus large²⁻³, et elle atteint une saturation aux hautes températures du substrat³, où s'installe le régime diffusionnel (voir Ch. II § A-2-i). Ceci est différent de notre cas dont l'épaisseur passe par un maximum.

Bien que la direction préférentielle relevée par Hamadache³, aux basses températures est, comme dans notre cas, la direction (101), pour d'autres conditions, elles diffèrent complètement pour les deux diamètres du tube. Ceci peut être dû aux différences d'épaisseurs des films respectifs, qui peuvent agir sur la direction préférentielle comme il a été rapporté par ce même auteur.

Tab. II. Taux de croissance des films de SnO₂ déposés par différentes méthodes.

Méthode d'élaboration	Diamètre du tube	Conditions	Taux de croissance des films (Å/min)	Réf
CVD	25 mm	$T_s=400^\circ\text{C}$ $t_d=6$ min, flux= 2 l/min	1100	Nos résultats
	45 mm		767	[3]
	45 mm		430	[4]
	45 mm	$t_d=10$ min, flux = 1.5 l/min	420	[2]
	40 mm	$T_s=500^\circ\text{C}$	600	[50]
LPCVD		$T_s=550^\circ\text{C}$	40	[1]
PECVD		$T_s=500^\circ\text{C}$	135	[59]
APCVD		$T_s=450^\circ\text{C}$	2600	[48]
Spray		$T_s=450^\circ\text{C}$	700	[37]

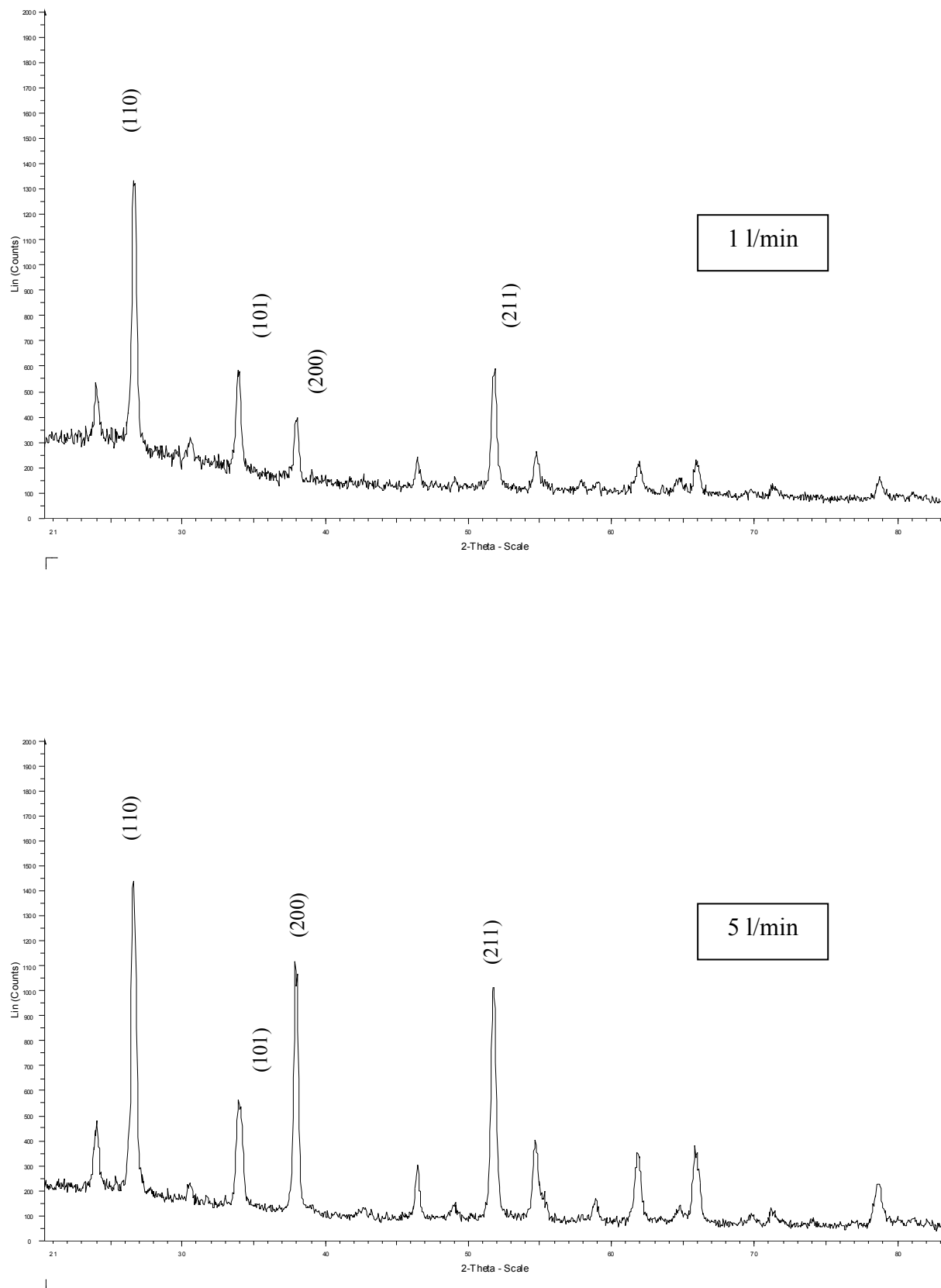


Fig. 21. Spectres de DRX pour différents débits de gaz.

iii- influence du flux de gaz et du temps de dépôt :

Les films étudiés, dans ce paragraphe, sont déposés à une température fixée à 400°C. Les diffractogrammes de ceux élaborés pour des flux de gaz de 1 et 5 l/min pour un temps de dépôt de 6 minutes, représentés sur la figure 21, présentent la même direction préférentielle (110) avec des pics (200) et (211) plus intenses pour le débit de gaz le plus élevé.

La variation de l'épaisseur des films en fonction du flux de gaz (fig. 22) présente une évolution rapide pour les faibles débits pour atteindre un maximum à 2.5 l/min environ. L'épaisseur diminue progressivement pour des débits plus grands, pour lesquels on a enregistré une diminution de la taille des grains.

La diminution du taux de croissance des films aux faibles débits est probablement due à l'insuffisance de l'apport de matière à la zone de réaction. Aux hauts débits de gaz porteur, l'évacuation rapide des réactifs de la chambre de réaction peut être à l'origine de la diminution observée de la vitesse de croissance et de l'épaisseur des films.

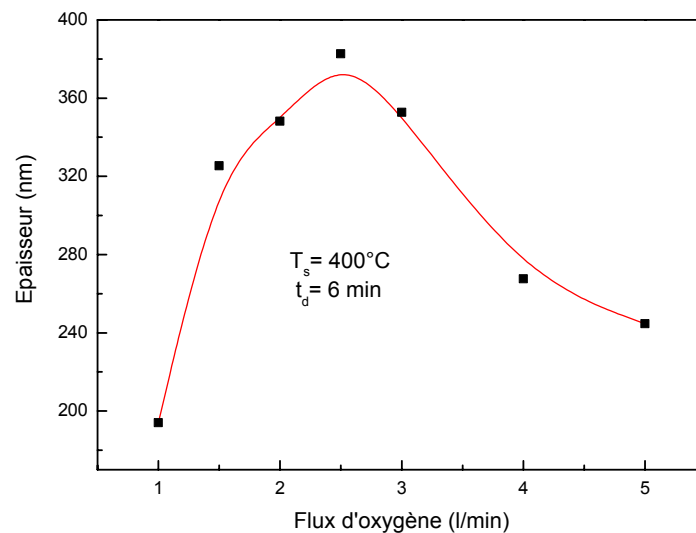


Fig. 22. Variation de l'épaisseur des films en fonction du flux de gaz.

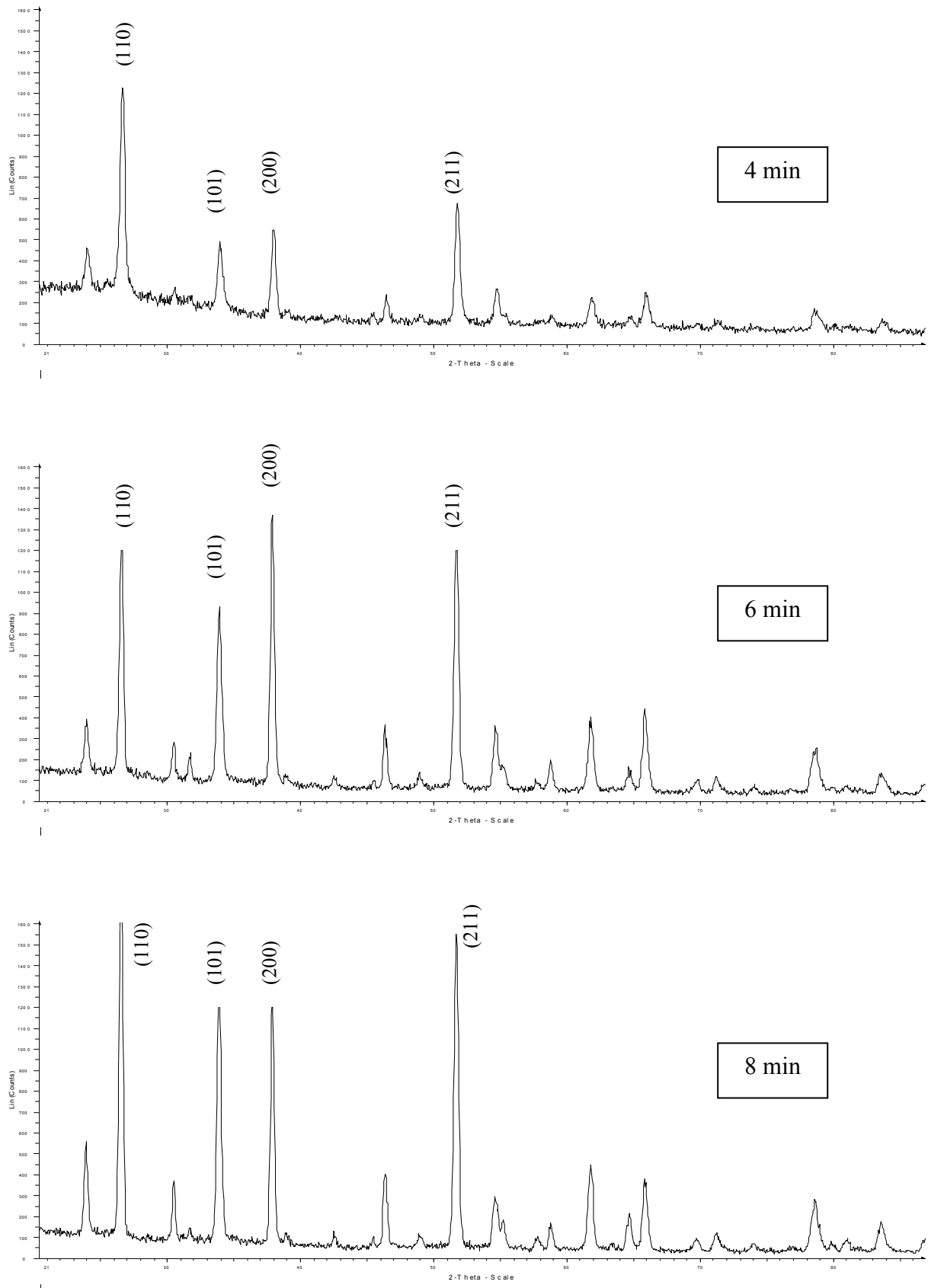


Fig. 23. Spectres de DRX pour différents temps de dépôt.

Pour sa part Zine ², en utilisant un tube plus large, a rapporté une évolution progressive de l'épaisseur avec le débit de gaz entre 0.5 et 1.5 l/min. Ceci ne contredit pas nos observations.

Pour l'étude de l'effet du temps de dépôt sur nos films, nous avons fixé le flux de gaz porteur à 2 l/min. valeur qui se situe au voisinage du maximum de l'épaisseur (fig. 22).

La direction préférentielle passe de (110), aux faibles temps de dépôt, à (200) à $t_d = 6$ min, puis elle revient à (110), aux grands temps de dépôt (fig. 23). Les pics sont plus intenses pour les grandes valeurs de t_d . Ceci est le résultat de l'augmentation de l'épaisseur des films qui devient cinq fois plus grande par rapport aux faibles t_d , et même aux grains qui deviennent plus larges (240 Å pour $t_d = 8$ min).

La variation de l'épaisseur des films en fonction du temps de dépôt, entre 4 et 8 minutes (fig. 24), présente une évolution linéaire avoisinante. Nous constatons que le taux de croissance moyen des films est autour de 1850 Å/min. Cette même évolution a été relevée pour un tube de réaction plus large ³.

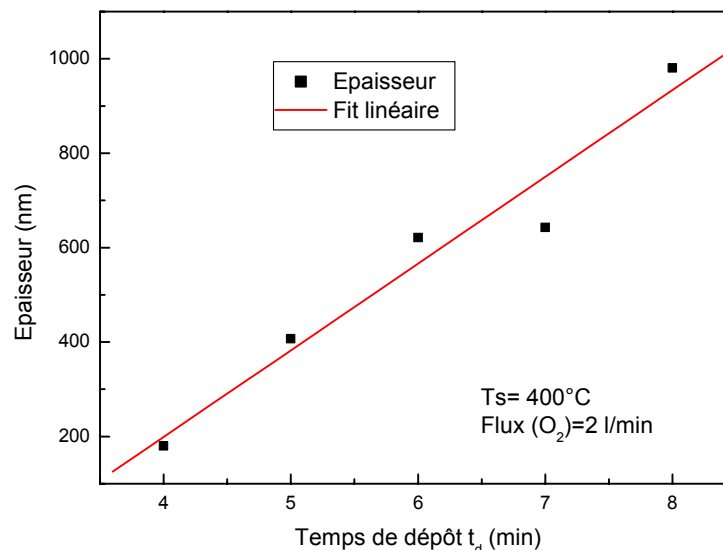


Fig. 24. Variation de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt.

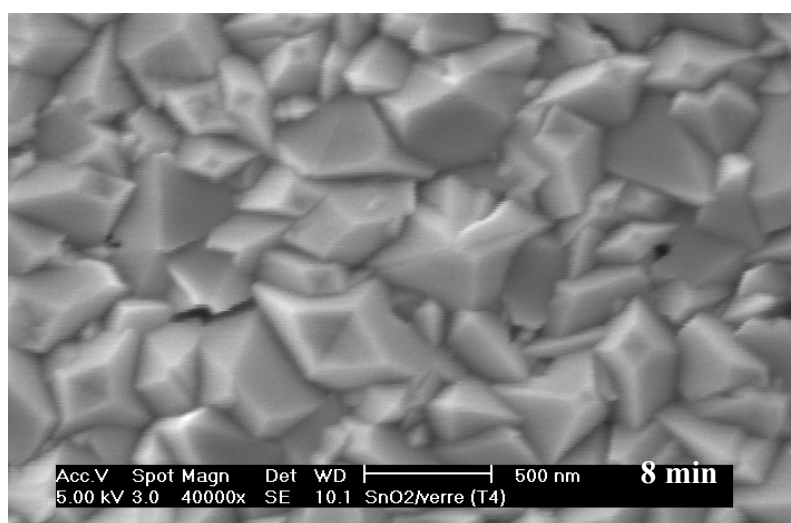
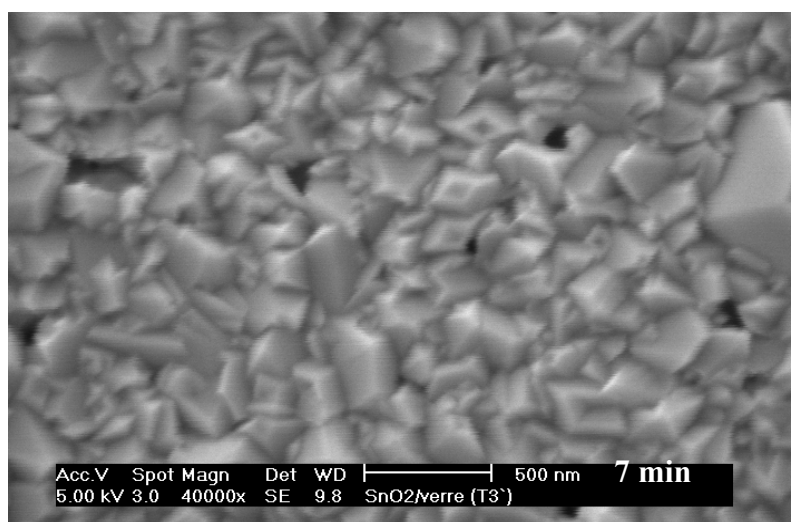
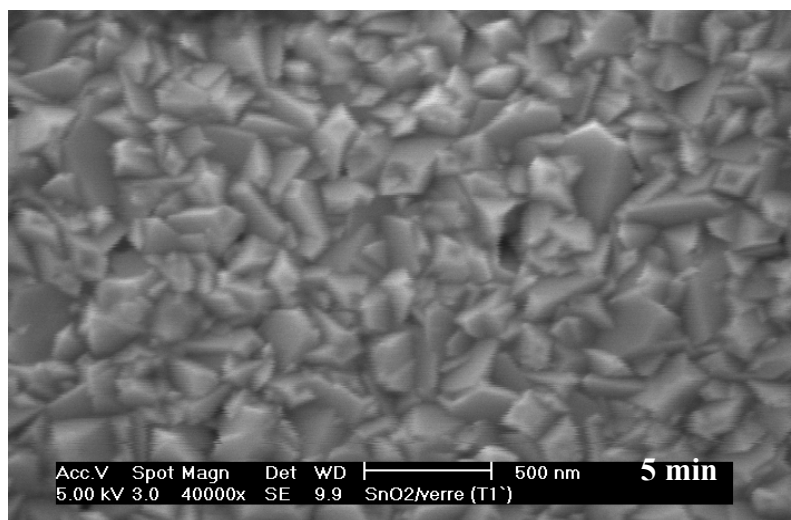


Fig. 25. Images au MEB prises pour différents temps de dépôt.

Les images au MEB, prises pour nos films (fig. 25), confirment l'augmentation progressive de la taille des grains avec le temps de dépôt et l'épaisseur des films⁴⁷. Ce qui révèle, une fois de plus, la corrélation des deux grandeurs.

Ces images confirment la nature polycristalline de nos films. Ceux-ci ont une surface uniforme et une structure compacte constituée de grains de forme pyramidale.

2- Etude des propriétés électriques :

Les propriétés des films de SnO₂ sont très sensibles à la microstructure, donc aux conditions de dépôt. Dans ce qui suit, nous étudions l'effet des paramètres de dépôt sur la résistivité électrique des films.

On représente, sur la figure 26, la variation de la résistivité électrique de nos films en fonction de la température de dépôt. La résistivité chute d'un facteur de cent (100) entre 325 et 400°C. Autour de cette dernière valeur, elle inscrit un minimum et puis augmente de nouveau, pour des températures plus élevées.

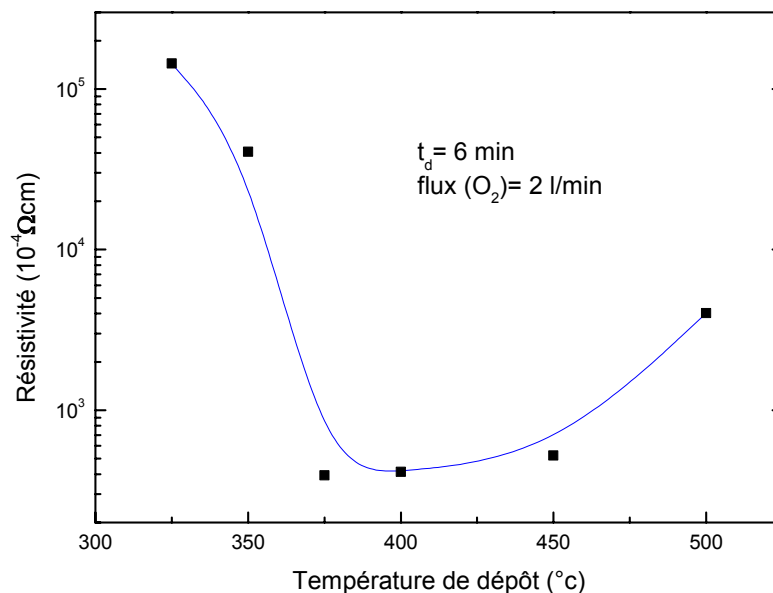


Fig. 26. Variation de la résistivité en fonction de la température de dépôt.

Kojima *et al.*⁵⁵ ont relevé le passage par des maximums de la conductivité et de la concentration des porteurs des films de même épaisseur (5000Å) à $T_s=450^\circ\text{C}$. D'autres chercheurs⁵⁰ rapportent une évolution progressive de ces grandeurs avec ce paramètre.

Nos observations, concernant le minimum de la résistivité avec T_s , sont identiques à celles relevées par Rajaram *et al.*⁵⁷ et Ray *et al.*⁵⁸. Il est à noter que les premiers auteurs⁵⁷ ont utilisé le même précurseur que nous, et que les seconds⁵⁸ ont utilisé pour leurs dépôts, un tube ouvert en disposition verticale avec un flux de réactifs ascendant, les substrats étant suspendus verticalement à l'intérieur du tube. L'augmentation de la résistivité pour des T_s supérieures à 400°C a été attribuée à la formation de SnO_2 plus stoechiométrique⁵⁸.

Pour le cas d'un tube de dépôt plus large, pour des films de même épaisseur, une augmentation continue de la conductance avec la température de dépôt a été rapportée⁴⁻⁵.

L'augmentation de la résistivité électrique, aux faibles et aux hautes températures de dépôt, est due essentiellement à la réduction de l'épaisseur des films (voir Ch. I § B-3) ou encore, à la diminution de la taille des grains (qui peut réduire la mobilité des porteurs) observées pour ces mêmes températures. La diminution de la résistivité des films avec l'épaisseur a été relevée par d'autres auteurs^{1,58}

Les variations de la résistivité peuvent être aussi influencées par le changement de la direction préférentielle avec la température de substrat.

La figure 27 représente l'évolution de la résistivité des films de SnO_2 en fonction du flux de gaz. La très faible valeur de l'épaisseur des films élaborés à 1 l/min de débit de gaz porteur est responsable de la forte résistivité mesurée. En augmentant le flux d'oxygène la résistivité chute, de sa valeur à 1 l/min, pour présenter un palier autour de 2 l/min, puis elle remonte pour des flux plus élevés. Cette augmentation est probablement due à la diminution de l'épaisseur des films et de la taille de grains.

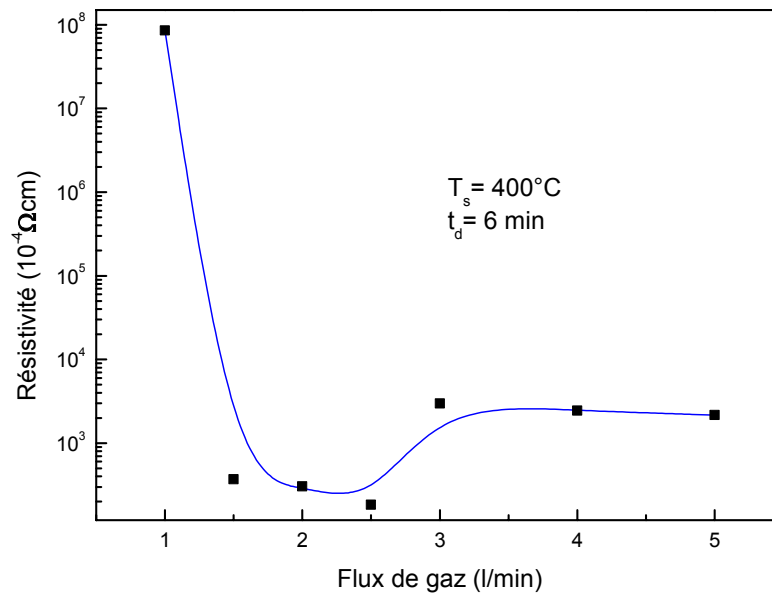


Fig. 27. Variation de la résistivité en fonction du flux d'oxygène.

En fonction du temps de dépôt t_d (fig. 28), la résistivité diminue progressivement avec t_d , et par conséquent avec l'épaisseur, jusqu'à atteindre un minimum à $t_d = 6 \text{ min}$, puis elle remonte pour des durées supérieures, malgré l'épaisseur qui continue à augmenter. L'augmentation de la résistivité, pour des temps de dépôt élevés a été observée par d'autres auteurs qu'ils ont attribué à une possible formation de films du dioxyde d'étain plus stoechiométriques¹¹ : les films contiennent moins de lacunes d'oxygène, et donc serait moins conducteurs.

On résume dans le tableau III, les résistivités des films de SnO_2 relevées par d'autres auteurs. De ce tableau, les résistivités mesurées pour nos films sont relativement élevées. Elles sont d'un ordre de grandeur plus grandes que les valeurs de certains auteurs.

En utilisant un tube plus large, des résistivités plus faibles ont été donc relevées. Ceci peut être dû aux différents facteurs. Les différences de la microstructure (taille des grains, porosité..), l'état de la surface, la stoechiométrie et l'adsorption des gaz peuvent modifier les propriétés, notamment électriques, des

films. Des mesures plus précises des paramètres électriques (concentration des porteurs et leur mobilité) et des études structurales plus poussée peuvent apporter plus d'informations sur cette situation.

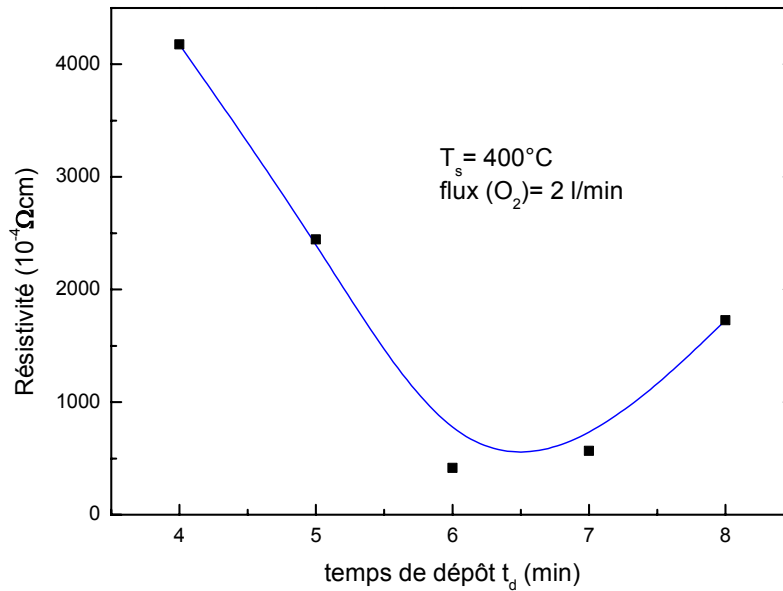


Fig. 28. Variation de la résistivité en fonction du temps de dépôt.

De cette étude, on peut relever les conditions optimales d'élaboration par CVD des films de SnO_2 , pour le dispositif expérimental utilisé. Ces conditions se résument à une température de substrat de 400°C , un flux de gaz de 2 l/min et un temps de dépôt de 6 minutes.

Tab. III. Tableau comparatif des résistivités électriques des films de SnO_2 .

Méthode d'élaboration	Précurseur	Résistivité ($10^{-3} \Omega \text{cm}$)	Réf
CVD (tube de 25 mm)	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	39	Nos résultats
CVD (tube de 45 mm)	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3	[4]
CVD (tube de 45 mm)	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	[3]
CVD	SnCl_4	1.1	[55]
CVD	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.5	[57]
CVD (Disposition Verticale)	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4	[58]
PECVD	SnCl_4	1.8	[59]
APCVD	$(\text{C}_4\text{H}_9)\text{SnCl}_3$	1.7	[48]
Photo-CVD	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	7	[41]
Spray	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25	[29]
Spray	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	14	[35]

3- Etude des propriétés optiques :

Nous représentons, sur la figure 29, les spectres de transmission pour différentes épaisseurs du film. Les spectres obtenus présentent des franges d'interférence, ce qui nous permettent de supposer que nos films sont homogènes, notamment en épaisseur³². Nous avons pu constater que le nombre des franges est intimement lié à l'épaisseur des films : les franges sont plus nombreuses pour les films les plus épais.

Nous représentons sur les figures 30 et 31, respectivement, les transmissions et les réflexions des films de SnO₂ déposés sous différentes conditions. Nos échantillons sont très transparents, d'une transmission (film + substrat) supérieure à 80%, dans le visible et proche IR. Cette forte transmission s'étend pour quelques échantillons à la zone de l'IR. Tandis que d'autres films voient leurs transmissions diminuer, dans cette zone. Une augmentation du pouvoir réflecteur en infrarouge a été observée pour certains de nos films.

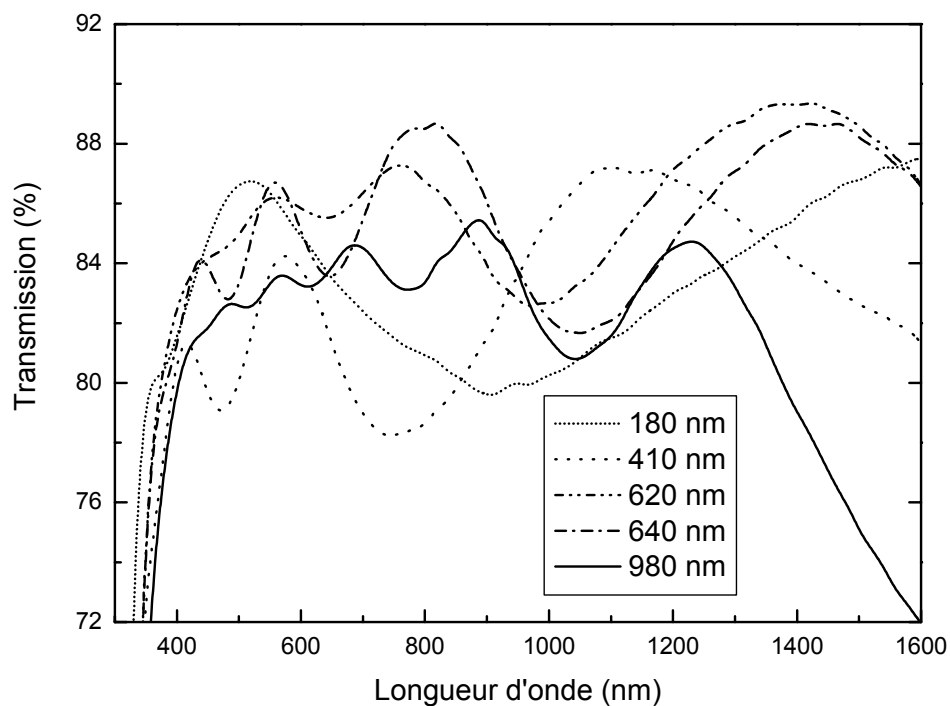
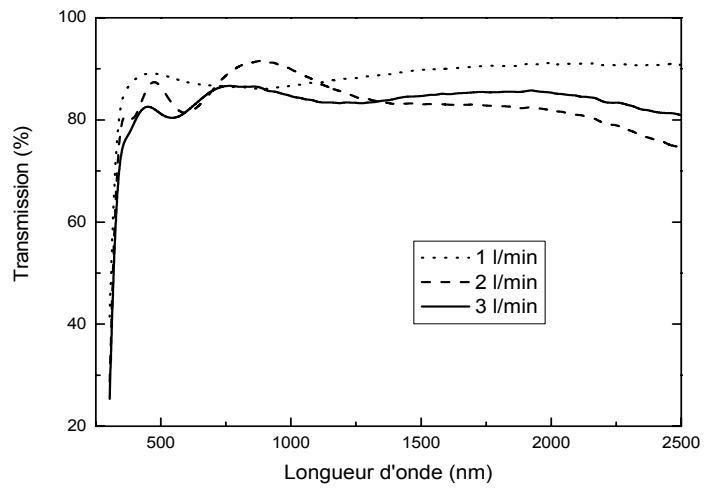
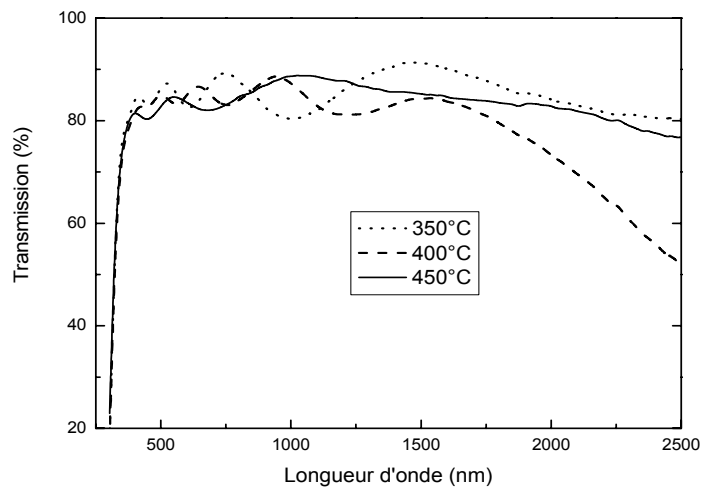


Fig. 29. Spectres de transmission pour différentes épaisseurs des films.

(a) - Différents débits de gaz.



(b)- Différentes températures de dépôt.



(c)- Différents temps de dépôts

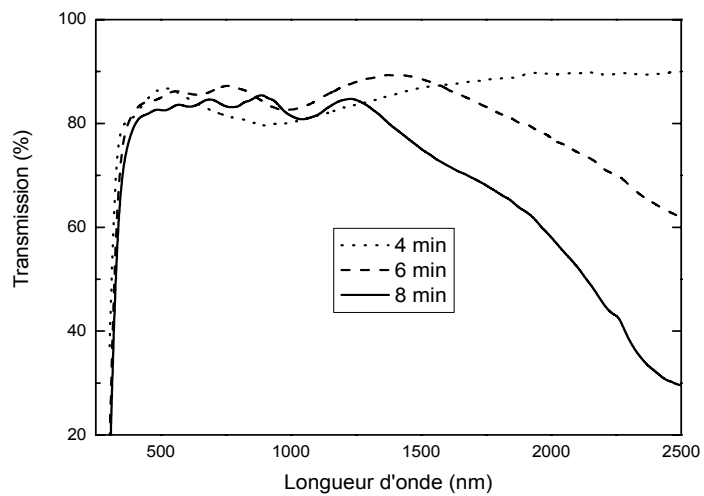
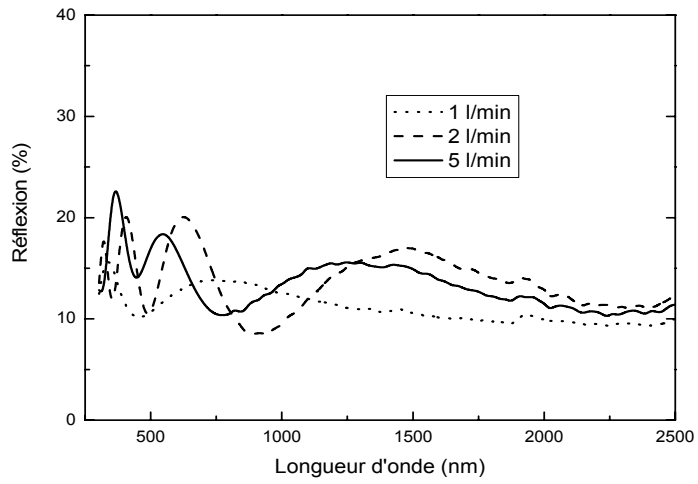
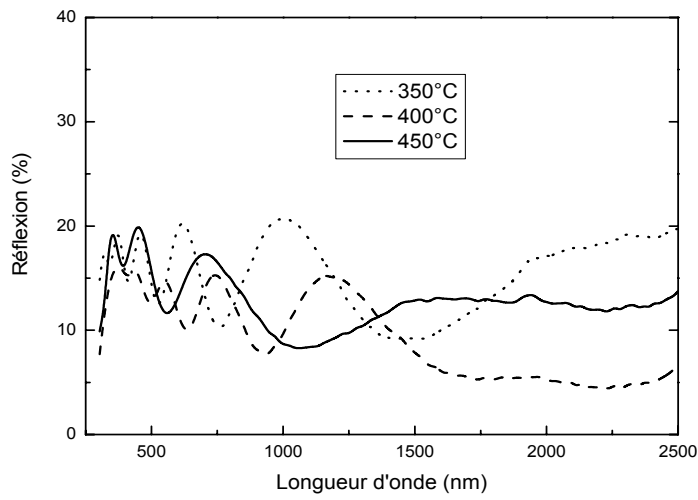


Fig. 30. Transmission des films élaborés sous différentes conditions de dépôt.

(a) - Différents débits de gaz.



(b)- Différentes températures de dépôt.



(c)- Différents temps de dépôts

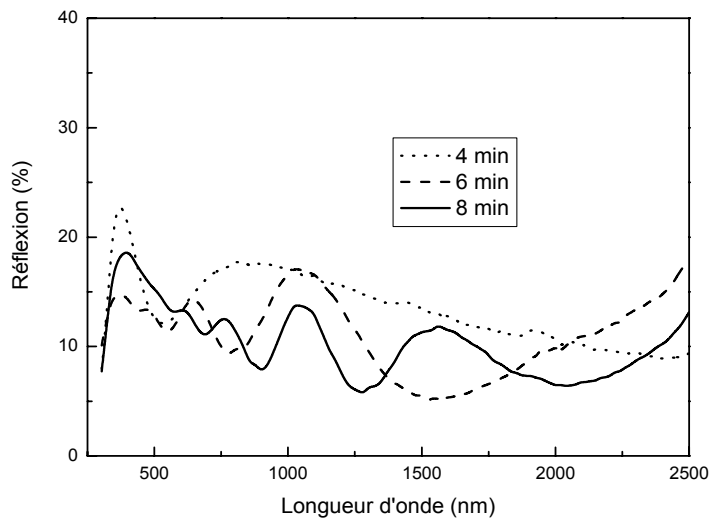


Fig. 31. Réflexion des films élaborés sous différentes conditions de dépôt.

Les courbes de transmission de la figure 30, nous permettent de conclure que ces films présentent pratiquement le même front d'absorption fondamentale dans l'UV et que les films les plus minces présentent de fortes transmissions, dans toute la gamme exploitée (0.3 - 2.5 μm).

Dans la zone de l'IR, la transmission de certains échantillons subit une chute considérable, notamment, pour les films les plus conducteurs. Ceci est dû d'une part à l'augmentation de l'absorption par les porteurs libres, qui prend lieu dans cette zone et, d'autre part, à l'augmentation du pouvoir réflecteur, observée pour certains films.

En effet, ces deux phénomènes sont très liés à la conductivité des films à travers la concentration des porteurs N et leur mobilité μ .

L'absorption des porteurs libres et la réflexion du film, pour la longueur d'onde λ dans l'IR, sont données, respectivement, par⁶ :

$$A_{\text{porteurs libres}} = \frac{\lambda^2 e^3 N d}{4\pi^2 \varepsilon_0 c^3 n m^{*2} \mu}$$

et
$$R = 1 - \frac{4\varepsilon_0 c}{e} \frac{1}{N d \mu},$$

où c , n et ε_0 sont, respectivement, la célérité de la lumière dans le vide, l'indice de réfraction et la permittivité du vide, N étant la concentration des porteurs libres.

De ces deux expressions, on peut déduire qu'une augmentation du produit Nd induit une augmentation des deux composantes $A_{p,l}$ et R , et par conséquent la diminution de la transmission. Une augmentation de la mobilité des porteurs μ augmente la réflexion R , mais elle diminue l'absorption $A_{p,l}$ des porteurs libres, dans cette zone de l'infrarouge.

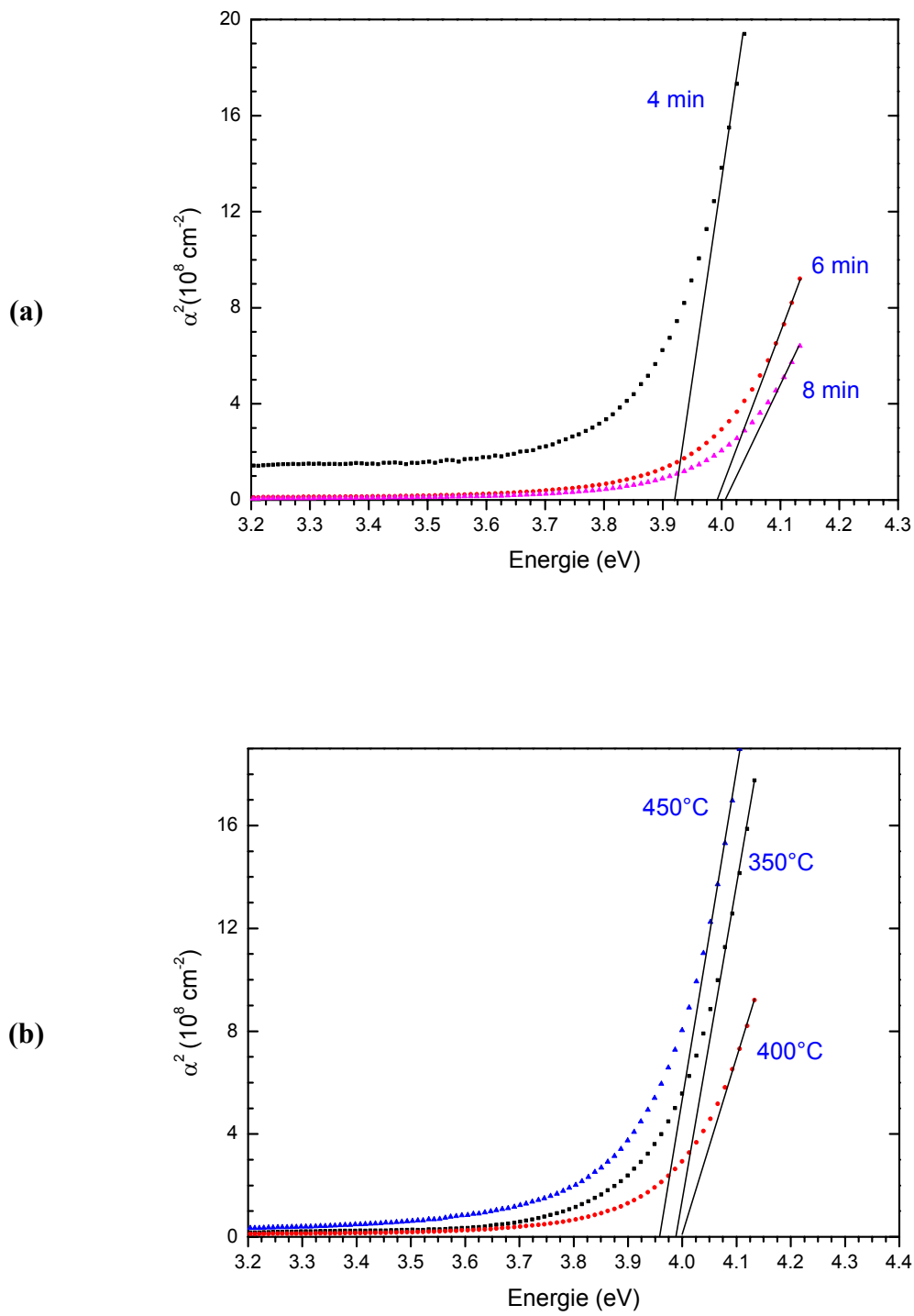


Fig. 32. Courbes des variations de α^2 et détermination du gap direct E_g , pour: (a) différents temps et (b) différentes températures de dépôt.

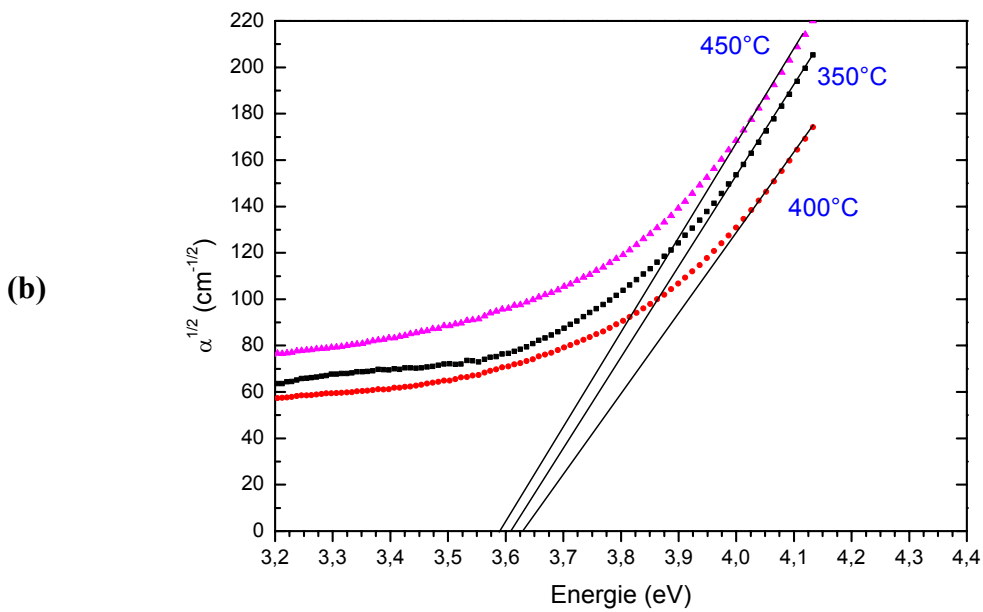
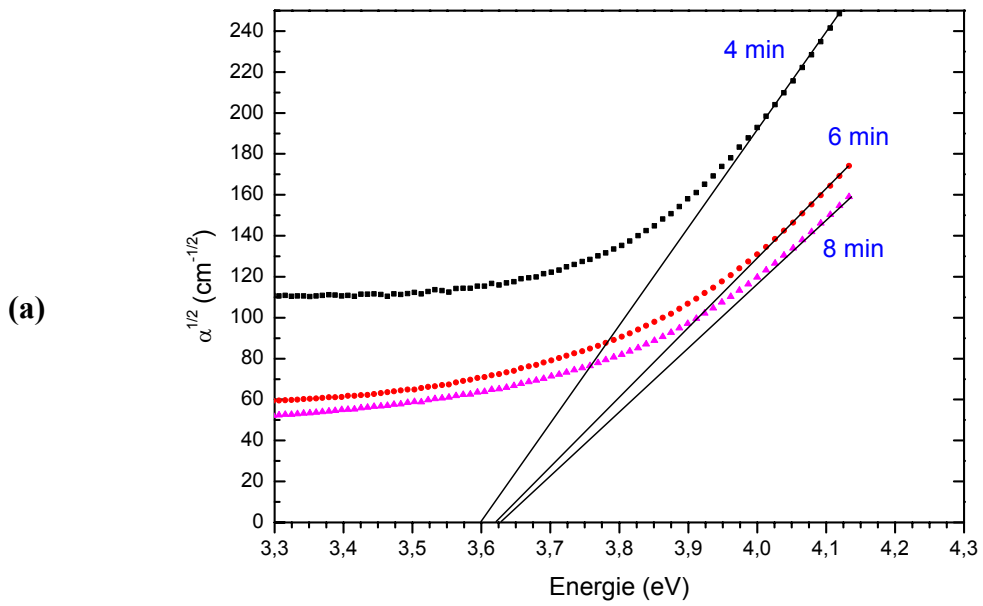


Fig. 33. Courbes des variations de $\alpha^{1/2}$ et détermination du gap indirect E_g' , pour: (a) différents temps et (b) différentes températures de dépôt.

Dans la région d'absorption fondamentale, pour le cas d'un film transparent ($k^2 \ll n^2$), l'expression de la transmission optique peut être donnée, en fonction du coefficient d'extinction k , par²⁹ :

$$T = \exp\left(\frac{-4\pi kd}{\lambda}\right).$$

Le coefficient d'absorption $\alpha = 4\pi k / \lambda$ sera donnée par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \text{Ln}\left(\frac{1}{T}\right).$$

Cette formule nous permet donc, de déterminer le coefficient α à partir de la transmission T des films.

La théorie fondamentale de l'absorption, dans le cas de transitions permises directes, prévoit une dépendance en $1/2$ du coefficient α , en fonction de l'énergie des photons $h\nu$, suivant¹⁷:

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2}.$$

Pour les transitions permises indirectes, ce même coefficient est exprimé par :

$$\alpha = A_{\pm} (h\nu - E_g' \pm E_p)^2.$$

où E_g et E_g' sont les énergies de gap direct et indirect, respectivement, et A est une constante peu dépendante de l'énergie. Les signes (+) et (-) correspondent, respectivement, à l'absorption et l'émission d'un phonon d'énergie E_p .

En représentant les courbes des variations de α^2 et $\alpha^{1/2}$, en fonction de l'énergie, on peut déterminer E_g et $E_g' + E_p$, respectivement par l'extrapolation de la partie linéaire des courbes à l'ordonnée nulle.

Sur les figures 32 et 33, on représente, respectivement, les courbes $\alpha^2(h\nu)$ et $\alpha^{1/2}(h\nu)$ pour différentes conditions de dépôt.

Pour chaque série d'échantillons, on remarque que les énergies de gap changent peu avec les conditions d'élaboration. Une faible déviation vers les énergies élevées est observée pour les films les plus conducteurs. Ceci peut être expliqué par l'effet Moss-Burstein (voir Ch.I § A-3), pour lequel un déplacement de l'énergie du gap vers les énergies élevées est enregistré avec l'augmentation de la concentration des porteurs de charge.

Pour un échantillon élaboré dans les conditions optimales, on a pu obtenir pour E_g et $E_g' + E_p$ les valeurs respectives de 4.0 eV et 3.62 eV. Le plus haut mode optique de SnO₂ a une énergie $E_{p\ max} = 0.08$ eV^{46,54}, ce qui nous donne une énergie minimale du gap indirect $E_{g\ min} = 3.54$ eV.

On résume sur le tableau 1V, les valeurs des énergies de gap trouvées dans la littérature. On remarque bien que nos résultats sont très proches de ceux rapportés par la littérature.

On représente sur les figures 34 et 35 les variations de l'indice de réfraction, calculé à partir des maxima du spectre de réflexion, en fonction, respectivement, de la température et du temps de dépôt.

De ces deux courbes, on peut déduire que l'indice de réfraction change peu avec la longueur d'onde, de 0.3 jusqu'à 2.0 μm . Il garde une valeur presque constante avec une faible augmentation, pour les faibles longueurs d'onde. Cet indice prend des valeurs comprises, essentiellement, entre 1.9 et 2.0 : de faibles variations de cet indice avec les paramètres de dépôt sont observées

L'indice de réfraction n a tendance à se déplacer vers les grandes valeurs pour les films les plus minces et moins conducteurs. Le film obtenu pour un temps de dépôt de 4 minutes présente de plus grandes valeurs de n (supérieures à 2.0).

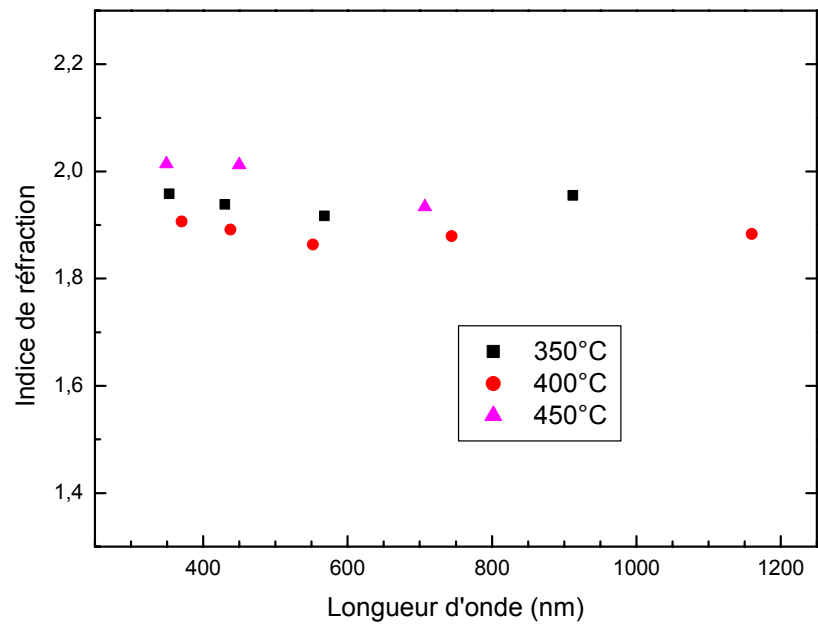


Fig. 34. Indice de réfraction des films de SnO₂ pour différentes températures de substrats.

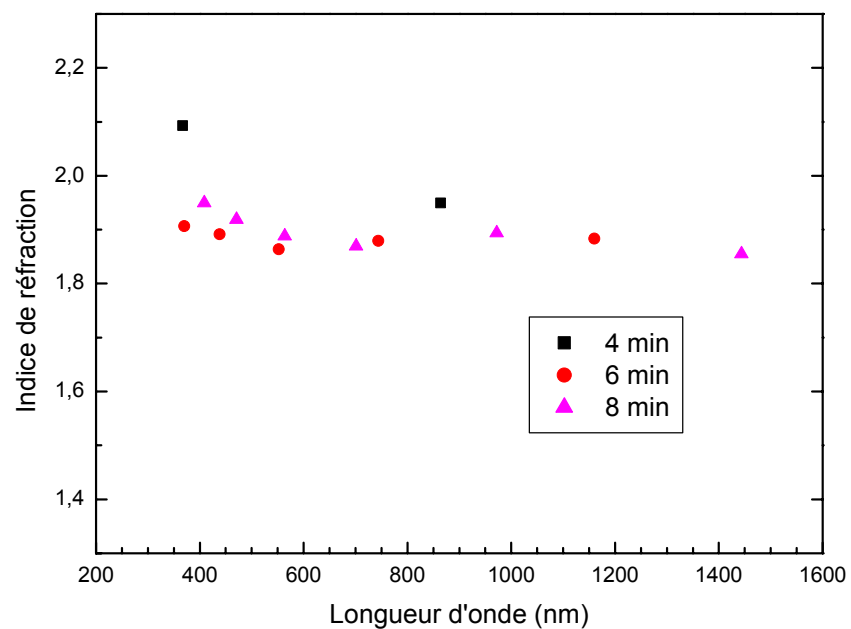


Fig. 35. Indice de réfraction des films de SnO₂ pour différents temps de dépôt.

Tab. IV. Valeurs des énergies de gap rapportées par certains auteurs

Matériau	Méthode d'élaboration	E_g (eV)	E_g' (eV)	Réf
SnO ₂	CVD	4.077	3.552	[46]
SnO ₂	CVD	3.93	2.53	[54]
SnO ₂	Spray	4.03	3.35	[18]
SnO ₂ :F	Spray	4.17-4.29	3.55-3.67	[18]
SnO ₂	Spray	3.93	--	[32]
SnO ₂	CVD	4.0	3.54	Nos résultats

Plusieurs auteurs ^{12,32,54,61} ont rapporté des valeurs presque constantes de l'indice de réfraction (autour de 2.0), dans le visible et Proche IR. Une faible augmentation de cet indice, pour les faibles λ , a été relevée par certains chercheurs⁶¹. D'autres ^{13,32,55} rapportent une forte diminution de l'indice de réfraction pour des longueurs d'onde dans l'IR (supérieures à 1400 nm)¹².

B- Etude de l'effet du recuit aux hautes températures :

Pour l'étude de l'effet de recuit aux hautes températures (500-1000°C) sur les propriétés des films de SnO₂, nous avons utilisé deux types de substrats en silicium (type P) monocristallin poli d'orientation (100) et polycristallin.

Sur le plan structural, la diffraction des RX des films déposés sur le silicium polycristallin ⁴⁷, n'a pas révélé de grands changements. Les spectres de DRX des films élaborés à 400°C, non recuits et recuits à 700 et à 1000°C, ont montré que ce sont toujours les mêmes pics (110), (101) et (211) qui apparaissent avec des intensités comparables. Il est à noter que certains auteurs ^{1,52} rapportent une meilleure cristallisation des films et une augmentation de la taille des grains avec la température du recuit.

Les images au MEB prises des films recuits ont montré des surfaces qui présentent certaines rugosités et des grains qui ont perdu leur forme pyramidale, d'avant recuit, pour devenir plus sphériques⁴⁷.

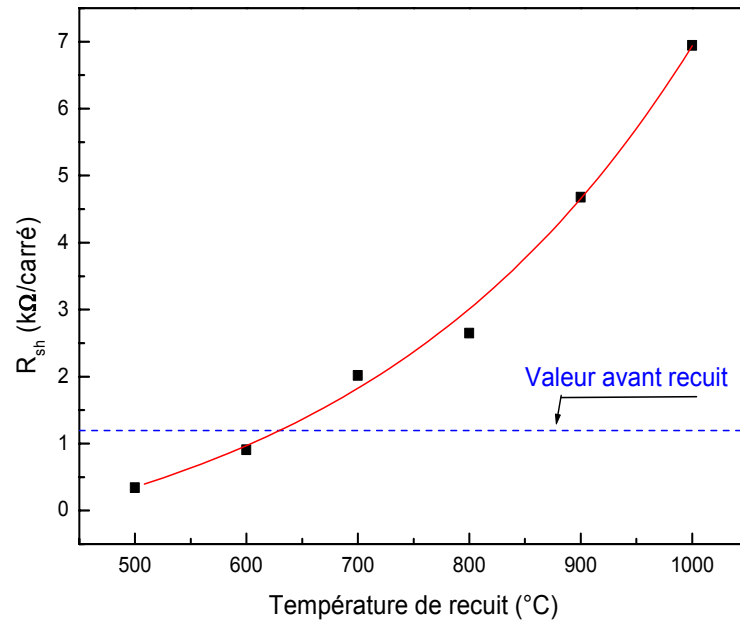


Fig. 36. Variation de la résistance carrée des films en fonction de la température de recuit (substrats en silicium poli).

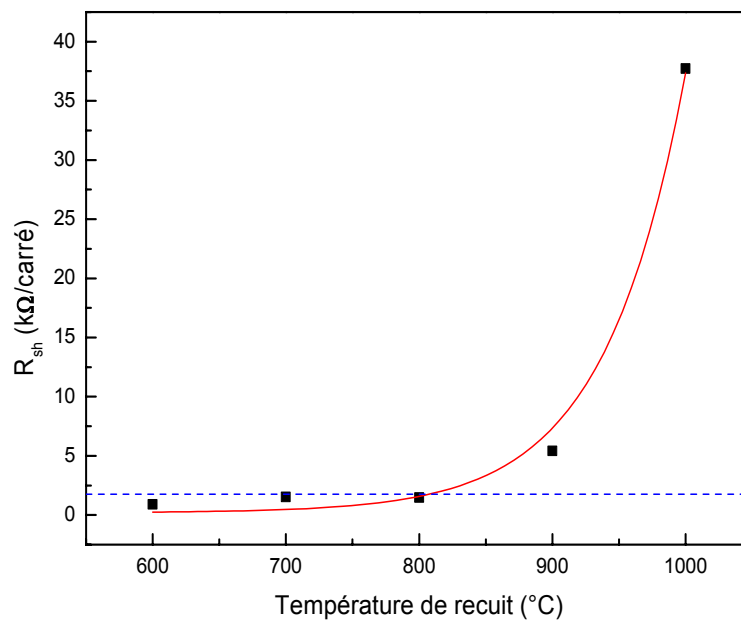


Fig. 37. Variation de la résistance carrée des films en fonction de la température de recuit (substrats en silicium polycristallin).

Les variations de la résistance carrée avec la température de recuit sont représentées sur les figures 36 et 37, respectivement, pour les deux types de substrat. De plus, on représente sur les mêmes figures, par une ligne horizontale et discontinue, la valeur de la résistance des films avant le recuit.

La résistance carrée augmente progressivement, et de façon exponentielle, avec la température du recuit.

On remarque que la résistance carrée des films, ayant subis des recuits au dessous d'une certaine température, a diminuée par rapport à sa valeur avant recuit. Cette température est 600 ou 800°C, respectivement, pour les substrats en silicium monocristallin poli ou en silicium polycristallin. Pour les recuits à des températures supérieures à celles indiquées, les films redeviennent plus résistifs.

Sur le plan optique, nous relevons sur la figure 38, la réflexion des films déposés sur le silicium poli, pour différentes températures de recuit. Ces spectres ont pratiquement la même allure. Ils présentent des maxima dans le visible et une augmentation de la réflexion dans la zone de l'IR. Ces maxima correspondent à des longueurs d'onde qui varient avec la température du recuit. Ce qui confirme la variation observée de la couleur des films avec cette température. On remarque que la réflexion des films, dans l'IR, augmente avec la conductivité des films. Les films sont ordonnés de la même façon, en considérant leurs conductivités ou leurs réflexion dans l'IR.

L'augmentation de la résistivité des films minces des TCO avec la température du recuit a été observée par d'autres auteurs ^{1,52,63}. Pour des températures de recuit supérieures à celles du dépôt, une augmentation continue de la résistance des films de SnO₂ a été observée, par certains chercheurs ¹. D'autres rapportent le passage par un minimum de la résistivité pour une certaine température de recuit, pour les films de SnO₂⁵² et d'ITO ⁶³. Cette température est dépendante des conditions de dépôt ⁵². Cette dépendance est probablement due aux changements de la microstructure causés par les différentes conditions d'élaboration des films.

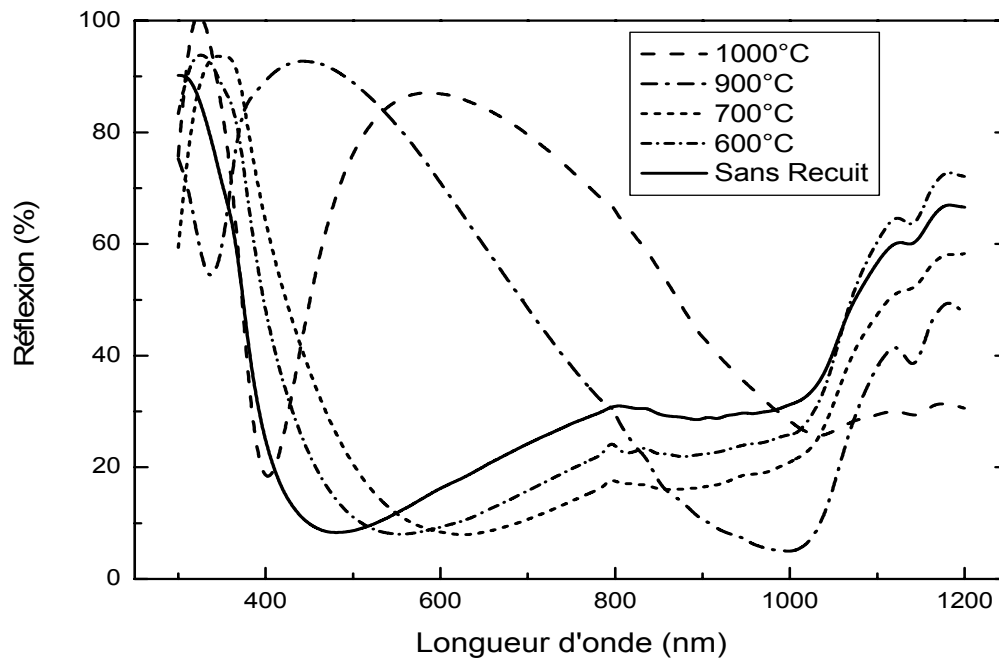


Fig. 38. Spectres de réflexion des films de SnO₂ sur silicium poli avec la température du recuit.

Pour essayer d'expliquer l'origine de la variation de la résistance carrée des films avec le recuit, plusieurs chercheurs^{28,52,64} ont étudié l'effet du recuit sous différentes atmosphères. Sundaram *et al.*⁵² ont rapporté que le recuit sous azote améliore mieux la conductivité des films que le recuit sous air.

Shanthi *et al.*²⁸ rapportent que le recuit à 400°C sous oxygène augmente la résistivité, tandis que ce même recuit sous vide la fait diminuer. De plus, ils ont constaté que le recuit sous hydrogène, azote ou argon a le même effet que le recuit sous vide et l'effet de l'air est identique à celui de l'oxygène. Ils ont déduit donc que l'augmentation de la résistivité après le recuit est due à la présence d'oxygène dans le milieu environnant.

Cox *et al.*⁶⁴ ont étudié l'effet du recuit sous vide sur la surface (110) d'un monocristal de SnO₂. Ils ont rapporté une augmentation de la conductivité surfacique avec la température du recuit jusqu'à 1000 K (environ 700°C). Cette

augmentation est liée à la diminution du rapport de concentrations $[O]/[Sn]$. Le recuit sous vide aux hautes températures a provoqué la désorption de l'oxygène de la surface du matériau. Les lacunes d'oxygène créées sont donc à l'origine d'une augmentation de la concentration des porteurs libres (électrons), qui est responsable de l'augmentation de la conductance surfacique observée.

En effet, nous avons vu qu'il existe un équilibre entre l'oxygène du réseau et celui du milieu ambiant. Une diminution de la pression partielle d'oxygène P_{O_2} crée plus de lacunes d'oxygène dans le réseau, et par conséquent la conductivité des films augmente et *vice versa*. La conductivité des films est proportionnel à la pression partielle d'oxygène P_{O_2} , suivant ¹ :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) P_{O_2}^{-1/6}.$$

E_a est l'énergie d'activation de la conductivité

Pour le cas des films minces polycristallins et d'après certains auteurs^{34,60} le recuit sous air n'affecte pas trop la concentration des porteurs de charge. Les variations observées sur la conductance des films sont dues donc, essentiellement, à des variations de la mobilité des porteurs.

Un autre effet du recuit a été rapporté par L. Bruno ¹. Ce dernier affirme que la stœchiométrie du volume et la quantité d'oxygène à la surface du film augmente avec la durée et la température du recuit sous air. Ces augmentations sont dus à l'adsorption de l'oxygène sous ses différentes formes O_2 ou OH . De plus, ils ont constaté que l'augmentation de la température ou la durée du recuit s'accompagne d'une augmentation de la sensibilité des capteurs de gaz à base de SnO_2 pour les gaz habituellement testés CH_4 , CO et éthanol.

Nous avons suivi l'évolution de la résistance des films à l'air ambiant avec la température, en montée et en descente, jusqu'à $300^\circ C$ (limite de notre plaque chauffante). Ces variations sont représentées sur la figure 39. Cette figure

montre que ces variations ne sont pas réversibles et l'évolution globale de la résistance des films présente une hystérésis.

Durant la montée de température, la résistance passe par un minimum autour de 100°C, puis elle réaugmente légèrement jusqu'à 300°C. Lors de la descente en température, la résistance des films augmente, continûment et exponentiellement, jusqu'au retour à la température ambiante.

Des courbes de même allure ont été obtenues pour des recuits à 400°C sous air ou sous oxygène par Shanthi *et al.*²⁸. Ces chercheurs attribuent ces variations aux phénomènes d'adsorption et désorption de gaz par les films. En se basant sur le modèle de Petritz²⁰, ces mêmes chercheurs ont constaté que la barrière de potentiel aux joints de grains est augmentée après le recuit sous air, attribuant ceci à la diffusion d'oxygène vers ces joints. L'augmentation de la barrière de potentiel va entraîner plus d'obstacles pour le déplacement des porteurs diminuant ainsi leur mobilité.

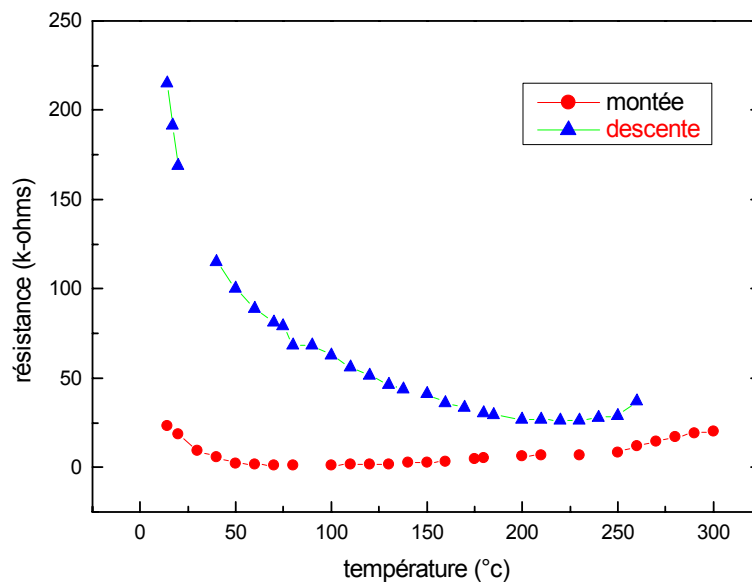


Fig. 39. Variation de la résistance des films en montée et descente de température.

Nous avons vu que la conductivité des films dépend de la barrière de potentiel aux joints de grains. Sur la surface des grains, il existe des états pièges de densité surfacique n_t qui dépend du milieu environnant et elle augmente avec l'adsorption des gaz comme l'oxygène.

Des travaux précédents sur SnO₂, dans notre laboratoire, ont montré que la concentration des porteurs est constante avec la température et que leur mobilité est activée thermiquement d'une énergie de 38 meV. Ceci nous positionne dans le cas où $n_t < Nl$ (voir Ch. I § B-2-iii). La mobilité et la hauteur de la barrière aux joints de grains sont données, respectivement, par :

$$\mu = \mu_0 \exp\left(\frac{\phi_b}{kT}\right),$$

$$\text{et } \phi_b = \frac{e^2 n_t^2}{8\epsilon N} = \frac{e^2 N W^2}{2\epsilon}$$

Nous avons vu que la quantité d'oxygène adsorbée par la surface du film et les joints de grains augmente avec le recuit. La densité d'états pièges est plus importante et beaucoup plus d'électrons sont donc piégés à ces états. La densité des électrons piégés n_t augmente et la zone de charge d'espace W devient plus large. Ce qui entraîne une augmentation de la hauteur de barrière ϕ_b , et par conséquent, une diminution de la mobilité des porteurs et de la conductivité des films.

En fait l'interprétation des variations de la résistance des films avec la température est très difficile à cause des phénomènes complexes et très variés qui prennent part à la surface du matériau. Ces phénomènes peuvent être l'adsorption et désorption de gaz, leur décomposition chimique et leur diffusion, qui sont tous des processus très dépendants de la température.

En effet, d'après R.D.Delgado¹⁰, l'oxygène existe sur la surface de films dans ses formes O_{2 ads}, (O_{2 ads})⁻ et (O_{ads})⁻, à la température ambiante. En augmentant la température, (O_{2 ads})⁻ se transforme en 2(O_{ads})⁻ et la transformation O₂ → O⁻ se fait à T > 160°C. L'oxygène est désorbé de la surface de SnO₂ comme O₂ à 80°C,

comme O_2^- à 150°C et comme O^- ou O^{2-} à 520°C. À des températures supérieures à 600°C, l'oxygène du réseau cristallin peut être désorbé, réduisant ainsi SnO_2 en SnO .

De plus, la désorption de la molécule d'eau commence avant 100°C et se termine à 150°C avec un maximum de désorption à 110°C. La désorption du groupe hydroxyle OH^- se fait entre 250 et 500°C avec un maximum à 400°C. En plus de ce que peut apporter comme altération l'interaction d'autres gaz tel que CO avec la surface des films du dioxyde d'étain.

Ces phénomènes sont dépendants de l'historique des films (c.à.d le type et la quantité des gaz présents sur la surface qui dépendent des différents traitements subis auparavant par l'échantillon). Ceci peut expliquer l'irréversibilité retenue des variations de la résistance des films avec la température. Un recuit sous vide à 400°C constitue un bon moyen pour l'effacement de cette mémoire²⁸.

En conclusion, l'augmentation de la résistivité des films avec le recuit est expliquée d'une part par l'adsorption des espèces gazeuses, notamment l'oxygène, par la surface du film. Ceci élargit la zone de charge d'espace présente à la surface du matériau et diminue ainsi la conductance moyenne mesurée du film.

D'autre part, la diffusion d'oxygène vers les joints de grains augmente la barrière de potentiel entre les grains, qui s'opposent plus aux mouvements des porteurs et diminue ainsi leur mobilité et par conséquent la conductivité des films. Ces effets sont d'autant plus significatifs que la température de recuit est élevée, puisque la quantité d'oxygène adsorbée par le film augmente, elle aussi avec cette température.

Conclusion

Dans ce travail, nous avons élaboré des films minces de dioxyde d'étain par la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), sur différents substrats. Nous avons étudié l'effet des paramètres de dépôt (température de substrat, temps de dépôt et flux d'oxygène) sur les propriétés structurales, électriques et optiques des films obtenus, ainsi que l'effet du recuit aux hautes températures sur ces propriétés.

Le dispositif expérimental utilisé est constitué essentiellement par un tube de pyrex de dimensions réduites par rapport à ceux utilisés auparavant, dans note laboratoire.

Les conditions optimales du dépôt par CVD, pour le dispositif expérimental utilisé, sont :

- flux de gaz porteur : 2 l/min.
- température de substrat : 400°C.
- temps de dépôt : 6 minutes.

Les films obtenus sont de nature polycristalline et cristallisent dans la structure tétragonale rutile de SnO₂ massif. La taille des grains est située entre 100 et 250 Å. Nous avons mis en évidence une corrélation entre celle-ci et l'épaisseur des films.

Dans les conditions optimales, des films d'épaisseur 0.6 µm et de résistivité de l'ordre de $4 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ ont été obtenus. La réduction de la taille du réacteur s'est traduite, essentiellement, par une augmentation du taux de croissance des films et une légère augmentation de leur résistivité.

D'autre part, nous avons attribué les variations de la résistivité des films élaborés, en fonction des paramètres de dépôt, aux changements observés de l'épaisseur et de la taille des grains.

Les films élaborés présentent une forte transmission optique (supérieure à 80 %). L'indice de réfraction change peu avec la longueur d'onde et prend ses

valeurs autour de 1.9. Les énergies de gap direct et indirect calculées pour nos films sont, respectivement, autour de 4.0 et 3.54 eV comparables à celles données par la littérature. Les propriétés optiques des films élaborés ne présentent pas de grand changements avec les conditions de dépôt.

Nous avons effectué également des recuits d'une durée de 30 minutes, sous atmosphère ambiante, entre 500 et 1000°C. Nous avons constaté que la résistance carrée des films augmente progressivement et exponentiellement avec la température de recuit.

Le traitement thermique des films de SnO₂ améliore leur résistivité au dessous d'une certaine température, dépendante du type de substrat. Cette température est de 600 ou 800°C, respectivement, pour les substrats en silicium monocristallin poli ou polycristallin. Ces variations sont dues essentiellement aux variations de la mobilité des porteurs de charge.

Les variations de la résistance surfacique de nos films avec la température du recuit est expliquée par l'adsorption des gaz (notamment l'oxygène sous ses différentes formes) par les joints des grains et la surface du film. La quantité d'oxygène adsorbée par le film est d'autant plus importante que la température du recuit est plus élevée. Ceci explique l'augmentation de la résistance des films élaborés avec la température du recuit.

Comme suite à ce travail, nous envisageons dans un premier lieu d'améliorer la méthode de dépôt : nous avons l'intention de tester différents diamètres du tube de réaction, d'essayer des réacteurs à parois froides ou même de passer à d'autres techniques très utilisées actuellement telles que le Spray⁶⁵ et la technique Sol-gel⁶⁶.

Nous voulons encore réaliser des recuits sous atmosphère contrôlée, pour mieux comprendre l'action des différents gaz sur les propriétés des films. Enfin, nous souhaitons réaliser des capteurs de gaz à base des films de SnO₂, ce qui constitue actuellement une des applications les plus étudiées de ces films⁶⁷.

Références
bibliographiques

- [1]. **L.Bruno** ; Thèse; **Saint-Etienne** ; 1994.
- [2]. **A.K.Zine** ; Magister de Physique ; **USTHB (Alger)** ; 1984.
- [3]. **F.Hamadache** ; Magister de Physique ; **USTHB (Alger)** ; 1995.
- [4]. **R.Otemzabet** ; Thèse de Doctorat d'état ; **USTHB (Alger)** ; 2005.
- [5]. **L.Holland** ; "Vacuum deposition of thin films"; CHAPMAN & HALL, Second Printing 1958.
- [6]. **K.L.Chopra, S.Major et D.K.Pandya** ; Thin Solid Films **102**, 01; 1983.
- [7]. **A.Richardt, A.M.Durand** ; " LE VIDE, Les couches minces – Les couches dures" ; Editions IN FINE 1994.
- [8]. **T.T. Rantala, T.S. Rantala, V.Lantto** ; Surf. Sci. **420**, 103 ; 1999.
- [9]. **Y.Mi, H.Odaka et S.Iwata** ; Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 3453 ; 1999.
- [10]. **Raül Díaz Delgado** ; Thèse ; **Barcelone** ; 2002.
- [11]. **A.M.Bernardus van Mol** ; Thèse ; **Eindhoven** ; 2003.
- [12]. **E.Shanthi, V.Dutta, A.Banerjee et K.L.Chopra** ; J. Appl. Phys. **51** (12), 6243; 1980.
- [13]. **A.E.Rakhshani, Y.Makdisi et H.A.Ramazaniyan** ; J. Appl. Phys. **83** (2), 1049 ; 1998.
- [14]. **D.Ravienda et J.K.Sharma** ; J. Phys. Chem. Solids **46** (8), 945 ; 1985.
- [15]. **Y.S.Hsu et S.K.Ghandhi** ; J. Electrochem. Soc. **127** (7), 1592 ; 1980.
- [16]. **E.Elangovan et K.amamurthi** ; Cyst. Res. Technol. **38** (9), 779 ; 2003.
- [17]. **Z.M.Jarzebski** ; Phys. Stat. Sol. (a) **71**, 13 ; 1982.
- [18]. **S.R.Reddy, A.K.Mallik et S.R.Jawalekar** ; Thin Solid Films **143**, 113; 1986.
- [19]. **J.Volger** ; Phys. Rev **97**, 235 ; 1950.
- [20]. **R.L.Petritz** ; Phys. Rev **104**, 1508 ; 1956.
- [21]. **J.W.Orton et M.J.Powell** ; Rep. Prog. Phys. **43**, 1263 ; 1980.
- [22]. **P.Breuil** ; Thèse; **Saint-Etienne** ; 1989.
- [23]. **A.K.Saxena, R.Thangaraj, S.P.Sing et O.P.Agnihotri** ; Thin Solid Films **131**, 121; 1985.

- [24]. **S.Nicolletti, L.Dori, G.C.Cardinali et A.Parisini** ; Sens. Actuators B **60**, 90 ; 1999.
- [25]. **S.Belkaid** ; Magister de Physique ; **USTHB (Alger)** ; 1984.
- [26]. **A.Boumedienne** ; Magister de Physique ; **USTHB (Alger)** ; 1988.
- [27]. **H.Cachet, J.Bruneaux, G.Flocher, C.Lévy-Clément, C.Vard, M.Neumann-Spallart** ; Sol. Energy Mater. Sol. Cells **46**, 101 ; 1997.
- [28]. **E.Shanthi, A.Banejee, V.Dutta et K.LChopra** ; Thin Solid Films **71**, 237 ; 1980.
- [29]. **A.Guibadji** ; Magister de Physique ; **USTHB (Alger)** ; 1988.
- [30]. **P.S. Patil** ; Mater. Chem. Phys. **59**, 185 ; 1999.
- [31]. **A.K.Abass** ; Solid State Commun. **61** (8), 507 ; 1987.
- [32]. **S.Belgacem et R.Bennaceur** ; Revue Phys. Appl. **25**, 1245 ; 1990.
- [33]. **E.Ocampo, R.Arce, R.R.Koropecski et R.H.Ruitrigo** ; Sol. Energy Mater. Sol. Cells **36**, 327 ; 1995.
- [34]. **B.Thangaraju** ; Thin Solid Films **402**, 71 ; 2002.
- [35]. **D.Zaouk, A.Khoury, C.Llinares, J-P.Charles, J.Bechara** ; J. Appl. Phys. **87** (10), 7539 ; 2000.
- [36]. **D.Jousse** ; Phys. Rev B **31** (8), 5335 ; 1985.
- [37]. **J.S.Maudes et T.Rodriguez** ; Thin Solid Films **69**, 183 ; 1980.
- [38]. **H.De Waal et F.Simonis** ; Thin Solid Films **77**, 253 ; 1981.
- [39]. **E.Leja, T.Pisarkiewicz et A.Kolodziej** ; Thin Solid Films **67**, 45 ; 1980.
- [40]. **R.Dolbec, M.A.El Khakani, A.M.Serventi, M.Trudeau et R.G.Saint-Jacques** ; Thin Solid Films **419**, 230 ; 2002.
- [41]. **H.Kobayashi, Y.Uebou, T.Ishida, S.Tamura, S.Mochizuki, T.Mihara, M.Tabuchi, H.Kageyama et Y.Yamamoto** ; J. Power Sour. **281-282**, 228 ; 1996.
- [42]. **T.Ishida, O.Tabata, J.Park, S.H.Shin, H.Magara, S.Tamura, S.Mochizuki et T.Mihara** ; Thin Solid Films **97-98**, 229 ; 2001.
- [43]. **P.Y.Liu, J.F.Chen et W.D.Sun** ; Vacuum **76**, 7 ; 2004.

- [44]. **T.P.Chow, M.Ghezso et B.J.Baliga**; J. Electrochem. Soc. **129** (5), 1040 ; 1982.
- [45]. **R.Kalbskopf** ; Thin Solid Films **77**, 65 ; 1981.
- [46]. **R.D.Tarrey et T.A.Raju** ; Thin Solid Films **128**, 181; 1985.
- [47]. **N.Bouras et N.Kesri** ; 6^{ème} Congrès National de la Physique et ses Applications (CNPA VI) ; Tizi-Ouzou ; 2004.
- [48]. **S.M.Lee, D.L.Kim, H.J.Youn et K.S.Yong**; Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 407 ; 2000.
- [49]. **K.H.Kim et J.S.Chun**; Thin Solid Films **141**, 287 ; 1986.
- [50]. **K.B.Sundaram et G.K.Bhagavat**; Thin Solid Films **78**, 35 ; 1981.
- [51]. **K.B.Sundaram et G.K.Bhagavat** ; J. Phys. D: Appl. Phys. **14**, 333 ; 1981.
- [52]. **K.B.Sundaram et G.K.Bhagavat** ; J. Phys. D: Appl. Phys. **16**, 69 ; 1983.
- [53]. **Y.P.Yadava, G.Denicoló, A.C.Arias, L.S.Roman, I.A.Hümmelgen** ; Mater. Chem. Phys. **48**, 263 ; 1997.
- [54]. **G.Sanon, R.Rup et A.Mansingh** ; Thin Solid Films **190** (2), 287 ; 1990.
- [55]. **M.Kojima, H.Kato, A.Imai et A.Yoshida** ; J. Appl. Phys. **64** (4), 1902 ; 1988.
- [56]. **T.Muranoi et M.Furukochi** ; Thin Solid Films **48**, 309 ; 1978.
- [57]. **P.Rajaram, Y.C.Goswani, S.Rajagopalan et V.K.Gupta** ; Mater. Letters **57**, 158 ; 2002.
- [58]. **S.C.Ray, M.K.Karanjai et D.Dasgupta**; Thin Solid Films **307**, 221 ; 1997.
- [59]. **K.S.Kim, S.Y.Yoon, W.J.Lee et K.H.Kim** ; Surf. Coat. Technol. **138**, 229 ; 2001
- [60]. **J.Puetz, G.Gasparro et M.A.Aegerter** ; Thin Solid Films **442**, 40 ; 2003.
- [61]. **S.K.Song** ; Phys. Rev. B **60** (15), 11137 ; 1999.
- [62]. **J.Y.Kim, E.R.Kim, Y.K.Han, K.H.Nam et D.W.Ihm** ; Jpn. J. Appl. Phys. **41**, 237 ; 2002.
- [63]. **M.J.Alam et D.C.Cameron** ; Thin Solid Films **420**, 76 ; 2002.
- [64]. **D.F.Cox, T.B.Fryberger et S.Semancik** ; Phys. Rev. B **38**, 2072 ; 1988.

- [65]. **G.Korotcenkov, A.Cornet, E.Rossinyol, J.Arbiol, V.Brinzari et Y.Blinov ;**
Thin Solid Films **471**, 310 ; 2005.
- [66]. **X.C. Chen ;** Mater. Letters; **59** (10); 1239; 2005.
- [67]. **L.Gajdošik ;** Sens. Actuators B **106**, 691 ; 2005.

