



HAL
open science

Étude de la formation et du rôle des nanoparticules dans l'élaboration de couches minces d'oxyde d'étain par PECVD

Marie Jubault

► **To cite this version:**

Marie Jubault. Étude de la formation et du rôle des nanoparticules dans l'élaboration de couches minces d'oxyde d'étain par PECVD. Génie des procédés. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2009. Français. NNT: . tel-00464688

HAL Id: tel-00464688

<https://theses.hal.science/tel-00464688>

Submitted on 17 Mar 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité
Génie des procédés et technologies avancées

Présentée par
Mlle Marie JUBAULT

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Étude de la formation et du rôle des nanoparticules dans
l'élaboration de couches minces d'oxyde d'étain par PECVD**

soutenue le 18 septembre 2009, devant le jury composé de :

Mme F. ARÉFI-KHONSARI	<i>Professeur de l'université Paris VI</i>	Directrice de thèse
M. K. HASSOUNI	<i>Professeur de l'université Paris XIII</i>	Rapporteur
M. F. KRCMA	<i>Professeur à l'université de Brno</i>	Rapporteur
M. L. BOUFENDI	<i>Professeur de l'université d'Orléans</i>	Examineur
M. M. CASSIR	<i>Professeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie Paris</i>	Examineur
M. J. PULPYTEL	<i>Maitre de conférence à l'université Paris VI</i>	Examineur
M. D. MORVAN	<i>Professeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie Paris</i>	Invité

**THÈSE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité
Génie des procédés et technologies avancées

Présentée par
Mlle Marie JUBAULT

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Étude de la formation et du rôle des nanoparticules dans
l'élaboration de couches minces d'oxyde d'étain par PECVD**

soutenue le 18 septembre 2009, devant le jury composé de :

Mme F. ARÉFI-KHONSARI	<i>Professeur de l'université Paris VI</i>	Directrice de thèse
M. K. HASSOUNI	<i>Professeur de l'université Paris XIII</i>	Rapporteur
M. F. KRCMA	<i>Professeur à l'université de Brno</i>	Rapporteur
M. L. BOUFENDI	<i>Professeur de l'université d'Orléans</i>	Examineur
M. M. CASSIR	<i>Professeur l'École Nationale Supérieure de Chimie Paris</i>	Examineur
M. J. PULPYTEL	<i>Maitre de conférence à l'université Paris VI</i>	Examineur
M. D. MORVAN	<i>Professeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie Paris</i>	Invité

The most exciting phrase to hear in science, the one that heralds new discoveries, is not "eureka" (I found it !) but rather, "hmmm...that's funny.."

I. Asimov

REMERCIEMENTS

Me voilà arrivée à l'étape la plus redoutée de la thèse : l'écriture des remerciements. Non pas que je n'ai pas l'impression d'avoir quiconque à remercier pour ces 4 années, mais parce que d'une part, je ne suis pas sûre de savoir trouver toujours les mots justes pour exprimer ma pensée, parce que d'autre part, il y a toujours la crainte d'oublier quelqu'un. Dans l'hypothèse où votre nom ne figure pas dans ses pages, et que vous m'avez pourtant été d'une aide précieuse, je vous remercie par avance.

J'ai réalisé mon travail de thèse au Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitements de Surface, à l'École Nationale Supérieure de Chimie Paris, de septembre 2005 à septembre 2009. J'adresse mes sincères remerciements aux directeurs successifs, les professeurs Jacques Amouroux et Daniel Morvan, pour m'y avoir accueillie.

Je tiens à remercier en premier lieu le professeur Farzaneh Aréfi-Khonsari qui a dirigé cette thèse. Malgré un emploi du temps surchargé par ses nombreuses responsabilités, elle a toujours su se rendre disponible et être à l'écoute dans les moments de doutes.

J'ai bénéficié des recherches effectuées par mes prédécesseurs, en particulier Jérôme Pulpytel, que je remercie pour m'avoir permis de commencer ma thèse sur de bonnes bases. Je le remercie également pour l'aide qu'il m'a apportée à bien des niveaux. Je le remercie tout particulièrement pour ses paroles, la veille de ma soutenance, et le jour J, même si je dois avouer que je n'ai pas suivi le programme de préparation à la lettre ce matin là.

Je tiens à remercier chaleureusement Willy Morscheidt pour m'avoir fait profiter de ses nombreuses connaissances, tant en physique, et modélisation dans le cadre de ma thèse, qu'en génie chimique lors des enseignements que j'ai dispensés durant ma dernière année de thèse. Grâce à toi, je réaliserais bientôt un réacteur plasma en origami (comprenez qui pourra).

Merci à tous les professeurs et maîtres de conférences, travaillant sur d'autres thèmes de recherche, et auprès de qui j'ai pu apprendre beaucoup : Michaël Tatoulian (et son Puerto Cabello), Cédric Guyon (merci de ta patience), Frédéric Rousseau, Malek Benmansour, Michel Minier, et toute l'équipe d'enseignement.

Je remercie également toutes les personnes qui ont contribué au bon déroulement de cette thèse, et qui m'ont apportées leurs connaissances : Nadhira Laidani et son équipe de l'institut Bruno Kessler pour leur accueil chaleureux, Laifa Boufendi, pour avoir pris de son temps afin de me faire comprendre toutes les subtilités des plasmas poudreux, Frédérique Donsanti, (ravie de continuer à bosser avec toi), Jean Rousset, le maître de l'électrochimie, Stephan Borensztajn (merci pour tes magnifiques images, et tout le reste) et Frédéric Prima (on se retrouve au Bambou's).

Merci à tous mes « collègues » (spéciale dédicace) et amis : Sylvain Rousseau, Guillaume Da Rold, et je n'oublie pas ceux qui sont passés au labo : Audrey, Rémy, Alex, Michael, Mamadou et Camel (on a toujours une revanche à prendre au bab' !), Véronique (docteur ès génie des procédés culinaires) et Nathalie (aie confiance en toi), Virendra, Jeanne, et tous les autres.

Un énorme merci à Lamia Braci et Ghazal Golshiri pour leur gentillesse, leur compréhension, pour toutes les discussions que nous avons eues, pour toutes nos pauses thés, qui ont rendu ma dernière année de thèse plus douce.

Bon courage dans ta nouvelle carrière Ghazal ! Et fais attention à toi ! Lamia et Guillaume : courage ! Je serais là à vos soutenances fin décembre !

Je souhaite également plein de réussite aux futurs docteurs du labo : Cyril Fourmont, Marjorie Foix (merci pour le reportage), Nir Eliezer (בטו יכה התא), et tous ceux que je n'ai pas eu le temps de connaître.

Je remercie également mes parents et mon frère (je commence à avoir la vague impression de recevoir un César) pour la force qu'ils me donnent. Et Tom : ne lâche rien ! Un jour on ouvrira un garage ensemble !

A mes oncles, tantes, frères, sœurs, beaux frères, belles sœurs, cousine, filleul(e)s : vous n'imaginez pas à quel point j'ai été touchée par votre présence à ma soutenance !

Je remercie mon amie, ma sœur, Carole, pour tous les fous rires qu'on a partagés et qu'on partagera encore. Tu es une maman géniale ! J'en profite pour remercier Hugues : tu arriveras à me vexer un jour, t'inquiète pas.

Je souhaiterais également remercier Bertrand, pour son infinie patience, sa gentillesse, pour avoir su être exactement la personne qu'il fallait à tous les instants, et pour être toujours à mes côtés.

Enfin, je remercie toute ma famille, et elle est nombreuse, pour son soutien indéfectible.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	7
TABLE DES MATIÈRES	10
TABLE DES ILLUSTRATIONS	17
LISTE DES TABLEAUX	23
INDEX DES SYMBOLES	25
CONVERSION DES UNITÉS UTILISÉES DANS LE SYSTÈME INTERNATIONAL	25
CHAPITRE 1 INTRODUCTION GÉNÉRALE	27
1. CONTEXTE DE L'ÉTUDE	27
2. STRATÉGIE DE RECHERCHE.....	29
3. PLAN DU MANUSCRIT	30
4. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE L'INTRODUCTION GÉNÉRALE	31
CHAPITRE 2 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE : L'OXYDE D'ÉTAIN ET SES MÉTHODES DE DÉPÔTS, LES PLASMAS POUDREUX ET LEURS DIAGNOSTICS	33
1. INTRODUCTION	35
2. PROPRIÉTÉS ET TECHNIQUES D'ÉLABORATION DE FILMS MINCES D'OXYDE D'ÉTAIN	35
2.1. Des propriétés particulières	36
2.1.1 Un oxyde transparent et conducteur	36
2.1.2 L'oxyde d'étain cristallin.....	38
2.1.3 L'oxyde d'étain amorphe.....	40
2.1.4 Effet de la morphologie du film sur ses propriétés électriques.....	41
2.1.4.1. Influence de l'épaisseur	42
2.1.4.2. Effet de la taille des grains	43
2.2. Amélioration des performances des couches minces de SnO ₂ par le dopage	45
2.3. Applications de l'oxyde d'étain	46
2.4. Méthodes de dépôt de couches d'oxyde d'étain nanocristallins.....	48

2.4.1	Les procédés PVD.....	49
2.4.1.1.	La pulvérisation sous vide.....	49
2.4.1.2.	L'ablation par laser pulsé (PLD)	49
2.4.2	Le dépôt chimique en phase vapeur ou CVD	50
2.4.2.1.	La pyrolyse de spray	50
2.4.2.2.	Le procédé sol-gel.....	51
3.	LE PROCÉDÉ DE DÉPÔT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR ASSISTÉ PAR PLASMA (PECVD)	52
3.1.	Les plasmas produits en laboratoire	52
3.2.	Caractéristiques et avantages de la technique de dépôt par PECVD radiofréquence	53
3.2.1	Intérêt de la polarisation du substrat	54
3.2.2	Avantages du procédé PECVD.....	54
3.2.3	Processus de formation d'un dépôt par PECVD	54
3.2.4	Structure des films formés par PECVD.....	55
3.3.	Intérêt du fonctionnement en mode pulsé	57
3.4.	Les modes de croissances de couches minces.....	58
3.4.1	Classification des modes de croissance	59
3.4.2	Paramètres contrôlant la microstructure des couches minces de SnO ₂ déposées par plasma	60
4.	PLASMA POUFREUX.....	65
4.1.	Comparaison des caractéristiques des plasmas Ar/O ₂ /TME et Ar/SiH ₄	66
4.2.	Mécanisme de formation des poudres : l'exemple de la décharge argon-silane	66
4.3.	Forces exercées sur une particule chargée dans un plasma RF.....	68
4.4.	Explications sur l'apparition d'un espace dépourvu de poudre, le <i>void</i>	69
4.5.	Enjeux de la maîtrise du plasma poudreux pour l'amélioration des propriétés des films de SnO ₂ – propriétés des nanoparticules.....	70
4.6.	Techniques de suivi de la formation des poudres in situ	71
5.	REVÊTEMENT D'UN SUBSTRAT THERMOSENSIBLE PAR UN FILM MINCE.....	73
5.1.	De l'utilité du dépôt sur substrat polymère.....	73
5.2.	Revue des procédés plasmas utilisés pour le dépôt sur polycarbonate	74
5.2.1	Traitement par un plasma d'argon	75
5.2.2	Traitement par un plasma oxygéné	76
5.2.3	Autres compositions de plasma utilisées pour le traitement de polycarbonate	78
6.	CONCLUSION DU CHAPITRE 1	79
7.	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 1	80

CHAPITRE 3 TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES UTILISÉES POUR LE DIAGNOSTIC DE LA PHASE

PLASMA ET LA CARACTÉRISATION DES FILMS **89**

1.	INTRODUCTION.....	91
2.	DÉPÔT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR ASSISTÉ PAR PLASMA (PECVD)	91

2.1. Description du procédé.....	91
2.1.1 Schéma du réacteur	91
2.1.2 Substrats utilisés dans cette étude.....	93
2.1.3 Électrode porte-substrat sans refroidissement.....	94
2.1.4 Électrode porte-substrat refroidissante	97
2.2. Conditions expérimentales	99
3. TECHNIQUES DE SUIVI EN LIGNE DU PROCÉDÉ	100
3.1. Sonde de tension pour le suivi de la formation des poudres.....	100
3.1.1 Rappel : la tension d'autopolarisation.....	100
3.1.2 Mise en place du dispositif	102
3.1.3 Test préliminaire dans un plasma He/O ₂ /TME.....	103
3.1.4 Description d'une courbe de tension V _{DC}	105
3.2. Analyse chimique des effluents du plasma par spectroscopie de masse	106
4. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DES FILMS DE SNO₂	107
4.1. Mesure des propriétés électriques	107
4.1.1 Mesure de la résistance carrée	107
4.1.2 Mesure des concentration et mobilité des porteurs de charge	108
4.2. Mesure des propriétés optiques.....	109
4.2.1 Calcul du gap et estimation de l'épaisseur à partir des courbes de transmission optique	109
4.2.1.1. Choix de la méthode de mesure des spectres de transmission des couches déposées.....	110
4.2.1.2. Détermination des constantes optiques des films.....	111
4.2.2 Étude du spectre d'absorption.....	114
4.2.3 Analyse des films par spectroscopie de photoélectrons sous rayons X	115
4.3. Analyse de la cristallinité des films et poudres d'oxyde d'étain	117
4.3.1 Bref rappel du principe de la microscopie électronique en transmission	117
4.3.2 Méthode d'exploitation d'un cliché de diffraction électronique	118
4.3.3 Détermination des d _{hkl}	119
4.3.4 Préparation et analyses des échantillons	120
5. CONCLUSION DU CHAPITRE 2	121
6. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 2	121

CHAPITRE 4 ÉTUDE DE LA FORMATION DES POUDRES DANS LE PLASMA ET CORRÉLATION AVEC LES PROPRIÉTÉS DES FILMS OBTENUS PAR PECVD EN MODE CONTINU 125

1. INTRODUCTION	127
2. CORRÉLATION PLASMA/FILM PAR L'ÉTUDE DE DÉPÔTS DE FILMS MINCES D'OXYDE D'ÉTAIN SUR VERRE EN MODE CONTINU	128
2.1. Étude de l'influence de la distance inter - électrode	130
2.1.1 Suivi de la tension d'autopolarisation lors de l'augmentation de la distance inter-électrode	130

2.1.2	Modification de la morphologie des films déposés	134
2.1.3	Conclusion sur l'étude de l'influence de la distance inter-électrode sur les propriétés de l'oxyde d'étain et du plasma.....	138
2.2.	Effet du dopage au fluor sur la dynamique de formation des poudres et sur les propriétés des films de SnO ₂	139
2.2.1	Étude des variations de l'évolution de la tension d'autopolarisation de l'électrode douche lors de l'ajout de SF ₆ dans la décharge.....	139
2.2.2	Étude de la morphologie et des propriétés électriques des films de SnO ₂ dopés et non dopés ...	141
2.2.3	Étude des propriétés optiques des échantillons dopés par spectrophotométrie.....	144
2.2.3.1.	Analyse globale des spectres de transmission optique	144
2.2.3.2.	Modélisation par les loi d'Urbach et Tauc	146
2.2.4	Conclusions sur l'étude de l'influence de l'ajout de SF ₆ dans la décharge.....	149
3.	ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES DU PROCÉDÉ SUR L'ÉVOLUTION DE LA TENSION D'AUTOPOLARISATION.....	150
3.1.	Variation des débits de gaz	151
3.1.1	Variation du débit d'oxygène.....	152
3.1.1.1.	Comparaison entre un plasma avec et sans oxygène	152
3.1.1.2.	Influence du débit d'oxygène sur la formation de la première génération de poudre dans une décharge O ₂ /TME.....	154
3.1.1.3.	Conclusion sur le rôle de l'oxygène dans la formation des poudres	156
3.1.2	Variation du débit d'argon.....	157
3.1.2.1.	Effet de l'argon sur la cinétique de croissance de la première génération de poudre.....	157
3.1.2.2.	Conclusion sur le rôle de l'argon dans la formation des poudres.....	158
3.1.3	Variation du débit de tétraméthylétain	159
3.1.3.1.	Évolution des temps caractéristiques de formation de la première génération de poudre.....	160
3.1.3.2.	Conclusion sur l'influence du débit de TME	165
3.1.4	Conclusion sur l'influence de la composition chimique sur la formation des poudres.....	166
3.2.	Variation de la puissance appliquées aux électrodes	166
3.2.1	Électrode douche	166
3.2.2	Polarisation RF de l'Électrode porte-échantillon	168
3.2.3	Conclusion sur l'influence de la puissance sur la formation des poudres.....	169
3.3.	Variation de la température de paroi du réacteur	169
3.4.	Variation de la pression de travail	171
4.	RÉSUMÉ DES PHASES DE CROISSANCE DES POUDES ET SUGGESTION DE MÉCANISMES	173
5.	CONCLUSION SUR L'ÉTUDE DE LA CROISSANCE DE FILMS ET POUDES D'OXYDES D'ÉTAIN PAR PECVD EN MODE CONTINU	175
6.	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 3.....	176

CHAPITRE 4 ÉTUDE DU DÉPÔT D'OXYDE D'ÉTAIN PAR PECVD EN MODE PULSÉ ET APPLICATION AU POLYCARBONATE 181

1. INTRODUCTION	183
2. ENREGISTREMENT DE LA V_{DC} EN PLASMA PULSÉ.....	184
3. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES TEMPS D'ALLUMAGE ET D'EXTINCTION DE LA DÉCHARGE SUR LES PROPRIÉTÉS DES FILMS D'OXYDE D'ÉTAIN	185
3.1. Influence sur la vitesse de croissance des films	186
3.1.1 Rôle du t_{on}	187
3.1.2 Rôle du t_{off}	192
3.1.3 Conclusion sur l'influence des t_{on} et t_{off} sur la vitesse de croissance des films de SnO_2	196
3.2. Modification de la morphologie des films en fonction des temps d'allumage et d'extinction	197
3.2.1 En fonction du t_{on}	197
3.2.2 En fonction du t_{off}	200
3.3. Influence sur les propriétés électriques des films déposés	201
3.3.1 Rôle du t_{on}	202
3.3.2 Rôle du t_{off}	204
3.4. Étude de la composition chimique des films de SnO_2	204
3.4.1 Analyse par spectroscopie Auger dynamique	205
3.4.2 Analyses par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) des films déposés par plasma pulsé	206
3.4.2.1. Influence du t_{on} sur la composition chimique et la stœchiométrie des films.....	206
3.4.2.2. Influence du t_{off} sur la composition chimique et la stœchiométrie des films	210
3.4.2.3. Remarque	212
3.4.3 Analyse de la structure de bande des films de SnO_2	212
4. ANALYSE DE LA CRISTALLINITÉ DES FILMS OBTENUS PAR PLASMA PULSÉ ET CONTINU	213
4.1. Caractérisations des dépôts de SnO_2 déposé par PECVD.....	213
4.1.1 Analyses des poudres récoltées pendant un plasma continu	213
4.1.2 Analyses de poudres récoltées pendant un plasma pulsé.....	215
4.1.3 Observation d'un film déposé par plasma pulsé sur grille in-situ	216
4.1.4 Observation de poudres de structures orthorhombiques.....	218
4.1.5 Caractérisation de la nanostructure des films par spectroscopie micro-Raman	219
5. DÉPÔT DE FILMS D'OXYDE D'ÉTAIN SUR POLYCARBONATE	221
5.1. Dépôt par plasma continu.....	222
5.2. Dépôt par plasma pulsé et influence du prétraitement.....	223
5.2.1 Lien entre substrat et accumulation de poudres	226
5.2.2 Influence du substrat sur la rugosité du film déposé	226
5.2.3 Analyse d'un film de SnO_2 déposé sur PC par Auger dynamique	228
5.2.4 Conclusion sur les dépôts sur polycarbonate.....	228
6. COMPARAISON DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX AVEC UN MODÈLE	229

6.1. Présentation du modèle développé au laboratoire.....	229
6.1.1 Les équations de fluide	230
6.1.2 Charge des particules.....	231
6.1.3 Les équations de transport	232
6.2. Estimation des différentes forces agissant sur les particules	233
7. CONCLUSION DU CHAPITRE 4	235
8. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 4.....	236

CONCLUSION GÉNÉRALE **239**

ANNEXE 1 : COMMUNICATIONS **243**

1. PRÉSENTATIONS ORALES :	243
2. COMMUNICATION PAR AFFICHE	243
3. PUBLICATIONS AVEC COMITÉ DE LECTURE :	244
4. PUBLICATIONS AVEC COMITÉ DE LECTURE DU RÉSUMÉ :	244

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Chapitre 1 Synthèse bibliographique : l'oxyde d'étain et ses méthodes de dépôts, les plasmas poudreux et leurs diagnostics

Figure 1-1: Maille élémentaire de l'oxyde d'étain SnO ₂ dans la structure cristalline tétragonale de type rutile.....	39
Figure 1-2 : Diagramme schématisé des processus de transition directe et indirecte dans un semiconducteur	39
Figure 1-3: Structure de bandes de SnO ₂ cristallin rutile d'après Robertson [Rob79]	39
Figure 1-4: Influence de l'épaisseur de film de ZnO:Al sur la résistivité effective $R_{carré} \cdot d$, et la mobilité des électrons à différentes pression de travail [Vol07]	42
Figure 1-5: Images MEB d'un film mince et d'un film épais de ZnO:Al déposés à 0,38 et 1,5 mbar	43
Figure 1-6: Schématisation des agglomérats de particules	44
Figure 1-7: Schéma des réactions responsables d'un dépôt par plasma	55
Figure 1-8 : Couche obtenue par une croissance de type Volmer-Weber.....	59
Figure 1-9: Couche obtenue par une croissance de type Franck-Van der Merwe.....	59
Figure 1-10: Couche obtenue par une croissance de type Stranski-Krastanov	60
Figure 1-11: Image MEB de film de SnO ₂ par PECVD, pour différentes position du substrat dans le plasma : a) milieu du plasma et b) en éloignant le substrat de la zone d'injection (en post-décharge) [Hua06] .	62
Figure 1-12: Image MEB de la tranche et de la surface de film de SnO ₂ déposé par PECVD à différentes températures de substrat a) 275°C, b) 325°C, c) 375°C et d) 425°C [Lee07]	63
Figure 1-13 : Schéma de la formation de particules dans un plasma de gaz réactifs	67
Figure 1-14 : Générations successives de poudres et void visualisés grâce à une caméra.....	70
Figure 1-15 : Résultat des mesures de nanoindentation AFM, sur un substrat de PC traité par plasma d'oxygène, et sur un substrat de contrôle.....	77

Chapitre 2 Techniques expérimentales utilisées pour le diagnostic de la phase plasma et la caractérisation des films

Figure 2-1 : Schéma simplifié du réacteur PECVD.....	92
Figure 2-2 : Formule du polycarbonate	93
Figure 2-3 : Suivi en ligne de la température de l'électrode porte-échantillon, sous plasma d'argon 10 sccm et une pression de 15 Pa, avec et sans polarisation	95
Figure 2-4 : Schéma des densités électroniques et ioniques, et des variations de potentiels entre un plasma et une paroi	96
Figure 2-5 : Schéma et photographie de l'électrode porte-échantillon refroidie par un circuit d'eau.....	98

Figure 2-6 : Température du substrat en fin de traitement en fonction de la tension appliquée à l'électrode porte-échantillon. V (électrode douche)=680V, $t=15$ min, plasma Ar/O ₂	99
Figure 2-7: Relations entre la densité électronique et la tension d'autopolarisation dans un plasma radiofréquence d'Ar/SiH ₄ . [Thèse de M.C. Jouanny, Université d'Orléans, 2005].....	101
Figure 2-8: Schéma du montage de la sonde de tension pour le suivi de la V_{DC} de l'électrode douche..	102
Figure 2-9: Évolution de la tension d'autopolarisation de l'électrode douche lors d'un plasma argon/oxygène et argon/oxygène/TME.....	103
Figure 2-10 : Évolution de la tension d'autopolarisation de l'électrode douche pendant un plasma d'He/O ₂ /TME, d'Ar/O ₂ /TME, et d'Ar/O ₂ dans les proportions respectives de 3/13/0,15 sccm. Puissance de l'électrode douche =20W. Puissance de l'électrode porte-substrat=20 W.....	104
Figure 2-11 : Évolution de la tension V_{DC} dans un plasma Ar/O ₂ /TME/SF ₆ , puissance de l'électrode douche et de l'électrode porte-substrat respectivement 20W/20W.	105
Figure 2-12: Courbes de transmission du verre et du dépôt d'oxyde d'étain sur verre, en faisant un blanc de l'air. En rouge: courbe de transmission de l'oxyde d'étain sur verre, en ayant fait un blanc d'un substrat de verre nu.....	110
Figure 2-13 : Spectre de transmission optique d'un film de SnO ₂ déposé sur polycarbonate par PECVD pulsé.....	111
Figure 2-14: Modèle de l'ensemble film/substrat baignant dans l'air	112
Figure 2-15: Étude du spectre de transmission optique par la méthode des enveloppes.....	113
Figure 2-16: Spectre XPS global des éléments, d'un échantillon d'oxyde d'étain déposé sur verre par plasma	116
Figure 2-17: Détermination de V_{Bmax} à partir du spectre XPS de la bande de valence de SnO ₂	117
Figure 2-18 : représentation schématique de la formation d'un faisceau diffracté	119
Figure 2-19 : Schéma du réacteur avec ajout du porte-grille pour la collection de poudre in-situ	120

Chapitre 3 Étude de la formation des poudres dans le plasma et corrélation avec les propriétés des films obtenus par PECVD en mode continu

Figure 3-1: Évolution de la V_{DC} et de la luminosité d'un plasma Ar/O ₂ /TME dans les conditions standards, en fonction du temps.....	129
Figure 3-2: Évolution de la VDC pour une distance inter-électrode variable :Die = 25, 30, 35, 40 mm. Décharge Ar/O ₂ /TME dans les conditions habituelles. Les courbes ont été décalées verticalement pour une meilleure lisibilité.....	130
Figure 3-3: a)Durée des oscillations de la V_{DC} de l'électrode douche (carré) et de l'épaisseur des films (étoile) en fonction de la distance inter-électrode et b) Durée des phases montantes (rond) et descendantes (carré) en fonction de la D_{ie}	131
Figure 3-4 : Schéma explicatif des paramètres de calcul du facteur R_t	132
Figure 3-5: Position relative du minimum de $ V_{DC} $ (R_t) en fonction de la distance inter-électrode	133

Figure 3-6 : Images MEB-FEG de films d'oxyde d'étain déposés dans les conditions standard, pour différentes distances inter-électrode (échelle 100 nm). En encart, distribution des diamètres de Féret des particules.....	135
Figure 3-7: Images MEB-FEG de films d'oxyde d'étain déposés à une distance de a) 2,5 cm, b) 3 cm, c) 3,5 cm et d) 4 cm à une échelle de 500 nm.....	136
Figure 3-8: Variation de la conductivité des films d'oxyde d'étain déposé par PECVD en fonction de la distance inter-électrode, dans un plasma Ar/O ₂ (d'après les travaux de F. Hellegouarc'h)[Hel98]	137
Figure 3-9: Variation de la concentration molaire d'ion O ₂ ⁺ en fonction de la distance inter-électrode, dans un plasma Ar/O ₂	138
Figure 3-10: Comparaison de l'évolution de la V _{DC} de l'électrode douche dans un plasma Ar/O ₂ /TME et Ar/O ₂ /TME/SF ₆ (0,01 sccm et 0,015 sccm), P _{douche} = 20W, sans polarisation.....	140
Figure 3-11: Observation par MEB des poudres déposées sur les films de SnO ₂ et SnO ₂ :F produits. L'image est en négatif pour une meilleure visualisation des poudres (en noir).....	141
Figure 3-12: Image MEB des films d'oxydes d'étain dopés et non dopés, grossissement x50K.....	143
Figure 3-13: Courbes de transmission de films de SnO ₂ déposés par plasma continu, sans dopage et avec dopage pour deux débits de SF ₆ différents (0,01 sccm et 0,015 sccm)	145
Figure 3-14: Variation de $\alpha(h\nu)$ en fonction de l'énergie du faisceau lumineux, dans la zone de forte absorption, pour les films de SnO ₂ et SnO ₂ :F. Lissage par la loi de Tauc.....	147
Figure 3-15: Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du rayonnement incident, pour un film de SnO ₂ déposé en continu. La courbe rouge en trait plein correspond à une corrélation exponentielle de type $y=y_0+a_0\exp(x-x_0/t_1)$, dont les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau en insert.	147
Figure 3-16: Évolution de la V _{DC} de l'électrode douche pendant 1, 5 s après l'allumage de la décharge, dans un mélange Ar/TME et Ar/O ₂ /TME	152
Figure 3-17: Évolution de la 7ème harmonique de tension et diamètre des particules en fonction du temps, d'après Hong et al.[Hon03]	153
Figure 3-18: a) Évolution de la V _{DC} dans un plasma O ₂ /TME, en faisant varier le débit d'oxygène (courbes décalées verticalement) et b) Évolution de la valeur moyenne de la V _{DC} en fonction du débit d'oxygène	155
Figure 3-19 : a)Évolution de la V _{DC} dans un plasma Ar/TME/O ₂ , à débit d'oxygène variable. En encart, zoom sur la formation première génération de poudres à Q(O ₂) = 0,20 sccm et b) Durée de la première génération en fonction du débit d'oxygène	155
Figure 3-20: a) Évolution de la tension d'autopolarisation dans un plasma O ₂ /TME avec et sans argon, entre 0 et 10 s, et b) pendant la première seconde après l'allumage du plasma (courbes décalées verticalement).....	158
Figure 3-21: Évolution de la V _{DC} dans un plasma Ar/O ₂ /TME pour le débit standard de TME (0,15 sccm), et pour un débit double (0,30 sccm). Les courbes sont décalées verticalement.	159

Figure 3-22: Définition des zones étudiées sur la courbe de V_{DC} . Ici la courbe correspond à une décharge dans les conditions opératoires habituelles ($Q(TME)=0,15$ sccm)	160
Figure 3-23: Évolution de la V_{DC} dans un plasma Ar/ O_2 /TME pour 5 débits de TME différents, pendant 3 s après l'allumage du plasma	163
Figure 3-24-a-b-c-d: Variation des temps caractéristiques de l'évolution de la V_{DC} en fonction du débit de précurseur	164
Figure 3-25 a et b: Évolution de la V_{DC} enregistrée dans une décharge Ar/ O_2 /TME dans les conditions standards de débit, en faisant varier la puissance de l'électrode douche	167
Figure 3-26: Évolution de la V_{DC} dans un plasma Ar/ O_2 /TME dans les conditions standards, à différentes puissances, avec et sans SF_6 (droite et gauche respectivement)	167
Figure 3-27 : Évolution de la tension d'autopolarisation de l'électrode douche dans le temps, pour différentes puissances appliquées à l'électrode porte-échantillon. Les courbes ont été décalées verticalement.	168
Figure 3-28 : a) Évolution de la tension d'autopolarisation de l'électrode douche, à différentes températures des parois du réacteur et b)Évolution des temps de formation (croissance + expulsion) de la première génération de poudres et des suivantes avec la température des parois.....	170
Figure 3-29 : Évolution de la tension d'autopolarisation de l'électrode douche dans le temps, pour des pressions de 10, 15, 20, et 25 Pa et de la V_{DC} moyenne, mesurée après « stabilisation », en fonction de la pression.....	172

Chapitre 4 Étude du dépôt d'oxyde d'étain par PECVD en mode pulsé et application au polycarbonate

Figure 4-1 : Évolution de la tension d'autopolarisation pendant un plasma Ar/ O_2 et un plasma Ar/ O_2 /TME pulsé à une fréquence de 0,6 Hz et avec un rapport cyclique de 25 % ($t_{on} = 400$ ms et $t_{off} = 1200$ ms).....	184
Figure 4-2 : Variation de la vitesse de croissance moyenne de film d'oxyde d'étain déposé pendant 15 minutes par plasma pulsé, avec un $t_{off} = 100$ ms, en fonction du temps d'allumage.	188
Figure 4-3 : Variation de la vitesse de croissance moyenne des films d'oxyde d'étain en fonction de la puissance moyenne apportée à la décharge, pour un temps d'extinction constant de 100 ms.	189
Figure 4-4: Variation de la vitesse de croissance calculée en fonction du temps d'exposition total, pour des films déposés pendant 15 minutes, avec un temps d'extinction de 100 ms, en fonction du temps d'allumage.....	190
Figure 4-5 : Variation de la vitesse de croissance moyenne des films déposés pendant 15 minutes par plasma pulsé, a)en fonction de la puissance moyenne appliquée et b) en fonction du temps d'allumage du plasma, pour un temps d'extinction de 1000 ms.....	191

Figure 4-6 : Évolution de la V_{DC} mesurée pendant un plasma continu dans les conditions standards, et de la vitesse de croissance de films déposés par plasma pulsé avec un temps d'allumage variable et un temps d'extinction de 1000 ms	192
Figure 4-7 : Variation de la vitesse de croissance moyenne des films déposés pendant 15 minutes par plasma pulsé, avec l'augmentation du temps d'extinction du plasma, pour un temps d'allumage de 100 ms	193
Figure 4-8: Espèces présentes dans un plasma de dépôt d'oxyde d'étain par PECVD, selon le modèle développé par W. Morscheidt et al.	194
Figure 4-9: Variation de la vitesse de croissance calculée par rapport au temps d'exposition total au plasma, pour des films déposés pendant 15 minutes, avec un temps d'allumage de 100 ms, en fonction du temps d'extinction.....	195
Figure 4-10 : Variation de la vitesse de croissance moyenne des films d'oxyde d'étain en fonction de la puissance moyenne apportée à la décharge, pour un temps d'allumage constant de 100 ms.	196
Figure 4-11: Images MEB-FEG de films de SnO_2 déposés par plasma pulsé avec un t_{off} de 100 ms et un t_{on} de 300, 500 et 1000 ms, à une échelle de 1 μm et 200 nm.....	198
Figure 4-12: Images MEB-FEG de films de SnO_2 déposés par plasma pulsé avec un t_{off} de 1000 ms et un t_{on} de 50, 100 et 700 ms, à une échelle de 1 μm et 200 nm. Les vitesses de croissances moyennes sont respectivement égales à 0,55 $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$, 1 $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$ et 0,72 $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$	199
Figure 4-13: Images MEB-FEG de films d'oxyde d'étain déposés par plasma pulsé avec un temps d'extinction variable. Sur les figures sont indiqués t_{on}/t_{off} . Les vitesses de croissance moyenne sont respectivement de 0,57 et 0,8 $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$	201
Figure 4-14 : Variation de la résistivité moyenne de films d'oxyde d'étain déposés par plasma pulsé, en fonction du temps d'allumage	202
Figure 4-15 : Variation de l'épaisseur et de la résistivité des films déposés pendant 15 min par plasma pulsé, avec l'augmentation du temps d'allumage, pour un $t_{off} = 1000$ ms.....	203
Figure 4-16 : Variation de la densité de porteurs et de la mobilité des films, avec l'augmentation du temps d'allumage du plasma, pour un t_{off} fixé à 1000 ms.....	203
Figure 4-17: Variation de la résistivité moyenne de films d'oxyde d'étain déposés par plasma pulsé, en fonction du temps d'extinction.....	204
Figure 4-18: Évolution de la concentration relative de l'étain, de l'oxygène, et du carbone, dans un film d'oxyde d'étain déposé sur verre par plasma pulsé	205
Figure 4-19: Spectres XPS des films de SnO_2 élaborés sur verre par plasma pulsé, avec un temps d'allumage variable et un $t_{off}=100$ ms.....	206
Figure 4-20: Spectres XPS expérimentaux de la bande de valence d'un film de SnO recouvert d'une couche de SnO_2 progressivement ablatée, d'après Themlin et al.[The92]	207
Figure 4-21: Spectres XPS de la bande de valence de des films de SnO_2 élaborés sur verre par plasma pulsé, avec un temps d'allumage variable et un $t_{off}=100$ ms. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.	207

Figure 4-22: Spectre de l'oxygène 1s déconvolué, pour un film d'oxyde d'étain déposé par plasma pulsé avec $t_{on} = 800$ ms et $t_{off} = 100$ ms.....	208
Figure 4-23: Évolution de la concentration relative [O]/[Sn], déterminée par analyse XPS, en fonction du t_{on}	209
Figure 4-24: Spectres XPS des films de SnO ₂ élaborés sur verre par plasma pulsé, avec un temps d'extinction variable et un $t_{on}=100$ ms.....	211
Figure 4-25: Évolution de la concentration relative [O]/[Sn], déterminée par analyse XPS, en fonction du t_{off}	211
Figure 4-26: Position relative du niveau de Fermi de films d'oxyde d'étain des séries d'échantillons a) t_{off} et b) t_{on} déposés par plasma pulsé.	212
Figure 4-27 : Image MET et cliché de diffraction des poudres récoltées pendant un traitement continu de 30 minutes	214
Figure 4-28 : Image MEB des poudres récoltées après plusieurs cycles de dépôt par plasma continu... 215	
Figure 4-29 : Micrographie MET de poudres récoltée in-situ pendant un traitement PECVD pulsé à 0,8 Hz avec un DC = 9% a) échelle de 200 nm, b) 100 nm et c) 50 nm d) cliché de diffraction	215
Figure 4-30 : Cliché de diffraction inversé d'un film de SnO ₂ déposé par plasma pulsé.....	216
Figure 4-31 : Micrographie MET obtenue à partir d'un échantillon de SnO ₂ déposé sur grilles de cuivre par PECVD pulsé à 0,6 Hz DC=25%. L'échelle indiquée sur la gauche représente 50 nm.	217
Figure 4-32 : Cliché de diffraction inversé des poudres récoltées sur le porte-grille, pendant un traitement pulsé ($t_{on} = 400$ ms et $t_{off} = 1200$ ms).....	218
Figure 4-33 : Spectre de diffusion micro-Raman d'un film de SnO ₂ déposé par PECVD continu (spectre supérieur, en bleu) et d'un film déposé par PECVD pulsé (en rose), sur substrat de verre.....	220
Figure 4-34: Images MEB d'un film d'oxyde d'étain déposé sur polycarbonate par plasma continu pendant 60 minutes, avec polarisation du porte-substrat refroidi.....	223
Figure 4-35: Images MEB d'un film d'oxyde d'étain déposé sur polycarbonate par plasma pulsé, dans les conditions définies au tableau 4-7.....	225
Figure 4-36 : Images MEB des poudres accumulées à la surface d'un film de SnO ₂ déposé par plasma pulsé à 0,5 Hz, Dc=20% ($t_{on}=400$ ms, $t_{off}=1600$ ms).....	226
Figure 4-37 : Images AFM de films d'oxyde d'étain déposés en mode pulsé, sur polycarbonate (a et b) et sur verre (c et d).....	227
Figure 4-38 : Profils de concentration en profondeur de l'oxygène, du carbone, et de l'étain, sur un film d'oxyde d'étain déposé sur polycarbonate par plasma pulsé	228
Figure 4-39 : Évolution des forces ionique (trait plein) et électrique (pointillés), en fonction de la position dans le réacteur, pour 3 rayons de poudres : 50, 100 et 150 nm	234
Figure 4-40 : Évolution des flux ionique (trait plein) et électrique (pointillés), en fonction de la position dans le réacteur, pour 3 rayons de poudres : 50, 100 et 150 nm	234

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre 1 Synthèse bibliographique : l'oxyde d'étain et ses méthodes de dépôts, les plasmas poudreux et leurs diagnostics

Tableau 1-1: Effet des paramètres opératoires de procédés de dépôt RF-PECVD sur la structure des films de SnO ₂	63
Tableau 1-2: Comparatif des conditions et propriétés plasmas Ar/SiH ₄ et Ar/O ₂ /TME	66

Chapitre 2 Techniques expérimentales utilisées pour le diagnostic de la phase plasma et la caractérisation des films

Tableau 2-1 : Densité du courant ionique et densité d'énergie dans un plasma d'argon, avec et sans polarisation de l'électrode porte-substrat. Puissance de l'électrode douche = 20 W	96
Tableau 2-2 : Paramètres opératoires	100

Chapitre 3 Étude de la formation des poudres dans le plasma et corrélation avec les propriétés des films obtenus par PECVD en mode continu

Tableau 3-1 : Conditions standards de dépôt de SnO ₂ par PECVD	128
Tableau 3-2: Récapitulatif des effets de l'augmentation de la distance inter-électrode	139
Tableau 3-3 : Épaisseur et propriétés électriques des films d'oxyde d'étain dopé et non dopé	142
Tableau 3-4 : Énergies d'Urbach, énergies des gaps directs et indirects et indice de réfraction obtenus à partir des mesures de transmission optique, pour des films d'oxyde d'étain dopé ou non dopé	148
Tableau 3-5 : Comparaison des figures de mérite de films d'oxyde d'étain dopé fluor	149
Tableau 3-6: Récapitulatif des effets de la proportion de SF ₆ introduit dans la décharge	150
Tableau 3-7 : Conditions standards de dépôt de SnO ₂ par PECVD	151
Tableau 3-8: Récapitulatif des effets du débit d'O ₂ introduit dans une décharge O ₂ /TME	156
Tableau 3-9: Récapitulatif des effets du débit d'Ar introduit dans une décharge Ar/O ₂ /TME	159
Tableau 3-10 : Récapitulatif des temps mesurés sur la courbes de V _{DC} pour un débit de TME variable	161
Tableau 3-11 : Récapitulatif des effets du débit de TME introduit dans une décharge Ar/O ₂ /TME	165

Chapitre 4 Étude du dépôt d'oxyde d'étain par PECVD en mode pulsé et application au polycarbonate

Tableau 4-1 : Conditions standards de dépôt de SnO ₂ par PECVD	186
Tableau 4-2 : Fréquences et rapports cycliques utilisés pour la série t _{on} 1	188
Tableau 4-3 : Fréquences et rapports cycliques utilisés pour la série t _{off}	192

Tableau 4-4 : Énergie du gap et d'Urbach des films d'oxyde d'étain déposés par plasma pulsé à $t_{\text{off}} = 1$ s	209
Tableau 4-5 : Distances réticulaires théoriques et expérimentales de l'oxyde d'étain rutile	217
Tableau 4-6 : Distances réticulaires théoriques et expérimentales de l'oxyde d'étain orthorhombique, classé par intensité	218
Tableau 4-7 : Variation de la résistance carré selon les conditions de préparation du substrat	224

INDEX DES SYMBOLES

c	Célérité de la lumière dans le vide = 3.10^8 m.s^{-1}
DC	Rapport cyclique, en %
e	Charge de l'électron = $1,602.10^{-19} \text{ C [A.s]}$
f	Fréquence de la fonction carrée utilisée en plasma pulsé
h	Constante de Planck = $6,63.10^{-34} \text{ J.s [kg.m}^2\text{.s}^{-1}]$
k_B	Constante de Boltzmann = $1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
L	Longueur de caméra, distance échantillon-film dans un MET
m_e	Masse de l'électron = $9,11.10^{-31} \text{ kg}$
n_e	Densité d'électrons en cm^{-3}
n_i	Densité d'ions en cm^{-3}
n_p	Densité de particules cm^{-3}
r_p	Rayon d'une particule en nm
$t_{\text{on/off}}$	Temps d'allumage et d'extinction en mode pulsé, en ms
Z_p	Charge d'une particule
ϵ	Permittivité du vide = $8,85.10^{-12} \text{ F.m}^{-1} [\text{A}^2\text{.s}^4\text{.kg}^{-1}\text{.m}^{-3}]$
κ	Paramètre de blindage (entre 0,3 et 10)

CONVERSION DES UNITÉS UTILISÉES DANS LE SYSTÈME INTERNATIONAL

Grandeurs	Unités utilisées dans le manuscrit	Unités S.I
Pression	1 mbar	100 Pa
Pression	1 mTorr	0,133 Pa
Débits des gaz	1 sccm	$1,67.10^{-8} \text{ m}^3\text{.s}^{-1}$
Température électronique	1 eV	11600 K
Énergie	1 eV	$1,6.10^{-19} \text{ J}$

INTRODUCTION GÉNÉRALE

1. CONTEXTE DE L'ÉTUDE

Aujourd'hui, l'aptitude à réaliser des matériaux sur mesure constitue un défi majeur pour le développement de nombreux secteurs aussi variés que l'architecture, l'aéronautique, les transports, l'énergétique, la microélectronique, ou encore la médecine. Les nouveaux enjeux en matière d'environnement impliquent par exemple la production de matériaux de construction de plus en plus performants : vitres autonettoyantes, verres à isolation thermique, ciment dépolluant, etc.

Pour obtenir ces nouveaux matériaux, l'une des solutions envisagées est le revêtement d'un matériau existant par un film mince. Les propriétés du matériau déposé peuvent être très différentes des propriétés du matériau traité, permettant de répondre à des spécificités très ciblées. Il est ainsi possible d'améliorer la résistance d'un matériau à la corrosion, à la température, ou encore aux rayonnements, grâce à l'application de couche de protection, ou même de lui conférer de nouvelles propriétés électriques, optiques ou encore mécaniques tout en conservant ses propriétés intrinsèques. Le traitement de surface élargit ainsi les champs d'applications de matériaux courants comme le verre ou l'acier en leur conférant de nouvelles fonctions : superhydrophilicité, luminescence, ou encore anti-réflexion.

Les propriétés d'un film mince dépendent d'une quantité importante de paramètres : nature, composition, microstructure, qui eux-mêmes sont liés au procédé de dépôt utilisé. Ainsi, les techniques de dépôt de films minces se sont de plus en plus développées et améliorées à mesure que les exigences en matière de nouveaux matériaux augmentaient. Le choix d'un procédé va donc dépendre d'un cahier des charges bien précis, prenant en compte tant le matériau à déposer, que le substrat à recouvrir.

Dans le cas de matériaux thermosensibles, comme les polymères, la palette de procédés disponibles se réduit considérablement. En effet, les procédés de dépôt chimique en phase vapeur « classique » nécessitent l'utilisation de températures élevées, de l'ordre de plusieurs centaines de degrés, afin de fournir l'énergie d'activation nécessaire à la réaction responsable de la croissance du matériau. Dans le but d'abaisser la température de travail à des valeurs acceptables pour le dépôt sur polymère, des procédés faisant appel à des espèces activées chimiquement par plasma (PECVD) ou laser (LCVD) ont été mises au point.

Bien que de nouveaux procédés permettent actuellement d'obtenir des couches minces à température ambiante, comme nous le verrons dans la première partie de ce chapitre, le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) est un procédé qui attire encore beaucoup l'attention de la communauté scientifique, et ce pour plusieurs raisons. Les réacteurs PECVD font entre autres preuve d'une grande robustesse, d'une adaptabilité, et d'une grande polyvalence. La possibilité de traiter des grandes surfaces s'illustre par exemple par l'utilisation d'un procédé PECVD pour la production d'écran plat de plusieurs mètres carrés [App09]. Ce procédé permet également de traiter des surfaces avec une vitesse de dépôt élevée, tout en conservant une excellente homogénéité.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons donc concentré notre étude sur l'utilisation d'un procédé PECVD, pour l'élaboration de films minces d'oxyde d'étain sur verre ou polycarbonate. Le but de ce travail est de rendre conducteur un matériau transparent, résistant et léger, comme le polycarbonate, par l'application d'un film mince de SnO_2 . L'une des difficultés majeures est de produire à basse température, un oxyde transparent et conducteur aux propriétés électriques optimales. En effet, comme nous le verrons lors de la synthèse bibliographique, la conductivité des films d'oxyde d'étain est améliorée notamment par la cristallisation du matériau.

Néanmoins, le procédé PECVD permet, dans certaines conditions, de produire des matériaux dits polystructurés ou polymorphes, se présentant comme une matrice amorphe dans laquelle sont incorporés des nanocristaux. De tels matériaux ont montré leurs intérêts notamment dans l'amélioration des propriétés électriques du silicium [Roc02a]. Les études récentes sur les plasmas poudreux montrent que ces nanocristaux se forment en réalité dans la phase gazeuse du plasma, et non sur le substrat. En effet, des réactions de polymérisation du précurseur peuvent avoir lieu dans la phase plasma, et générer des nanoparticules, qui peuvent dans certains cas, être cristallines.

Ainsi, l'une des enjeux de ce travail de thèse est d'être à même de contrôler la production de ces « poudres » dans notre procédé de dépôt d'oxyde d'étain par PECVD. La réussite de cette entreprise passe par la compréhension et le contrôle des mécanismes conduisant à la croissance du film. Compte tenu de la taille réduite des poudres, notamment dans leur première phase de croissance, leur détection nécessite l'utilisation d'outils de diagnostic particulièrement sensibles. Or, l'apparition de poudres modifie les propriétés électriques du plasma (densité électronique, fréquence de collisions, etc.). En conséquence, le suivi des grandeurs électriques de la décharge telles que le courant ou la tension, s'est révélé être un outil de détection particulièrement sensible [Bou91] [Sch04].

Enfin, il serait difficile de présenter ce travail de thèse, en faisant l'impasse sur les nombreuses études conduites au laboratoire depuis une quinzaine d'années, sous la direction du professeur Aréfi-Khonsari, concernant l'oxyde d'étain. Les doctorants m'ayant précédée ont permis d'améliorer sans cesse le procédé de dépôt, pour en faire le réacteur sur lequel j'ai travaillé durant ces 3 dernières années. Parmi ces évolutions, la composition du mélange plasmagène, le système d'introduction des gaz, ou encore la géométrie du réacteur, ont été optimisés afin de produire des films d'oxyde d'étain dont la résistivité a été divisée par 25 depuis les premières expérimentations.

Les études de spectrométrie de masse, spectroscopie d'émission optique, sondes de Langmuir, ainsi que les modèles précédemment développés, m'ont permis de bénéficier d'une quantité importante de données, auxquelles je me référerais régulièrement dans ce manuscrit.

2. STRATÉGIE DE RECHERCHE

Le but premier de cette étude est de déposer une couche mince d'oxyde d'étain conductrice et transparente sur un substrat de polycarbonate. Le procédé PECVD permet, comme nous l'avons rappelé, de travailler dans une gamme de température inférieure à 100 °C, et donc de traiter des substrats thermosensibles. Néanmoins, les études précédentes ont montré que dans ces conditions de traitement, les films produits sont amorphes, et la résistivité minimale que nous pouvons atteindre est donc limitée. Deux possibilités sont donc envisageables pour palier ce problème : le dopage du film, ou la cristallisation du matériau. Le dopage du film au fluor, étudié depuis une dizaine d'année, permet bien une diminution de la résistivité, néanmoins, nous nous heurtons rapidement à une valeur limite.

Dans ce travail de thèse, nous avons donc décidé d'explorer la seconde voie d'amélioration des propriétés électriques de l'oxyde d'étain : la cristallisation du substrat. Cette alternative doit toutefois prendre en compte nos contraintes de température : le recuit du matériau est donc exclu. La possibilité d'inclure des nanocristaux en cours de traitement est donc apparue comme une solution très prometteuse. En effet, le plasma Ar/O₂/Tétraméthylétain que nous utilisons est un plasma de type poudreux. La croissance de poudres dans la phase plasma peut donc constituer une source de production de nanocristaux de SnO₂. Encore faut-il être à même de contrôler leur développement, afin de favoriser au maximum l'incorporation de nanocristaux dans la matrice amorphe du film.

L'objectif de ce travail de thèse est donc dans un premier temps de détecter la formation de ces poudres, et de comprendre les différentes étapes de leur formation. L'étude

paramétrique de la décharge, corrélée au suivi des modifications électriques du plasma, et à l'étude de la morphologie des films, pourra nous permettre d'améliorer notre compréhension de ces processus.

Dans un deuxième temps, nous devons stopper la croissance des poudres au stade de nanoparticule. Le recours à une décharge pulsée semble être la solution la plus simple à mettre en œuvre. Une étude exploratoire de l'effet des paramètres de la fonction pulsée appliquée au générateur radiofréquence nous permettra de confirmer l'impact de cette méthode sur la croissance des poudres et sur les propriétés des films.

Enfin, l'utilisation du plasma pulsé pour le dépôt de SnO₂ sur polycarbonate sera expérimentée et comparée à une utilisation en continu d'un plasma RF sur un substrat refroidi. Nous devons également faire face à une deuxième difficulté concernant l'adhésion d'un film sur polycarbonate : différents prétraitements du substrat seront envisagés.

3. PLAN DU MANUSCRIT

Ce manuscrit est organisé de la façon suivante :

Dans un premier chapitre, nous ferons un état de l'art sur les différents thèmes abordés dans cette étude. En premier lieu, nous nous pencherons sur l'oxyde d'étain : ses propriétés, son utilisation, et les derniers développements concernant la production de films minces d'oxyde d'étain. Nous ferons ensuite le point sur les plasmas poudreux : quelles sont les différences avec les plasmas « classiques », leurs avantages, et les méthodes de diagnostics. Enfin, nous aborderons les dépôts sur polymère : l'utilisation du plasma pour le traitement de polymère et l'état de l'art des dépôts de couche mince sur polycarbonate.

Le second chapitre présente en détail le réacteur utilisé dans cette étude, les améliorations apportées au cours de ma thèse, les substrats employés et leurs préparations, ainsi que les différentes techniques d'analyses employées tant pour la caractérisation des échantillons, que de la décharge.

Dans le chapitre 3, nous présenterons tout d'abord les résultats obtenus sur l'amélioration des propriétés électriques des films d'oxyde d'étain déposés sur verre. Ces expériences serviront également de point de départ à notre objectif de couplage entre les propriétés des films, et les modifications des propriétés électriques du plasma. Nous étudierons les effets des différents paramètres de la décharge sur les oscillations de la tension d'autopolarisation de

l'électrode douche. Quand cela sera possible, nous corrélons ces modifications aux propriétés des films, ou à d'autres analyses précédemment réalisées sur la phase plasma.

Le chapitre 4 sera focalisé sur l'étude d'une décharge Ar/O₂/TME pulsée. Nous verrons en particulier l'influence des temps d'allumage et d'extinction du plasma sur la vitesse de croissance et la morphologie des films. Un parallèle sera fait avec les observations faites au chapitre précédent sur les mécanismes de croissance des poudres dans la décharge. Nous confirmerons dans ce chapitre l'inclusion de nanocristaux dans les films d'oxyde d'étain produit par plasma pulsé. Nous présenterons ensuite les avancées faites sur le traitement de substrats de polycarbonate, et sur l'apport du recours à une décharge pulsée, en comparaison des résultats obtenus avec une décharge en mode continu. Enfin, nous dévoilerons les premiers résultats d'un modèle en cours de développement au laboratoire, permettant de comprendre la théorie de la croissance des poudres, et de leur expulsion de la décharge.

4. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE L'INTRODUCTION GÉNÉRALE

[App09] *Applied Materials, Inc - AKT PECVD System for a-Si TFT-LCD*. (s.d.). Consulté le 2009, sur Applied Materials:

http://www.appliedmaterials.com/products/akt_pecvd_asi_1.html

[Bou91] Bouchoule, A., Plain, A., Boufendi, L., Blondeau, J.-P., & Laure, C. (1991). Particle generation and behaviour in a silane-argon low pressure discharge under continuous or pulsed radio-frequency excitation. *Journal of Applied Physics*, 70 (4), p. 1991.

[Roc02a] Roca i Cabarrocas, P., Fontcuberta i Morral, A., & Poissant, Y. (2002). *Thin Solid Films*, 403 (39).

[Sch04] Schauer, J.-C., Hong, S., & Winter, J. (2004). Electrical measurements in dusty plasmas as detection method for the early phase of particle formation. *Plasma Sources Science and Technology*, 13, pp. 636-645.

CHAPITRE 1

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE :

L'OXYDE D'ÉTAIN ET SES MÉTHODES DE DÉPÔTS, LES PLASMAS POUDREUX ET LEURS DIAGNOSTICS

1. INTRODUCTION.....	35
2. PROPRIÉTÉS ET TECHNIQUES D'ÉLABORATION DE FILMS MINCES D'OXYDE D'ÉTAIN	35
2.1. Des propriétés particulières.....	36
2.2. Amélioration des performances des couches minces de SnO ₂ par le dopage	45
2.3. Applications de l'oxyde d'étain.....	46
2.4. Méthodes de dépôt de couches d'oxyde d'étain nanocristallins	48
3. LE PROCÉDÉ DE DÉPÔT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR ASSISTÉ PAR PLASMA (PECVD)	52
3.1. Les plasmas produits en laboratoire.....	52
3.2. Caractéristiques et avantages de la technique de dépôt par PECVD radiofréquence.....	53
3.3. Intérêt du fonctionnement en mode pulsé	57
3.4. Les modes de croissances de couches minces.....	58
4. PLASMA POUDREUX.....	65
4.1. Comparaison des caractéristiques des plasmas Ar/O ₂ /TME et Ar/SiH ₄	66
4.2. Mécanisme de formation des poudres : l'exemple de la décharge argon-silane	66
4.3. Forces exercées sur une particule chargée dans un plasma RF.....	68
4.4. Explications sur l'apparition d'un espace dépourvu de poudre, le <i>void</i>	69
4.5. Enjeux de la maîtrise du plasma poudreux pour l'amélioration des propriétés des films de SnO ₂ – propriétés des nanoparticules	70
4.6. Techniques de suivi de la formation des poudres in situ	71
5. REVÊTEMENT D'UN SUBSTRAT THERMOSENSIBLE PAR UN FILM MINCE.....	73
5.1. De l'utilité du dépôt sur substrat polymère.....	73
5.2. Revue des procédés plasmas utilisés pour le dépôt sur polycarbonate	74
6. CONCLUSION DU CHAPITRE 1	79
7. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 1	80

1. INTRODUCTION

Avant de présenter le travail de recherche effectué pendant cette thèse, il est nécessaire de faire un point sur les différents thèmes que nous aborderons. En effet, cette étude traite non seulement des propriétés du matériau déposé, l'oxyde d'étain, mais également des mécanismes impliqués lors de son élaboration par le procédé employé au LGPPTS : le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD).

Dans un premier temps, les caractéristiques structurales et électriques de l'oxyde d'étain, quelques unes de ses applications, ainsi que ses principales voies d'élaboration seront exposées.

Dans une seconde section, nous verrons les avantages de la technique PECVD, mais également les mécanismes de croissance des couches minces en phase gazeuse. Nous justifierons ainsi l'orientation choisie dans ce travail : le dépôt de couches minces d'oxyde d'étain par PECVD et PECVD pulsée.

Nous aborderons ensuite les plasmas poudreux, qui constituent une grande part de l'étude présentée ici. Les résultats sur lesquels nous nous baserons pour l'analyse de nos expériences seront présentés.

Enfin, une partie de ce travail consistant à optimiser notre procédé afin de réaliser des films minces de SnO_2 conducteurs, transparents et adhérents sur polycarbonate, nous ferons une revue des travaux effectués sur les dépôts de couches minces sur des matériaux polymères.

2. PROPRIÉTÉS ET TECHNIQUES D'ÉLABORATION DE FILMS MINCES D'OXYDE D'ÉTAIN

Force est de constater que la plupart des matériaux conducteurs électriques sont opaques, et que la plupart des matériaux transparents sont isolants. En effet, les métaux standards (Fe, Cu, Ag, etc.), qui sont de très bons conducteurs, possèdent une réflectivité élevée dans la région du visible du fait de leur forte concentration en porteurs de charge, et ne sont donc pas transparents dans ce domaine spectral. A l'inverse, les matériaux standards utilisés en raison de leur grande transparence dans le visible (verre, plexiglas, polycarbonate...) ne sont pas bon conducteur du courant. La conduction électrique par des solides transparents ne se produit que dans de rares cas, comme par exemple dans le cas de certains oxydes des métaux de transition de la série 4d du tableau périodique. Lorsque ces oxydes possèdent un excès

d'électrons, induit soit par un défaut dans leur structure cristalline (déséquilibre de la stœchiométrie), soit par un dopage approprié, ils peuvent, en plus d'être transparents, devenir conducteurs. Ces Oxydes Transparents et Conducteurs (TCO, de l'anglais Transparent Conducting Oxide) sont en réalité des semi-conducteurs dégénérés, possédant un niveau de Fermi très proche de leur bande de conduction (CB), voire à l'intérieur de cette bande. La CB étant déjà remplie à température ambiante, par dopage intentionnel ou non, les TCO deviennent conducteurs. Leur transparence s'explique par la largeur du gap (3 à 5 eV), qui rend impossible l'absorption de photons d'énergie inférieure. Le gap théorique de SnO_2 étant de 3,6 eV, les photons du visible, dont l'énergie varie entre 1,6 et 3,3 eV, ne sont pas suffisamment énergétiques pour permettre à un électron de la bande de valence de passer dans la bande de conduction.

Le choix d'un TCO particulier se fait en fonction de l'application visée, selon les exigences en matière de résistance mécanique ou chimique, de conductivité ou encore de transparence. Dans cette partie, nous allons voir les propriétés de l'oxyde transparent choisi dans cette étude, l'oxyde d'étain, ainsi que les domaines de recherches impliquant ce TCO. Nous verrons également les différents procédés actuellement utilisés pour sa fabrication.

2.1. DES PROPRIÉTÉS PARTICULIÈRES

2.1.1 UN OXYDE TRANSPARENT ET CONDUCTEUR

Le dioxyde d'étain SnO_2 est un matériau conducteur et transparent possédant une large bande interdite (ou gap) de 3,6 eV, et une transparence optique dans le domaine du visible de l'ordre de 97% (pour des films de 0.1 à 1 μm d'épaisseur). Malgré cela, sa résistivité peut varier entre 10^{-4} et $10^6 \Omega\cdot\text{cm}$, ce qui est considérablement plus faible que pour la plupart des semi-conducteurs (10^{-3} à $10^9 \Omega\cdot\text{cm}$). L'oxyde d'étain non dopé possède une densité de porteurs de charges allant jusqu'à 10^{20}cm^{-3} , ce qui est comparable aux semi-métaux (10^{17} - 10^{20}cm^{-3}).

La raison de la coexistence de ces deux propriétés, en général contradictoires, n'est pas claire. Kiliç et al. ont établi que les défauts présents dans la maille cristalline de SnO_2 étaient à l'origine d'une circulation d'électrons dans la bande de conduction, sans que cela entraîne une augmentation de l'absorption optique interbande (étant donnée la grande différence d'énergie entre le niveau de Fermi, soit le premier niveau occupé, et le premier niveau inoccupé) [Kil02]. Ces défauts sont eux-mêmes dus à la multivalence de l'étain. La formation

d'étain interstitiel est en effet due à l'existence de deux états d'oxydation stable de l'étain : Sn(IV) dans SnO₂ et Sn(II) dans SnO. Leurs calculs ont montré que l'étain interstitiel et les lacunes d'oxygènes possédaient des énergies de formation particulièrement basses, et une attraction mutuelle très forte, expliquant ainsi la sous-stœchiométrie du système. La tendance sous-stœchiométrique de SnO₂ est en effet très marquée, ce qui en fait un matériau de choix pour la détection des gaz toxiques comme CO (Figaro Sensor) [Fig09]. Les électrons libérés par les défauts ne sont pas compensés car les défauts intrinsèques (oxygène interstitiel et lacune d'étain) ne se forment pas spontanément. De plus, ces électrons ne donnent pas lieu à des transitions optiques directes dans le visible, en raison de la grande différence d'énergie entre le niveau de Fermi, et le premier niveau inoccupé. La densité de porteur de SnO₂ n'a donc que peu d'influence sur sa transparence.

La synthèse d'un TCO se résume en général à un compromis entre la transparence et la conductivité du film. Haacke proposait déjà en 1976, une évaluation quantitative de la qualité d'un TCO par le calcul d'un « facteur de mérite » (équation 1-1) [Haa76].

$$\varphi_H = \frac{T^{10}}{R_{carré}} \quad (\text{en } \Omega^{-1}) \quad \text{Équation 1-1}$$

Avec cette équation, un film d'oxyde d'étain de 550 nm d'épaisseur, ayant une transmission optique dans le visible de 85 % et une résistance carré¹ (R_{\square}) de 10 ohms/carré (Ω/\square) aura un facteur de mérite (φ_H) de $20 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$ tandis qu'un film de In₂O₃ ayant une transmission optique de 87 % et une R_{\square} de 200 Ω/\square verra son φ_H diminuer jusqu'à $1,2 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$. Ainsi, plus la résistance du film est faible et plus le facteur de mérite est élevé. Néanmoins, cette définition ne tient pas compte des variations d'épaisseur. Gordon a donc introduit un autre facteur de mérite défini par l'équation 1-2 telle que [Gor96] :

$$\varphi_G = \frac{1}{\rho\alpha} = - \left(\frac{1}{R_{carré} \ln \left(\frac{T}{T+R} \right)} \right) \quad (\text{en } \Omega^{-1}) \quad \text{Équation 1-2}$$

Où ρ est la résistivité du film en $\Omega \cdot \text{cm}$, α est le coefficient d'absorption, T et R (en %) sont respectivement la transmittance et la réflectance du film.

Ainsi, cette figure de mérite aura une valeur d'autant plus faible que le coefficient d'absorption α sera élevé, ou que la conductivité sera faible. Les valeurs obtenues pour différents TCO par Gordon sont comprises entre 0 et $7 \Omega^{-1}$. Dans notre étude, nous calculerons φ_G en prenant α moyen dans le visible. Plus ce facteur sera grand, et plus les films auront les propriétés recherchées (le meilleur compromis entre conductivité et transparence).

¹ Le terme de « résistance carré » vient de la méthode de mesure utilisée (voir chapitre 2 paragraphes 4.1.1)

Selon le mode de fabrication, les films d'oxyde d'étain peuvent être amorphes, polycristallins ou monocristallins. Les principaux paramètres opératoires influençant sa structure sont :

- la composition, la pression, les débits du gaz utilisé dans le procédé,
- la nature du substrat, la préparation de sa surface,
- la température opératoire (température du substrat).

La structure cristalline permet d'obtenir la meilleure conductivité. Néanmoins, l'oxyde d'étain a la particularité d'être également très conducteur en phase amorphe, et d'atteindre des mobilités de porteurs de l'ordre de 5 à 22 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. En comparaison, le silicium amorphe possède une mobilité d'environ 1 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [Kim06] [Rob08].

Les changements de propriétés électroniques de l'oxyde d'étain, engendrés par ces différentes structures sont détaillés aux paragraphes suivants.

2.1.2 L'OXYDE D'ÉTAIN CRISTALLIN

Le dioxyde d'étain SnO_2 , connu sous le nom de cassitérite à l'état naturel, cristallise selon la structure tétragonale type rutile, dans le groupe d'espace D_4h , représenté, avec les paramètres de maille suivants :

$$a = 0,474 \text{ nm et } c = 0,319 \text{ nm}$$

La maille contient 6 atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est au centre d'un triangle isocèle formé par trois atomes d'étain (figure 1-1).

Pour rappel, la notion de gap direct ou indirect (appelé aussi largeur de bande interdite), est liée à la position des extrema des bandes de valence et de conduction, dans le diagramme représentant ces énergies en fonction du vecteur d'onde \vec{k} . Dans le cas où ces extrema sont alignés suivant \vec{k} , la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction se fait verticalement, et la transition est dite directe (figure 1-2). En revanche, lorsque ces extrema sont décalés, la transition se fait avec l'assistance d'un phonon, et la transition est de type indirect.

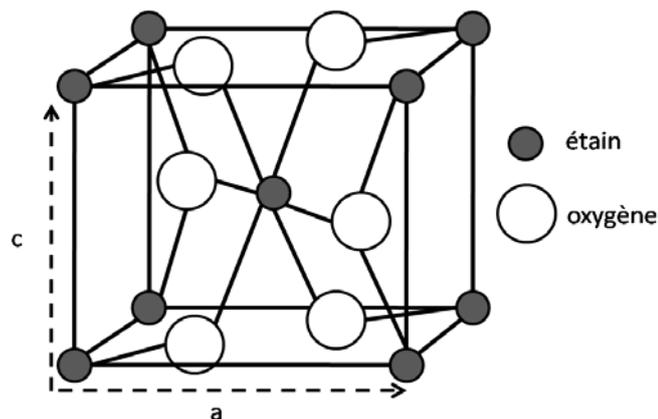


Figure 1-1: Maille élémentaire de l'oxyde d'étain SnO_2 dans la structure cristalline tétragonale de type rutile.

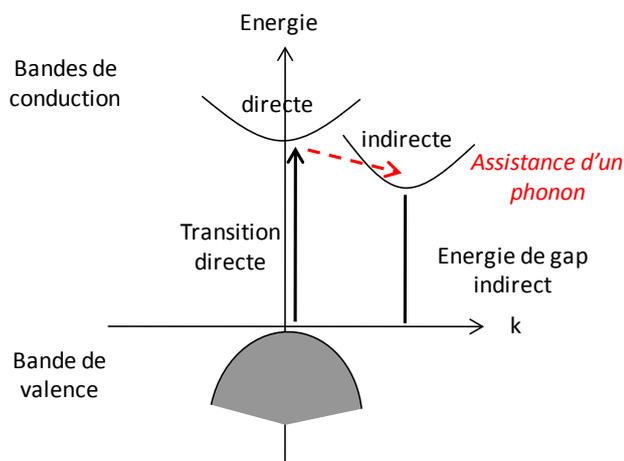


Figure 1-2 : Diagramme schématique des processus de transition directe et indirecte dans un semiconducteur

La figure 1-3 montre la structure de bandes de l'oxyde d'étain cristallin rutile. Il s'agit d'un semi-conducteur à gap direct, avec les extrema respectifs des bandes de valence et de conduction au centre de la zone de Brillouin Γ . La largeur de la bande interdite vaut 3,6 eV dans le matériau massif.

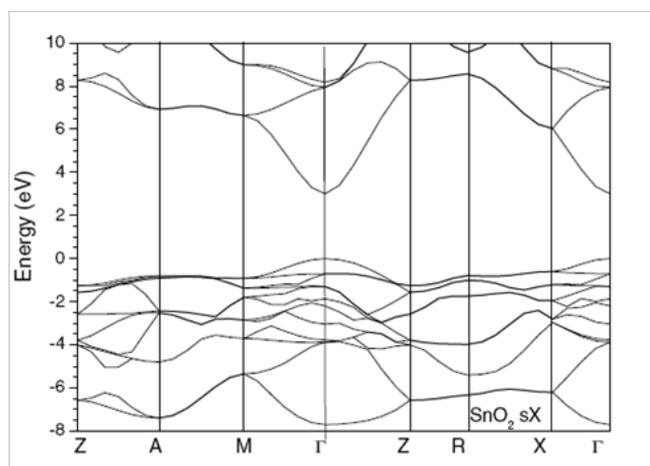


Figure 1-3: Structure de bandes de SnO_2 cristallin rutile d'après Robertson [Rob79]

Dans des conditions normales, la phase la plus couramment obtenue est la phase rutil de SnO₂. Néanmoins, une phase orthorhombique métastable peut être synthétisée à température et pression élevée (1473°C, 74 GPa) [Shi06]. Récemment, Chen et al. ont rapporté sa formation par PLD (pulsed-laser deposition), à basse pression (0,03 Pa) et relativement basse température (320°C) [Che06]. En pulvérisant une cible de SnO₂ en phase rutil, par un laser excimer KrF pulsé à 10 Hz, ils ont ainsi obtenu un film dont le diffractogramme RX indiquait que les réflexions les plus intenses étaient dues à la présence de SnO₂ orthorhombique. Les analyses par spectroscopie de la structure fine d'absorption des rayons X près du seuil (XANES, X-ray absorption near-edge structure spectroscopy), ont par ailleurs montré que la sous-coordination des atomes de surface dans la phase orthorhombique introduisait davantage d'états électroniques liés à Sn, à des énergies proches du minimum de la bande de conduction. Les analyses de transmission optique révèlent un gap direct de 4,02 eV, pour SnO₂ orthorhombique, entraînant une transparence accrue par rapport au SnO₂ rutil.

2.1.3 L'OXYDE D'ÉTAIN AMORPHE

La capacité d'un semi-conducteur à se former en phase amorphe repose sur sa tendance à former des liaisons ioniques. Des matériaux tels que a-Se² ou a-SiO₂ se présentent sous la forme d'un réseau covalent aléatoire, semblable à un verre. A l'inverse un solide purement ionique tel que NaCl n'existe pas sous forme amorphe, tout comme MgO ou d'autres oxydes du groupe IIA de la classification périodique des éléments. En revanche, Al₂O₃ a une ionicité plus faible, et peut ainsi exister sous forme amorphe. Sa largeur de bande interdite de 8,8 eV en fait un très bon isolant, comme SiO₂. En se déplaçant vers la droite du tableau périodique, soit vers les métaux de transition, les oxydes formés comme ZnO, In₂O₃ ou SnO₂, voient leur caractère ionique diminuer. ZnO a une structure covalente de type wurtzite, tandis que In₂O₃ et SnO₂ ont une coordination de 6 et peuvent former des semiconducteurs amorphes ioniques. Leurs propriétés particulières viennent de leur structure de bande, combinée à un gap de largeur moyenne comprise entre 3 et 4 eV.

Dans les semiconducteurs non-cristallins (amorphes), il est possible de différencier trois états d'énergie : les états étendus dans la bande de conduction et dans la bande de valence, participant à la conduction électrique, les états de bord (en bas de la bande de conduction et en haut de la bande de valence) qui sont localisés et donc indisponibles pour la conduction, et enfin les états localisés dans la bande interdite.

² Le préfixe a- caractérise le matériau amorphe

La présence de liaisons fragilisées ou de contraintes entraîne la formation d'états localisés [Sin03]. Les états liants et anti-liants dus à ces liaisons sont en effet situés à proximité des bords de bande de valence et de conduction, respectivement, car ces liaisons sont relativement plus longues que celles donnant lieu aux états étendus. En effet, la largeur de la bande interdite diminue lorsque la distance entre les atomes liés augmente. Ces liaisons donnent ainsi naissance à ce qui est communément appelé des « queues de bande » à la frontière du gap ou à proximité des états étendus dans les semiconducteurs amorphes. Les électrons présents dans les états localisés ne sont pas disponibles pour la conduction électrique. La présence de liaisons pendantes (électrons disponibles) est également responsable de la formation d'états électroniques localisés dans la bande interdite, à l'origine d'un pic de densité d'état au voisinage de la bande interdite. Si le semiconducteur est purement amorphe, le niveau de Fermi est situé dans cette région, et le dopage est rendu impossible. En effet, lorsqu'on introduit des atomes donneurs d'électrons, leurs électrons vont occuper les états proches du niveau de Fermi, qui va alors se déplacer légèrement vers les énergies supérieures, c'est-à-dire vers la bande de conduction. Cependant, les électrons des donneurs sont piégés par les liaisons pendantes et donc indisponibles dans la bande de conduction. Pour ces matériaux, comme le silicium amorphe, il est donc nécessaire de supprimer ces états « parasites » en introduisant par exemple de l'hydrogène qui va se lier aux liaisons pendantes.

A présent que nous avons examiné la conductivité des semiconducteurs d'un point de vue fondamental, nous allons nous intéresser à l'influence de la structure des films semiconducteurs sur les mécanismes de transport des électrons participant à la conduction.

2.1.4 EFFET DE LA MORPHOLOGIE DU FILM SUR SES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES

La microstructure des films minces joue un rôle important sur les propriétés électriques et optiques d'un oxyde semiconducteur polycristallin : taille des grains, épaisseur, porosité, état de la surface, etc. Les grains formant les films sont séparés par ce qu'on appelle des joints de grains. Plus la taille des grains diminue et plus le nombre de joints de grains dans le matériau augmente. Des barrières de potentiel s'établissent à l'interface entre les grains, et à la surface du film, entravant la circulation des électrons. Deux paramètres structuraux influençant la conductivité ont fait l'objet d'études : l'épaisseur du film et la taille des grains.

2.1.4.1. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR

L'augmentation de la résistivité lorsque l'épaisseur du film diminue a été étudié théoriquement par Mayadas et Shatzkes [May70]. Un autre modèle décrit l'effet de la densité de porteurs de charges sur la résistivité [Mar06]. Ces études apportent un éclaircissement sur le lien entre épaisseur et résistivité d'un film. Deux phénomènes ressortent de ces travaux : le piégeage des porteurs libres dans des puits de potentiels engendrés par des joints de grains, et la diffusion de porteurs libres en surface. Le libre parcours moyen des porteurs de charges devient comparable à la taille des grains lorsque le film atteint une épaisseur de 10 à 20 nm. Matsui et al. ont étudié la conduction électrique de films de SnO_2 d'épaisseur comprise entre 10 et 20 nm [Mat09]. Ils ont montré que la diffusion des porteurs de charge aux joints de grains était le principal facteur de diminution de la mobilité des électrons. En effet, la hauteur des barrières de potentiel qui se forment aux joints de grains est quatre fois plus importante dans les films très minces que dans les films plus épais. Dans ces films « épais » (>350 nm), la mobilité des électrons est plus largement influencée par une diffusion intra-grain.

Volintiru et al. publient une étude sur l'influence de l'épaisseur sur la résistivité effective, définie comme le produit de la résistance carré et de l'épaisseur, de films de $\text{ZnO}:\text{Al}^3$ polycristallins, déposés sur verre et silicium, à 200°C, par PECVD [Vol07]. La figure 1-4 montre à différentes pressions de travail, que la résistivité ne varie pas linéairement avec l'épaisseur des films.

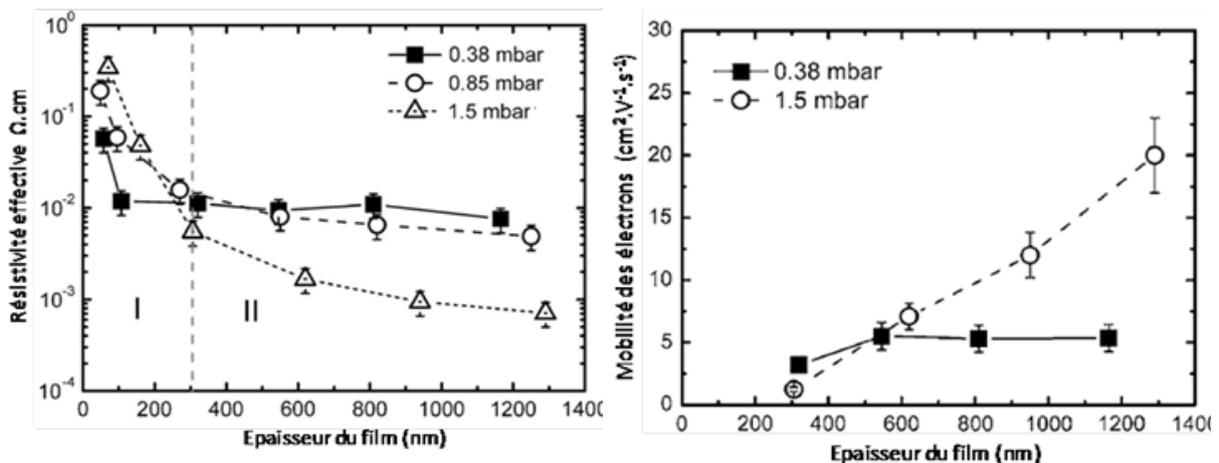


Figure 1-4: Influence de l'épaisseur de film de $\text{ZnO}:\text{Al}$ sur la résistivité effective $R_{\text{carré}} \cdot d$, et la mobilité des électrons à différentes pression de travail [Vol07]

Des mesures par effet de Hall révèlent que la concentration des porteurs de charges reste à peu près constante, autour d'une valeur de $1,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, avec l'épaisseur quelle que soit la

³ La notation « Oxyde : Atome » signifie qu'une quantité de cet atome a été introduite dans la matrice de l'oxyde, constituant ainsi un dopage.

pression, tandis que la mobilité des électrons en fonction de l'épaisseur varie différemment selon la pression. Ces courbes montrent que la résistivité est essentiellement influencée par la mobilité des électrons, qui varie fortement avec l'épaisseur, si la pression est suffisamment élevée. En réalité, l'augmentation de la mobilité lorsque le film devient plus épais, est due à un accroissement de la taille des grains, dont la forme varie selon l'épaisseur, expliquant les différences observées (figure 1-5). En effet, lorsque la taille des grains augmente, la surface des joints de grain diminue.

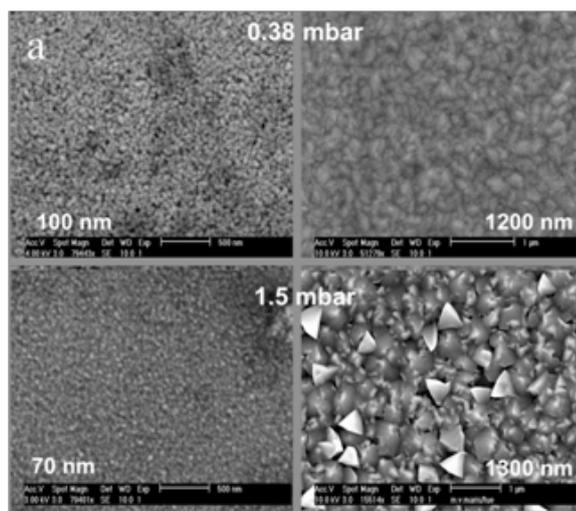


Figure 1-5: Images MEB d'un film mince et d'un film épais de ZnO:Al déposés à 0,38 et 1,5 mbar

2.1.4.2. EFFET DE LA TAILLE DES GRAINS

Un grand nombre d'études porte sur le rôle de la taille des grains sur les propriétés électriques des films polycristallins. En ce qui concerne l'oxyde d'étain en particulier, Xu et al. notent une forte augmentation de la résistance du film lorsque la taille des grains est inférieure à 6 nm [XuC91]. Ce résultat reflète l'influence de la zone de déplétion⁴, ou zone de charge d'espace, sur la conductivité d'une couche mince de SnO₂. Yamazoe propose un modèle basé sur la comparaison entre la largeur de la zone de déplétion L et le diamètre des grains D [Yam92]. Un film de SnO₂ polycristallin peut être décrit comme une couche formée de grains de diamètre D , formant des agglomérats de quelques particules, liés entre eux par des ponts (figure 1-6). Lorsque la largeur de la zone de déplétion est négligeable devant le diamètre des grains, un tunnel de conduction se forme entre deux grains adjacents à l'intérieur de l'agglomérat, et entraîne une augmentation de la conductivité. En revanche, lorsque la taille

⁴ La zone de déplétion ou zone de charge d'espace, est une zone dépeuplée de ses porteurs libres. Les électrons sont capturés à la surface des grains par des espèces adsorbées comme O₂. La charge est ainsi constante, définies par les impuretés ionisées.

des cristallites est de l'ordre de la zone de déplétion, la conductivité est contrôlée au niveau des cols, qui peuvent alors empêcher ou permettre le passage des électrons. Enfin, quand la taille des cristallites est très faible, on peut admettre qu'elles sont entièrement vides d'électrons libres, et la résistivité du film devient importante. Ce modèle est bien adapté pour des grains ayant des diamètres de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

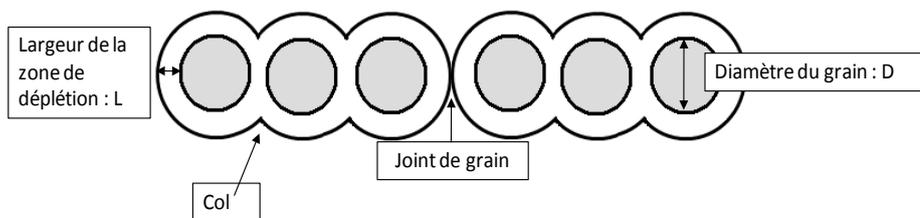


Figure 1-6: Schématisation des agglomérats de particules

La granulométrie des films d'oxyde d'étain affecte également la largeur de la bande interdite E_g , ainsi que la dispersion de l'indice de réfraction n , et du coefficient d'extinction k . Losurdo et al. ont étudié les propriétés optiques de films d'oxyde d'étain de granulométries différentes, déposés par CVD (Dépôt Chimique en phase Vapeur) sur silicium [Los02]. Ils montrent notamment que plus la taille des grains diminue, et plus le film est dense, et l'indice de réfraction élevé. En revanche, plus la taille des grains augmente, et plus l'énergie du gap diminue, passant de 4,7 à 4,1 eV lorsque la granulométrie passe de 100 à 250 nm. Les valeurs de gap direct rapportées sont très élevées pour des films non dopés. Cela peut-être dû à la méthode de calcul utilisée (à partir de la loi de Tauc et des données obtenues par ellipsométrie).

L'influence de la taille des grains et de la barrière de potentiel aux joints de grains sur la mobilité des porteurs de charge a fait l'objet de nombreuses études [Set75] [Van87] [Min00]. Dans les matériaux polycristallins, les joints de grains représentent autant de barrières de potentiel à franchir pour les électrons. Ainsi, plus il existe de joints de grains, et plus les électrons sont ralentis, et leur mobilité réduite.

Une étude portant sur les films d'oxyde de zinc montre que pour une taille de grain supérieure à 600 nm, la densité de joints de grains devient trop faible pour influencer la mobilité des électrons et la diffusion des porteurs a lieu principalement intra-grain [Ste07]. Néanmoins, la limite à partir de laquelle l'un ou l'autre de ces mécanismes devient prédominant dépend du matériau et du procédé. Steinhäuser et al. ont proposé une méthode permettant d'établir quel mécanisme était prédominant en comparant la mobilité de Hall des

porteurs, à la mobilité « optique » calculée à partir de la théorie de Drude, et des données de spectrophotométrie.

Bien que la littérature soit principalement basée sur l'étude de l'oxyde d'étain polycristallin, cela montre que la nanostructure des couches déposées est un facteur déterminant pour la conduction électrique des films minces d'oxyde d'étain. C'est pourquoi il est primordial d'avancer dans la compréhension des mécanismes de formation des couches minces dans notre procédé, et de comprendre en particulier le rôle des poudres formées dans la phase plasma, que nous aborderons au paragraphe 4. Nous allons maintenant présenter un des moyens permettant d'améliorer la conductivité des films de SnO_2 : l'introduction volontaire d'impuretés (dopage extrinsèque), dans le but d'introduire davantage de porteurs libres dans sa matrice.

2.2. AMÉLIORATION DES PERFORMANCES DES COUCHES MINCES DE SnO_2 PAR LE DOPAGE

Dans le cas de films de SnO_2 , les espèces utilisées pour le dopage sont principalement Sb et F, mais également As, Nb, ou encore Ta. Les ions métalliques utilisés pour le dopage doivent être introduit avec une valence appropriée puisqu'ils remplacent les atomes d'étain, de valence IV.

Le dopage par l'antimoine se fait en introduisant en premier lieu des ions Sb^{5+} qui agissent comme des donneurs. Dans un second temps, lorsque la concentration d'atomes dopants atteint une certaine quantité, les ions Sb^{3+} remplacent les ions Sn^{5+} . L'introduction des ions Sb^{3+} génère un niveau accepteur qui compense les donneurs et augmente la résistivité.

Néanmoins, le fluor semble être le meilleur substituant de l'oxygène pour plusieurs raisons :

- sa taille ($r(\text{F}^-) = 0,133 \text{ nm}$), très semblable à celle de O^{2-} ($r(\text{O}^{2-}) = 0,132 \text{ nm}$),
- l'énergie de liaison Sn-F ($466,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$) comparable à celle de la liaison Sn-O ($527,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$),
- sa forte électronégativité : la liaison Sn-F a un caractère ionique plus fort que la liaison Sn-O [XuJ09].

L'ajout de fluor dans la couche d'oxyde d'étain permet d'améliorer ses propriétés électriques sans en altérer la transmission optique dans le visible. En effet, S. Shanthi et al. ont enregistré les spectres de transmission et réflexion de films d'oxyde d'étain dopés ou non au

fluor [Sha99]. La meilleure transmission obtenue dans le visible est de 88 % pour un rapport atomique F/Sn de 57% dans la solution de précurseur utilisé pour le spray. Au dessus de ces concentrations, la transmission dans le visible diminue. Elangovan et al. ont quant à eux montré que dans le cas de films déposés par spray, un dopage au fluor permettait de diviser la résistance carrée par 20, atteignant $1,75 \Omega/\text{carré}$ [Ela05]. En effet, lorsque le fluor est incorporé dans le film d'oxyde d'étain, chaque ion F^- substitue un ion O^{2-} dans la maille et produit ainsi un niveau donneur. En revanche, un excès de fluor entraîne une augmentation de la résistance carrée : le fluor n'occupe plus seulement les positions des oxygènes dans la maille et augmente le désordre de la structure.

Le fluor s'est donc imposé comme étant le dopant le mieux adapté pour notre étude. Néanmoins, il est primordial de limiter au maximum son introduction dans le film, sous peine de voir les propriétés optiques et électriques des films diminuer drastiquement. Nous présenterons les résultats obtenus pendant ce travail de thèse sur le dopage des films de SnO_2 par l'hexafluorure de soufre (SF_6), ainsi que sur ceux précédemment obtenus au laboratoire, au chapitre 3 de ce manuscrit.

La grande transparence, la conductivité, mais également le faible coût (des matières premières) des couches minces de SnO_2 lui permettent de viser un champ d'applications très large. Nous allons voir maintenant quelques uns des domaines dans lequel ce semiconducteur trouve sa place.

2.3. APPLICATIONS DE L'OXYDE D'ÉTAIN

Dans le contexte d'une utilisation commerciale, l'oxyde d'étain présente de nombreux avantages en comparaison avec les autres TCO. Préparé en couche mince, l'oxyde d'étain dopé au fluor a la propriété remarquable d'être à la fois transparent sur toute l'étendue du spectre solaire et très bon conducteur électrique. Cette propriété fait du SnO_2 dopé au fluor un bon candidat dans le domaine de l'optoélectronique en particulier pour les cellules photovoltaïques qui convertissent le rayonnement solaire en électricité. Saint-Gobain a, par exemple, breveté un substrat transparent en verre, recouvert d'un empilement de couche dont un film de $\text{SnO}_2:F$ rugueux, constituant une électrode, déposé par CVD à une température supérieure à 600°C [LeB06]. Sa rugosité permet de diminuer les pertes par réflexion et donc d'augmenter l'absorption de la lumière par le silicium qui constitue la partie active de la cellule solaire. L'oxyde d'étain sert d'électrode transparente dans la fabrication de

cellule photovoltaïque à base de Si amorphe, mais également dans le cas des cellules CIGS (Cuivre, Indium, Gallium et Sélénium).

Les films d'oxyde d'étain occupent également une grande place dans la fabrication de vitrages et de miroirs « intelligents ». Une cellule électrochimique est par exemple introduite entre deux électrodes de $\text{SnO}_2:\text{F}$ pour obtenir un miroir électrochrome (rétroviseur anti éblouissement) [Gir01]. Les principales caractéristiques de l'oxyde d'étain utilisé dans cette application sont : une grande transparence, une inertie chimique, une faible rugosité. Il est également utilisé pour sa grande réflectivité dans l'infrarouge, afin de fabriquer des vitres destinées à améliorer l'isolation thermique.

Ce semiconducteur est également utilisé dans le cadre du développement de détecteur de gaz comme CO , H_2 , ou encore H_2S . Le fonctionnement se base sur la variation réversible de la conductivité surfacique lors de l'adsorption de gaz. Le caractère poreux des films d'oxyde d'étain polycristallin présente un intérêt dans l'amélioration de la sensibilité du capteur. Le mécanisme communément accepté est une adsorption d'ions oxygènes comme O_2^- , O^- ou O^{2-} à la surface de l'oxyde d'étain lorsque celui-ci est exposé à l'air. Afin de compenser ces charges négatives, des zones de déplétion se créent, entraînant la formation de barrière de potentiel aux joints de grains, et de ce fait une augmentation de la résistivité. Lorsqu'un gaz réducteur atteint la surface, les oxygènes adsorbés réagissent, et libèrent des électrons dans les régions de charge d'espace, abaissant ainsi la hauteur des barrières de potentiel. La conductivité de l'oxyde d'étain varie donc selon l'atmosphère dans laquelle il se trouve. La thèse de F. Hellegouarc'h, effectuée au laboratoire, a permis de démontrer l'efficacité des films d'oxyde d'étain déposé par PECVD, pour la détection de très faible quantité de vapeur d'éthanol (quelques ppm) [Hel01]. L'utilisation de films nanocristallins permet d'améliorer la sensibilité de l'oxyde d'étain. Shukla et al ont ainsi synthétisé des films d'oxydes d'étain de 100 à 150 nm, constitués de cristallites de 6 à 8 nm, et démontré leur efficacité pour la détection à température ambiante de H_2 [Shu03].

Les chercheurs du Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE) du CNRS ont contribué au développement d'une technique de protection par voie électrochimique. L'oxyde d'étain est apparu comme étant le matériau le plus adapté à cette application. En effet, d'après l'étude réalisée par R. G. Gordon, l'oxyde métallique le plus apte à résister à la rudesse des conditions sous-marines est le $\text{SnO}_2:\text{F}$ [Gor00]. Il possède la meilleure résistance thermique, mécanique, et chimique. C'est également le TCO le moins coûteux, et sa résistivité est suffisamment faible pour qu'il puisse être exploité comme électrode dans ce procédé. Le procédé mis au point par Cachet et al. consiste à déposer par pyrolyse de spray, une couche mince d'oxyde d'étain dopé au fluor de résistivité faible, puis une couche d'oxyde d'étain dopé

antimoine afin d'améliorer encore la conductivité, sur un substrat de verre. Une pile délivre ensuite une tension de quelques volts entre ce verre conducteur (anode) et une autre électrode (cathode). Lorsque ce dispositif est plongé dans un bain d'eau de mer contenant des ions chlore, ceux-ci sont oxydés en HClO, espèces connus par le grand public à travers la fameuse « eau de Javel ». En transférant ce procédé sur des hublots destinés à être immergé longuement en eau de mer, il constitue une protection efficace contre la formation d'un biofilm [Tri04]. Plus récemment, cette équipe a également montré l'efficacité antibactérienne de l'oxyde d'étain en présence de sérum d'alumine bovine et d'ions chlores [Has06].

L'oxyde d'étain nanocristallin est intéressant dans le cadre de la synthèse de boîtes quantiques, matériaux à la pointe de la recherche dans le domaine des transistors, diodes lasers et cellules photovoltaïques [Che06b]. Une boîte quantique est un nanocristal de dimension inférieure à une dizaine de nanomètre, qui de part sa taille, confine les électrons dans les trois dimensions et donne ainsi au matériau des propriétés intermédiaires entre un semi-conducteur massif et une molécule. Pour qu'une boîte quantique soit performante à température ambiante, elle doit satisfaire à un certain nombre de conditions : une taille la plus petite possible, une distribution de taille uniforme, et une faible densité de défauts, afin d'avoir le moins d'états localisés possible. En maîtrisant la formation de ces inclusions nanocristallines dans l'oxyde d'étain amorphe produit par PECVD, il serait ainsi possible d'obtenir des matériaux calibrés pour cette utilisation.

La variété d'applications dans lesquelles l'oxyde d'étain tient une place implique également que les films utilisés doivent avoir des propriétés (transparence, épaisseur, conductivité, ou encore nanostructure) adaptées. Pour cela, un grand nombre de méthodes a été développé ces dernières années. Nous allons donc passer en revue ces techniques, avant de détailler la technique PECVD utilisée dans notre étude.

2.4. MÉTHODES DE DÉPÔT DE COUCHES D'OXYDE D'ÉTAIN NANOCRISTALLINS

De nombreuses méthodes sont utilisées pour le dépôt de films minces d'oxyde d'étain. Parmi elles, on distingue les méthodes physiques (PVD : physical vapor deposition) et chimiques (CVD : chemical vapor deposition). Les méthodes physiques consistent en la formation du film à déposer par une évaporation puis condensation du matériau. L'évaporation peut se faire par effet Joule, ou à partir d'un canon à électron, et peut être assistée par un bombardement ionique, ou par plasma (pulvérisation cathodique ou sputtering). Les méthodes chimiques font, quant à elle, intervenir des réactions chimiques

pour la formation du dépôt. Les précurseurs sont dans ce cas généralement introduits sous forme gazeuse, et réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour former le dépôt. La CVD peut être assisté par une excitation extérieure comme un plasma, ou des micro-ondes. Nous allons brièvement présenter quelques uns de ces procédés, en mettant en avant les travaux ayant permis d'obtenir des films de SnO₂ nanocristallins, avant de s'intéresser plus particulièrement à la PECVD.

2.4.1 LES PROCÉDÉS PVD

2.4.1.1. LA PULVÉRISATION SOUS VIDE

Deux types de pulvérisation sont utilisés pour la fabrication de films minces de SnO₂ :

- la pulvérisation réactive de cibles d'étain métallique par un plasma d'argon/oxygène, d'azote/oxygène, ou d'oxygène seul. Les films obtenus sont généralement amorphes, mais peuvent cristalliser en chauffant le substrat à plus de 300°C pendant le traitement ou en réalisant un post-traitement thermique (recuit) [Gub02].
- La pulvérisation à partir de cibles oxydées, qui permet un contrôle de la stœchiométrie du film déposé. La principale difficulté étant alors de disposer de cibles homogènes en concentration, notamment lorsqu'il s'agit de doper le semiconducteur.

2.4.1.2. L'ABLATION PAR LASER PULSÉ (PLD)

Afin d'obtenir des films de faible résistivité, la plupart des procédés PVD nécessite un chauffage du substrat pendant le dépôt ou lors d'un post traitement, à des températures comprises entre 400 et 700 °C. Dans le but de réaliser des couches de SnO₂ sur silicium pour la confection de cellule solaire, Kim et al. ont utilisé la technique PLD [Kim08]. Les cibles sont confectionnées à partir de poudres de SnO₂ et SnF₂, mixées et compressées. Grâce à l'énergie cinétique acquise par les espèces créées par le plasma obtenu par laser (>1 eV), la température a pu être abaissée à 300°C. Des films de SnO₂:F ont également pu être déposés à des températures inférieures (25 à 200°C), mais leurs propriétés optiques en ont été largement altérées (transmittance <75 %). Les films obtenus sont polycristallins, avec une taille de grains de l'ordre de 30 nm. En ce qui concerne la résistivité, celles-ci est inférieure à 7.10⁻² Ω.cm

quelle que soit la température de dépôt. Cette méthode pourrait donc être intéressante pour le dépôt sur substrat thermosensible. Néanmoins, les procédés laser ne sont pas adaptés au revêtement de substrat de grande taille.

2.4.2 LE DÉPÔT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR OU CVD

La technique CVD consiste à faire réagir des vapeurs de précurseurs organométalliques et des gaz réactifs, sur un substrat chauffé. Les vapeurs sont généralement obtenues en faisant barboter un gaz vecteur dans une solution de précurseur, ou par évaporation. Les précurseurs utilisés peuvent être le tétraméthylétain ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$), des composés chlorés comme SnCl_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ ou $\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$, ou d'autres composés organométalliques dans lesquels peuvent être inclus des atomes dopants tels que le fluor (di-trifluoroacétate d'étain(II), $\text{Sn}(\text{II})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$). Les gaz vecteurs sont des mélanges d'oxygène et d'azote par exemple, ou de l'oxygène pur. La température de dépôt est comprise entre 400 et 700 °C. L'APCVD (*Atmospheric Pressure CVD*) a été employé par Zhang et al. pour produire des films d'oxyde d'étain dopé au fluor à partir de trichlorure de monobutylétain ($\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$) et d'acide acétique trifluoré (CF_3COOH) respectivement comme précurseur et dopant. L'ajout d'eau (ajouté à l'aide d'un gaz vecteur), lors du dépôt a permis d'améliorer la cristallisation et la densité des films [Zha08].

2.4.2.1. LA PYROLYSE DE SPRAY

De nombreuses techniques de pyrolyse existent puisque ce procédé est l'un des plus employés pour la fabrication de couche mince de semi-conducteur dans l'industrie, en raison de la facilité de sa mise en place (sur une ligne de fabrication de verre par exemple). En effet ce procédé se fait à pression atmosphérique. En revanche, les effluents de la pyrolyse doivent être captés et traités après la réaction. La couche mince est obtenue en soumettant la surface à traiter, préalablement chauffée à des températures entre 400 et 700 °C, à un précurseur, dont la composition peut être optimisée pour permettre le dopage. La température du substrat est le paramètre clef permettant d'obtenir un film ayant les propriétés recherchées.

La phase dans laquelle se trouve le précurseur varie selon les procédés. Il est ainsi possible d'obtenir une couche d'oxyde d'étain en pulvérisant sur un substrat de verre, une poudre (par exemple du dibutyl-oxyde d'étain), par un jet de gaz vecteur inerte ou réactif (argon, oxygène, air...). La pyrolyse d'un liquide est aussi très employée pour la fabrication d'oxyde d'étain dopé au fluor. Le procédé « pyrosol » consiste à pulvériser par exemple une solution de dichlorure

d'étain hydraté et de NH_4F sur une surface chauffée à 600°C . H. Cachet fait une revue de ces procédés dans le chapitre 22 du livre « Fluorinated materials for energy conversion » [Cac05].

Les films obtenus par cette méthode peuvent être amorphes, polycristallins ou monocristallins. Ces propriétés dépendent :

- Des paramètres opératoires du dépôt : pression, composition et flux du mélange utilisé,
- Du substrat : sa structure, sa nature chimique, et les traitements subits en amont du dépôt peuvent fortement influencer la croissance du dépôt,
- De la température opératoire.

En 2008, Deshpande et al. rapportent la formation de films d'oxyde d'étain nanocristallin et/ou amorphe par un procédé m-SILAR (modified Successive Ionic Layer Adsorption and Réaction) [Des08]. Cette technique consiste à plonger le substrat alternativement dans une solution contenant un précurseur cationique (SnCl_4), et dans une solution contenant un précurseur anionique (H_2O_2). La première étape permet l'adsorption d'ions étain sur le substrat, lesquels réagissent ensuite avec les ions oxygène présents dans la deuxième solution, pour former le film SnO_2 . Les films subissent ensuite un traitement thermique sous oxygène à 500°C , afin de minimiser la quantité d'hydroxyde adsorbé, et améliorer la cristallinité.

2.4.2.2. LE PROCÉDÉ SOL-GEL

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». Le procédé sol-gel permet de synthétiser un composé inorganique par des réactions chimiques type hydrolyse-condensation et à une température relativement basse (20 à 150°C). Deux techniques sont utilisées : le dip-coating (revêtement d'une pièce par trempage), et le spin-coating (étalement du dépôt par la force centrifuge).

La solution de départ peut se présenter sous deux formes : une suspension colloïdale d'oxydes, ou une solution de molécules solubles, permettant d'obtenir des films plus ou moins poreux. Cette solution subit ensuite une polymérisation, engendrant la formation d'un gel, lequel formera le film après un séchage dont les conditions détermineront les propriétés finales du film.

A partir d'une solution de Sn(II) 2- ethylhexanoate dissout dans du butanol, et mélangée à du bromure de cetyltriméthylammonium afin d'améliorer l'adhésion au substrat, Epifani et al. ont pu obtenir un film de SnO_2 par spin-coating [Epi07]. Le séchage a été effectué sous oxygène, à une température allant de 120 à 500°C . La cristallisation des films n'est obtenue qu'après un traitement à plus de 400°C . La taille des grains est de l'ordre de 10 nm.

3. LE PROCÉDÉ DE DÉPÔT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR ASSISTÉ PAR PLASMA (PECVD)

Dans cette partie, nous allons définir, sans entrer dans les détails, quelques uns des procédés plasmas utilisés en laboratoire, puis nous verrons les avantages de la technique de dépôt par PECVD radiofréquence que nous avons utilisée pour produire les films d'oxyde d'étain. Nous présenterons ensuite les mécanismes de croissance conduisant à la formation de films à partir de précurseurs en phase gazeuse, ainsi que les paramètres opératoires permettant de les contrôler.

3.1. LES PLASMAS PRODUITS EN LABORATOIRE

Lorsqu'on applique une différence de potentiel suffisamment importante⁵ entre deux surfaces conductrices séparées par un gaz, les atomes s'ionisent et le milieu devient conducteur et particulièrement réactif. Le plasma ainsi créé se compose alors d'ions, d'électrons, de radicaux, et d'espèces métastables formant un ensemble électriquement neutre.

Un plasma peut-être généré en soumettant un gaz à un courant continu ou alternatif à basse fréquence, haute fréquence (radiofréquence), ou très haute fréquence (micro-onde). Les électrons sont alors accélérés, acquièrent de l'énergie, et entrent en collision avec les autres espèces présentes. Lors de chocs inélastiques, les molécules de gaz sont ionisées, et le gaz passe d'un état isolant électrique à un état conducteur par la production d'espèces chargées. Un grand nombre de phénomènes réactionnels complexes peut alors avoir lieu : ionisation, neutralisation, recombinaison, excitation, attachement électronique, etc. Les phénomènes de désexcitation des espèces entraînent l'émission de photons et permettent d'observer la luminescence de la décharge [Poi97].

On distingue deux grandes familles de plasma : les plasmas « chauds », où le taux d'ionisation⁶ est particulièrement important, et les plasmas « froids », où le taux d'ionisation est faible.

Dans les plasmas thermiques, la pression du gaz est relativement élevée, ce qui augmente la probabilité de collisions entre les différentes espèces (radicaux, électrons, ions, espèces excitées) et favorise la transmission d'énergie. Le plasma est ainsi en équilibre

⁵ de l'ordre de 100 à 200 V, pour un produit pression/distance inter-électrode égal à 1 Torr.cm dans le cas de l'argon

⁶ Le taux d'ionisation α est le rapport entre la densité des électrons et densité du gaz. Si $\alpha \ll 1$, le plasma est faiblement ionisé. Si $\alpha \approx 1$, le plasma est dit « fortement » ionisé.

thermodynamique, au moins localement parlant, et toutes les espèces sont globalement à la même température, de l'ordre de 10 000 kelvins soit 1eV, ce qui lui vaut l'appellation de plasma « chaud ».

En revanche, les plasmas non-thermiques sont généralement créés sous pression réduite (entre 1 et 10^4 Pa)⁷. Dans ces conditions, le libre parcours moyen est allongé, et les transmissions d'énergie entre particules se font majoritairement par collision avec des électrons. Ce type de plasma est donc hors équilibre thermodynamique. Macroscopiquement, l'ensemble est à température ambiante. Néanmoins, les électrons peuvent atteindre des températures allant jusqu'à 10^5 kelvins, soit 10 eV. Ces électrons de haute énergie sont responsables de la forte réactivité des plasmas froids.

3.2. CARACTÉRISTIQUES ET AVANTAGES DE LA TECHNIQUE DE DÉPÔT PAR PECVD RADIOFRÉQUENCE

Les plasmas froids, ou hors-équilibre, sont des plasmas basse pression ($0,1$ à 10^{-3} Pa) créés à partir de décharges de courant continu, type lumineuse ou couronne, ou de décharges radiofréquence micro-onde. Nous nous intéresserons davantage au type RF, utilisé dans ce travail.

Dans le procédé PECVD, les électrons créés dans un plasma hors-équilibre sont utilisés comme source d'énergie permettant la décomposition chimique des précurseurs gazeux et comme source d'espèces réactives, impliquées dans la croissance des films. Dans ces milieux faiblement ionisés, la température du gaz reste voisine de la température ambiante et seuls les électrons et les ions ont une température élevée. Le milieu est ainsi chimiquement très réactif, en raison des espèces atomiques, radicalaires, et métastables, mais également adapté au traitement de substrats thermosensibles (polymères, aciers).

Les comportements des ions et des électrons dépendent de la fréquence d'excitation f . Si celle-ci est trop élevée (f de l'ordre du gigahertz, type micro-onde), les ions et électrons du plasma apparaissent comme gelés car ils ne peuvent plus suivre les variations périodiques du champ électrique. Les électrons ne subissent plus que l'effet du champ électrique moyen. Dans les plasmas radiofréquences (f est comprise entre 25 kHz et 100 MHz), seuls les électrons, plus légers que les ions, peuvent encore suivre le champ. La décharge RF présente ainsi l'avantage d'être peu perturbée par le dépôt de matière sur les électrodes, comme c'est le cas dans les décharges à courant continu.

⁷ Il est également possible de créer des plasmas hors-équilibre à pression atmosphérique, comme les décharges à barrière diélectrique, DBD.

3.2.1 INTÉRÊT DE LA POLARISATION DU SUBSTRAT

L'énergie fournie au substrat est contrôlée par le champ électrique à la surface du film. Plusieurs configurations d'électrodes existent : diode et triode. Dans un système diode, une électrode est alimentée par un générateur de puissance, tandis que l'autre électrode est reliée à la masse, de même que le bâti du réacteur. Le substrat est généralement positionné sur l'électrode à la masse. Dans le cas d'un réacteur triode, les deux électrodes sont alimentées, et le bâti est à la masse. Il est admis que les dépôts à basse température par PECVD peuvent être améliorés par l'utilisation d'une polarisation du substrat, permettant une augmentation du bombardement ionique à la surface de celui-ci. En effet, l'énergie apportée par le bombardement ionique peut induire des changements de densité et de composition du film, le rendant comparable à ceux obtenus à haute température. La solidité et la densité du film augmentant à mesure que le bombardement ionique cicatrise les liaisons pendantes du matériau, il est primordial de contrôler l'énergie apportée pendant la phase de croissance du film [Ban04].

3.2.2 AVANTAGES DU PROCÉDÉ PECVD

Parmi les avantages du procédé PECVD, il faut rappeler également que les dépôts sont obtenus par voie sèche, donc qu'aucune étape de séchage, évaporation de solvant n'est nécessaire, que les étapes de prétraitement, traitement, post-traitement, peuvent être effectuées dans le même réacteur, et que la souplesse d'utilisation de ce procédé permet d'obtenir une variété infinie de composition chimique. De plus, les faibles températures opératoires rendent possibles le traitement de surfaces thermiquement sensibles, contrairement aux procédés CVD « classiques » à pression atmosphérique nécessitant un chauffage du substrat. Enfin, les vitesses de croissance sont assez élevées (20 à 80 nm/min), rendant ce procédé intéressant d'un point de vue industriel.

3.2.3 PROCESSUS DE FORMATION D'UN DÉPÔT PAR PECVD

Les interactions entre les différentes espèces créées dans la phase plasma donnent lieu à des réactions nombreuses et variées (dissociation, ionisation, transfert, attachement, recombinaison...). Ces processus peuvent engendrer la formation de poudres, dont nous reparlerons au paragraphe 4.

Le procédé plasma est également le siège de réactions en phase hétérogène plasma/surface. Lorsqu'un substrat est soumis à un plasma contenant des espèces condensables ou polymérisables, un film peut se former à sa surface.

Un grand nombre de processus a ainsi lieu dans un plasma de dépôt :

- Dissociation par impact électronique et production de radicaux libres
- Création de sites actifs radicalaires en surface
- Recombinaison des radicaux en phase gazeuse entraînant la production de molécules stables
- Adsorption/désorption à la surface par physisorption
- Mobilité des espèces adsorbées en surface
- Réticulation par liaison inter-radicalaire
- Dépôt par chimisorption de radicaux sur les sites actifs

L'équilibre entre ces différentes réactions est modifié par les paramètres de la décharge, et entraîne des régimes de croissance variables. La figure suivante représente schématiquement ces processus :

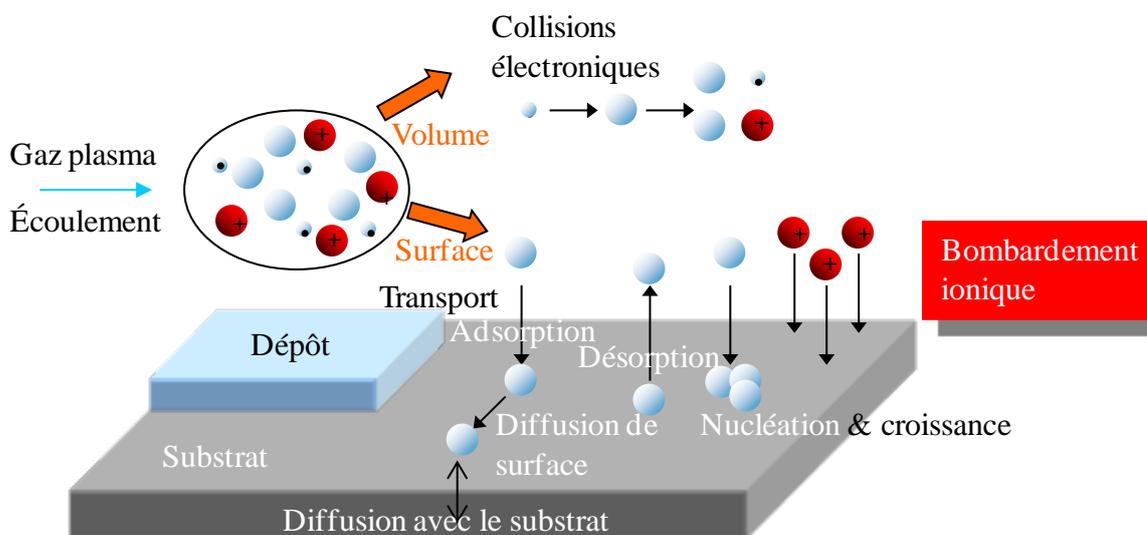


Figure 1-7: Schéma des réactions responsables d'un dépôt par plasma

3.2.4 STRUCTURE DES FILMS FORMÉS PAR PECVD

Les films produits par PECVD n'atteignent généralement pas la température suffisante pour obtenir une cristallisation du matériau. De plus, les particules formées dans le plasma peuvent passer par un état liquide, en raison de la forte énergie apportée par la décharge, et

subir un refroidissement rapide en atteignant la surface du substrat. Cette « trempe » peut favoriser la production de films amorphes. Ce procédé permet ainsi la synthèse de diamant amorphe (ou diamond-like carbon (DLC)), silicium amorphe ou encore oxyde de titane amorphe mais également de nombreux matériaux polycristallins. En effet, les réactions en phase gazeuse peuvent donner lieu à la formation de poudre nanométrique cristalline. Le mécanisme de cristallisation en phase plasma, à basse température n'est pas encore clairement élucidé. Plusieurs hypothèses ont été formulées : l'énergie apportée par les ions, les métastables ou encore les photons entraînerait une augmentation de la température des poudres lors des réactions de surface [Man05] ou la faible température de fusion des particules nanométriques qui permettrait une cristallisation à plus basse température. Cette dernière hypothèse fait l'objet d'une étude de Lu et al., qui ont comparé leur modèle à l'expérience et montré pour différents matériaux (Au, Si, Pb, etc.), que la température de fusion des nanoparticules diminuait significativement lorsque leur taille diminuait [LuH09]. Ainsi pour le silicium, cette température passe de 1200 à 600 K lorsque le diamètre des particules diminue de 15 à 4 nm. Récemment, Mangolini et Kortshagen ont montré, sur la base d'un modèle décrivant l'évolution de la température des nanocristaux dans un plasma froid, que celle-ci subissait des fluctuations rapides, entraînant des pics de température, bien supérieurs à la température du gaz [Man09]. Ils ont également montré que cet effet était plus prononcé pour les particules les plus petites. Ces résultats combinés à ceux montrant que la température de cristallisation diminue avec les tailles des nanoparticules, pourraient expliquer la formation de nanocristaux dans des plasmas basse température.

Les nombreux mécanismes de croissance co-existants dans les procédés de dépôt par plasma peuvent donc entraîner la formation de films nanostructurés, composés d'une phase amorphe dans laquelle sont incorporés des nanocristaux.

3.3. INTÉRÊT DU FONCTIONNEMENT EN MODE PULSÉ

Le fonctionnement en mode pulsé consiste à moduler la décharge électrique par une fonction créneau, permettant de faire varier les temps d'allumage et d'extinction du plasma de la microseconde à plusieurs secondes. La période pendant laquelle le plasma est amorcé (t_{on}) produit des espèces actives dans la phase gazeuse et à la surface du substrat. Pendant la phase d'extinction (t_{off}), les espèces créées polymérisent et peuvent permettre également la croissance du film.

Le recours à une décharge pulsée ajoute de nouvelles variables au procédé de dépôt. Aux débits de gaz, pression et puissance, s'ajoutent la fréquence de pulsation, et le rapport cyclique DC défini comme $t_{on}/(t_{on}+t_{off})$. Ainsi, en faisant varier le DC entre 5 et 100 % (100% correspondant au mode continu), Vernhes et al. ont obtenu des films de $a\text{-SiN}_x$ dont le rapport stœchiométrique x variait de 0,47 à 1,35, à partir d'un mélange N_2/SiH_4 de composition fixée, par plasma RF-PECVD pulsé [Ver06]. Ces modifications sont dues au fait que l'énergie apportée au plasma en mode pulsé est contrôlée par le rapport cyclique : lorsque ce rapport diminue, la quantité d'énergie fournie au plasma à chaque période diminue, modifiant ainsi la chimie de la décharge. La rugosité des films est également grandement modifiée par les variations du rapport cyclique, de même que le gap ou encore les propriétés optiques.

Bousquet et al. ont étudié l'influence des temps d'allumage (t_{on}) et d'extinction (t_{off}) sur la cinétique de croissance et la structure des films produits à partir d'une décharge inductive RF-PECVD pulsée d'oxygène/hexaméthylsiloxane [Bou06]. Ils ont montré que le processus de dépôt perdurait plusieurs dizaines de millisecondes après l'extinction de la décharge. Ils ont également conclu que la composition des films pouvait être contrôlée par l'ajustement des t_{on} et t_{off} . En effet, à temps d'extinction constant, le rapport de la densité d'oxygène atomique sur la densité de fragments organosilicés, produits pendant le temps d'allumage, diminue à mesure que t_{on} diminue. Ceci indique que la création d'oxygène atomique est une réaction plus lente que la création d'espèces organosilicées.

Chaudhuri et al. rapportent l'utilisation d'une décharge RF pulsée, pour le dépôt de couche mince de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ amorphe, à partir d'un mélange de silane, germane, et hydrogène [Cha08]. Le gap des films déposés n'est pas modifié par la variation du rapport cyclique. Les auteurs ont étudié la formation des poudres formées en phase plasma par diffusion de la lumière laser (LLS), et analysé leur structure cristalline par microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM). Dans une décharge de SiH_4 , la croissance d'une génération de poudres dure plusieurs secondes. Avec l'ajout de GeH_4 , les auteurs rapportent l'observation de poudres

pendant le t_{on} , dans les 368 μ s après l'allumage. Ils ont également fait varier le temps d'allumage de la décharge pour contrôler la taille des poudres. La diminution du rapport cyclique conduit à une diminution du diamètre des poudres. Dans un film déposé par PECVD classique, la taille des poudres incorporées au film varie entre 20 et 100 nm. En mode pulsé, le nombre de particules incorporées diminue pour un DC de 85 %, et le film déposé est homogène. En revanche pour des DC inférieur, l'homogénéité du film diminue, et les particules sont moins nombreuses et de diamètre de l'ordre de 15 à 20 nm. Deux processus sont en compétition pendant le t_{on} , la croissance des poudres, et le bombardement ionique du substrat, augmentant la mobilité des espèces et améliorant l'homogénéité du film. Un t_{on} optimal peut donc être observé, permettant une diminution de la taille des poudres incorporées au film, sans altérer l'homogénéité du dépôt.

Les observations rapportées en termes de structure du film ou vitesse de croissance, en fonction des paramètres de pulsation (fréquence, rapport cyclique, influence du t_{off} et t_{on}), diffèrent en fonction des paramètres du réacteur, et de la composition chimique du plasma. La comparaison avec les procédés de dépôts pulsés rapportés dans la littérature est donc particulièrement difficile. Ces résultats laissent néanmoins entrevoir un contrôle possible de la chimie du plasma, et de la formation des poudres, par la variation des paramètres de la décharge pulsée, en jouant sur la durée de vie des espèces excitées en post-décharge, et sur l'énergie apportée pendant le t_{on} .

3.4. LES MODES DE CROISSANCES DE COUCHES MINCES

Ayant fait le point sur les procédés de dépôts de films d'oxyde d'étain, nous allons maintenant présenter succinctement les différents mécanismes de croissance de films minces à partir d'une phase gazeuse, puis nous nous attacherons au cas des couches déposés plus spécifiquement par PECVD.

La croissance des films élaborés par condensation à partir d'une phase gazeuse, se décompose principalement en quatre étapes : la condensation, la nucléation, la coalescence et la croissance. Dans la phase de condensation, les atomes en phase gazeuse sont attirés par les moments dipolaires des atomes de surface, et se condensent sur le substrat. Les atomes peuvent alors soit être chimisorbés (réagir avec des espèces déjà présentes et former un îlot stable), soit être désorbés et retourner en phase gazeuse. Lors de l'étape de nucléation, les îlots préalablement formés se développent par collisions avec des atomes adsorbés, ou d'autres îlots. S'ensuit une étape très rapide, où les îlots ayant atteint une densité critique s'aplatissent

pour augmenter leur surface de couverture, et fusionnent : c'est la coalescence. La probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, et la coalescence produit de ce fait un dépôt polycristallin. Dans le cas contraire, une fine couche monocristalline se développe [BRY77]. Enfin, la couche peut se développer en épaisseur lors de la phase de croissance. La croissance peut être bidimensionnelle ou tridimensionnelle suivant les valeurs relatives des énergies d'interaction atome-atome du film et atome du film-atome du substrat.

3.4.1 CLASSIFICATION DES MODES DE CROISSANCE

Il a été démontré que trois modes de croissance existent dans le cas de couche croissant à partir de la phase vapeur [Des06]. Deux de ces modes donnent lieu à la formation d'îlots : le mode Volmer-Weber et le mode Stranski-Krastanov. Le troisième mode Frank-van der Merwe correspond à un mouillage parfait couche par couche.

Pendant la croissance tridimensionnelle (3D), ou croissance Volmer-Weber (figure 1-8), de petits germes sont formés à la surface du substrat. Ceux-ci croissent pour former des îlots qui coalescent ensuite pour donner une couche mince continue. Ce mode de croissance est habituellement favorisé lorsque les atomes formant la couche déposée sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat comme c'est le cas pour la croissance des métaux sur les isolants ou sur des substrats contaminés.



Figure 1-8 : Couche obtenue par une croissance de type Volmer-Weber

La croissance bidimensionnelle (2D) couche par couche (figure 1-9), est favorisée lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est moindre ou égale à celle entre la couche mince et le substrat. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface: on a alors une croissance bidimensionnelle de grains formant une couche, puis une croissance couche par couche.

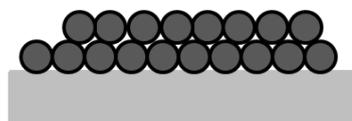


Figure 1-9: Couche obtenue par une croissance de type Franck-Van der Merwe

Le troisième mode de croissance est une combinaison des deux modes précédents (figure 1-10) : après un début de croissance bidimensionnelle, on observe un changement de mode de croissance alors que la formation d'îlots devient énergétiquement favorable. L'énergie d'interaction adatome-substrat diminue progressivement à mesure que le film croît, la croissance tend donc à devenir tridimensionnelle, avec la formation d'îlots.

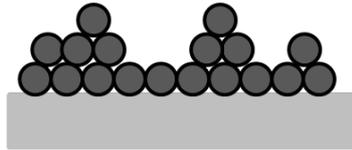


Figure 1-10: Couche obtenue par une croissance de type Stranski-Krastanov

En RF-PECVD, la croissance nodulaire ou par coagulation, est le plus souvent rencontrée dans la littérature. La croissance nodulaire est réalisée par agglomération. Les nodules deviennent des agrégats, qui s'agglomèrent à leur tour pour former des « super-agrégats ». L'origine de la formation de dépôts par ce type de croissance, d'après la littérature, peut être due à :

- la présence de deux phases : l'une amorphe, l'autre cristalline, souvent rencontrée en PECVD
- des nucléations secondaires, liées à la présence d'hydrogène dans le plasma,
- la distance d'arrivée des précurseurs sur le substrat.

Une croissance colonnaire est plus rarement rapportée par PECVD. Le mode de croissance va dépendre non seulement des espèces formées dans le plasma, mais également des propriétés du substrat et de sa température. Les différentes dynamiques d'évolution du film à la surface du substrat sont en effet dues aux probabilités de réaction des espèces, à leur coefficient de collage, au coefficient de diffusion de la surface, etc. Zhou et al. estiment, par exemple, que dans le cas d'un substrat à basse température, le coefficient de collage des radicaux joue un rôle déterminant sur la rugosité de films de silicium déposés par PECVD, la diffusion des espèces à la surface du substrat étant réduite [Zho08].

3.4.2 PARAMÈTRES CONTRÔLANT LA MICROSTRUCTURE DES COUCHES MINCES DE SnO_2 DÉPOSÉES PAR PLASMA

La mobilité des atomes adsorbés, la nature du substrat, ou encore les conditions d'élaboration, sont des paramètres déterminants pour la croissance et le type de structure d'une couche. On distingue généralement deux types de structures dans les dépôts obtenus à

partir de phases gazeuses. Des structures de type nodulaires sont généralement observées pour les composés ayant un point de fusion faible. Ce dernier permet une meilleure diffusion de surface et une relaxation structurale importante. Il en résulte une microstructure de type nodulaire formée par un empilement d'amas de grains monocristallins plus ou moins sphériques. Lorsque la mobilité des atomes adsorbés ne permet pas la diffusion vers des sites de nucléation favorables, les particules incidentes se fixent là où elles arrivent et sont incorporées à la couche croissante. La structure qui en résulte est de type colonnaire. Cette structure est très fréquemment observée dans les matériaux en couches minces, et se caractérise par une croissance en épaisseur plus importante qu'en surface.

Nous allons maintenant décrire quelques travaux publiés sur l'influence des paramètres de procédés PECVD sur la structure des films de SnO₂.

Chen et al. ont synthétisé des films d'oxyde d'étain en faisant varier la proportion TME/O₂ du mélange introduit dans leur réacteur PECVD basse pression (10 à 20 Pa) [Che05]. La puissance fournie à la décharge est fixée à 50 W. Les films ainsi déposés révèlent une taille de grain comprise entre 30 et 120 nm, dont le diamètre augmente lorsque la proportion de TME dans le mélange augmente.

Huang et al. ont publié en 2006 une étude sur l'influence des différents paramètres de leur système de dépôt PECVD basse pression (12 Pa), sur la microstructure de film d'oxyde d'étain [Hua06]. Le plasma est entretenu par un générateur radiofréquence, fournissant une puissance de 0,4 à 1,5 kW, couplé inductivement par une spire de cuivre entourant une chambre de dépôt cylindrique en quartz. Le précurseur utilisé est le diacétate de dibutylétain (C₄H₉)₂Sn(OOCCH₃)₂. Un débit d'argon entraîne la vapeur du précurseur chauffé, et un débit d'oxygène est introduit dans le réacteur. Les films déposés ont révélé une bonne cristallisation dans la phase rutile de SnO₂, sans nécessité de post-traitement thermique. L'influence de la distance entre le substrat et la zone d'injection des gaz dans la chambre de dépôt a montré que la taille des grains diminuait (de 18 à 5 nm) lorsque cette distance augmentait (du milieu de la zone plasma jusqu'à la post-décharge) (figure 1-11).

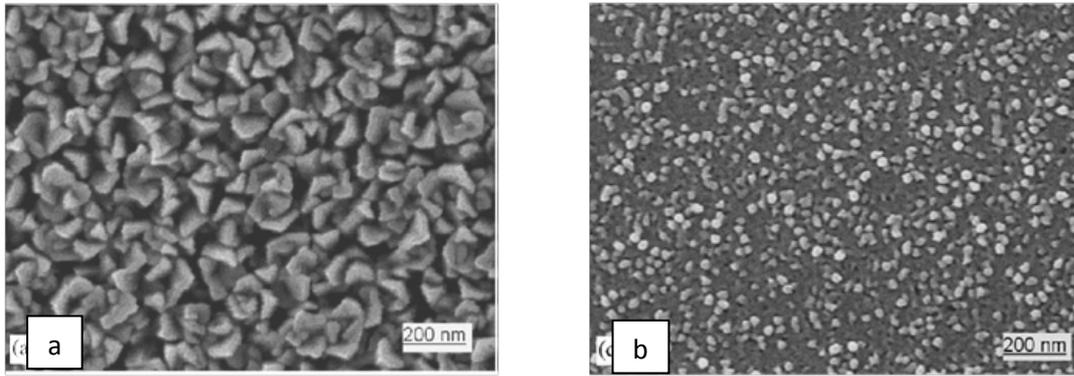


Figure 1-11: Image MEB de film de SnO_2 par PECVD, pour différentes position du substrat dans le plasma : a) milieu du plasma et b) en éloignant le substrat de la zone d'injection (en post-décharge) [Hua06]

Les films déposés au milieu du plasma révèlent une structure de type chou-fleur et sont très poreux, indiquant une forte compétition entre les réactions de dépôt et d'ablation. La position du substrat dans le plasma influence aussi l'orientation cristalline préférentielle. L'augmentation de la puissance appliquée est également responsable de la diminution de la taille des grains. En effet, l'augmentation de puissance entraîne une augmentation de la densité et de la température électronique, ce qui a pour effet d'accélérer les réactions de décomposition du précurseur en phase plasma. Un taux de nucléation de SnO_2 plus élevé dans la phase plasma consomme davantage de précurseur et induit une diminution de la taille des grains.

Lee et al. ont également étudié les dépôts d'oxyde d'étain produits dans des conditions semblables à celles utilisées par Huang (pression, puissance, système de dépôt). En faisant varier la température du substrat dans une gamme de températures comprises entre 275 et 425 °C, ils ont constaté un changement de microstructure des films de SnO_2 (figure 1-12) [Lee07]. Ils ont interprété ces modifications par une activation thermique des étapes de nucléation et de croissance. Ainsi, lorsque la température augmente, les espèces adsorbées sur le substrat sont plus mobiles et peuvent donc se recombinaison pour former des films plus denses.

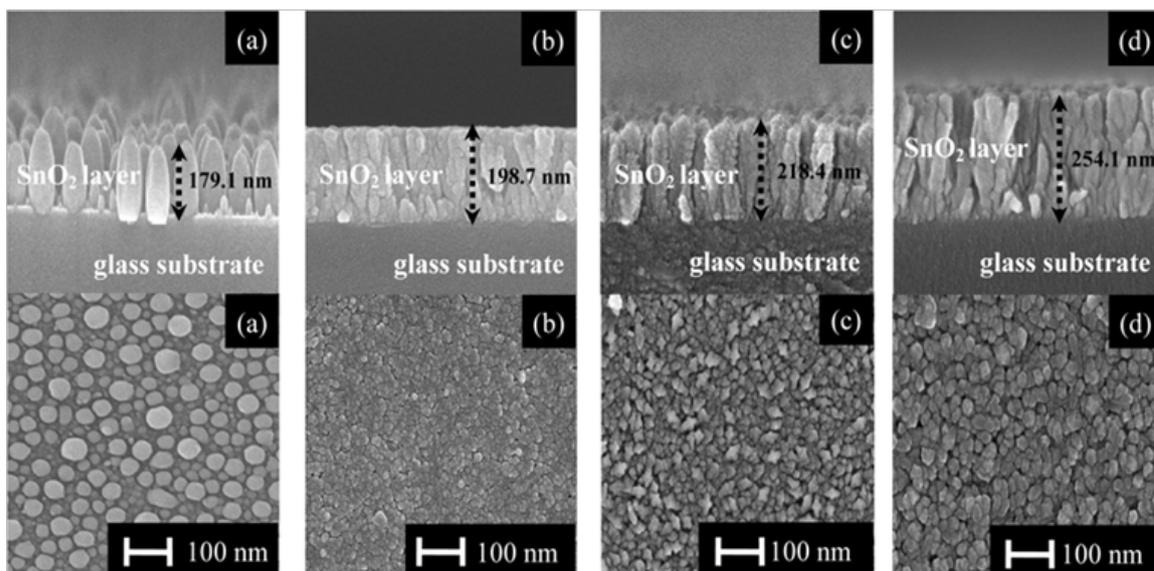


Figure 1-12: Image MEB de la tranche et de la surface de film de SnO₂ déposé par PECVD à différentes températures de substrat a) 275°C, b) 325°C, c) 375°C et d) 425°C [Lee07]

Le film déposé à 325°C révèle une morphologie plus compacte, et les mesures électriques montrent qu'il possède la densité de porteurs la plus élevée ($4,2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ contre $4,4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, valeur minimale obtenue à 275°C), et la meilleure conductivité ($3 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$). La mobilité augmente en revanche constamment avec l'augmentation de la température, passant de 4,8 à $16,8 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Le tableau suivant résume les différents effets produits sur la structure des films, par les variations des paramètres du procédé, d'après les articles précédemment cités.

Tableau 1-1: Effet des paramètres opératoires de procédés de dépôt RF-PECVD sur la structure des films de SnO₂

Paramètre opératoire	Variation	Effet sur la taille des grains	Effet sur la cristallinité	Effet sur la vitesse de croissance
Distance substrat-injection	↗	↘	Impact sur l'orientation	↘
Puissance	↗	↘	Impact sur l'orientation + ↗	↘
Ratio monomère/O ₂	↗	↗	-	↗
Température du substrat	↗	↘	↗	↗

Il est assez difficile d'établir des relations simples entre les conditions de dépôts et les propriétés du film bien que certaines tendances se dégagent. Néanmoins, il apparaît

clairement qu'une bonne connaissance des mécanismes de formation du film, nous permettrait un meilleur contrôle de sa microstructure, et ainsi de ses propriétés électriques.

Dans les plasmas de gaz polymérisables, des poudres formées par des réactions en phases gazeuse peuvent apparaître, et participer à la croissance du film. Cependant, des poudres peuvent se former également par pulvérisation des matériaux recouvrant les électrodes ou les parois du réacteur, sous l'action d'un gaz tel que l'argon. Nous allons maintenant nous intéresser de plus près à ce mécanisme et aux moyens de le diagnostiquer et de le contrôler.

4. PLASMA POUDREUX

Un plasma poudreux ou « poussiéreux » si l'on se réfère à son appellation anglo-saxonne *dusty plasma*, est un plasma qui contient dans sa phase gazeuse, des particules en suspension. Le nombre de publications parues sur ces plasmas complexes a considérablement augmenté depuis les premières mentions faites par Irving Langmuir en 1924, atteignant plus de 3000 dans les 10 dernières années [Lan24]. Ces études concernent aussi bien les techniques de détection des particules, que les processus physiques impliqués dans leur formation. Les conférences internationales et groupes de travail relatifs aux plasmas poudreux ont donné lieu à de nombreux ouvrages spécialisés [Shu02] [Bha02].

Dans certaines conditions, on peut observer la formation de grains de « poussière » lors de procédés de dépôts par plasma. Ces grains modifient l'état du plasma et la qualité du matériau formé ou traité. Dans un environnement industriel, où la fiabilité et la reproductibilité sont de mise, ces grains sont donc a priori indésirables. Cependant, avec l'avènement des nanotechnologies, ces poudres ont attiré l'attention des scientifiques, dans la course à la miniaturisation. En effet, dans certaines conditions, les plasmas poudreux permettent d'obtenir des nanocristaux de taille contrôlée. Le défi est donc revenu à détecter, comprendre et contrôler les phases de croissances des poudres [Boh91] [Sto00] [Hon03].

L'une des décharges « poudreuses » les plus étudiées ces dernières années, en raison notamment de leur importance dans la fabrication de cellules solaire, est la décharge à base de silane. Les nombreuses études la concernant ont permis de connaître plus en détail le mécanisme de formation des particules que nous détaillerons plus loin.

Les plasmas poudreux hydrocarbonés ont également fait l'objet de nombreuses études en raison de leur utilisation pour la fabrication de nouveaux matériaux tel le Diamond Like Carbon ou le diamant nanocristallin dont la dureté est particulièrement importante [Rob02] [Zho98]. Ces plasmas, généralement à base d'acétylène ou de méthane, permettent aussi de recréer en laboratoire certaines atmosphères planétaires, et intéressent à ce titre les astrophysiciens.

Dans cette partie, nous allons dresser un bilan des études réalisées sur les plasmas poudreux ces dernières années, notamment les plasmas de silane, pour le dépôt de silicium, et les plasmas d'acétylène pour les dépôts de carbone. Nous verrons ensuite les avantages que peuvent apporter les plasmas poudreux dans la production de films minces, et la nécessité de pouvoir contrôler leur formation. Nous parlerons ensuite des techniques actuellement utilisées pour le suivi in-situ de leur croissance.

4.1. COMPARAISON DES CARACTÉRISTIQUES DES PLASMAS AR/O₂/TME ET AR/SiH₄

Dans cette étude, nous allons régulièrement comparer nos résultats à ceux disponibles dans la littérature, concernant les plasmas poudreux de silane. En effet, la littérature abonde d'études tant sur les modes de croissance des films de silicium par plasma que sur le suivi de la formation des poudres en phase gazeuse, ou encore de modèle permettant de comprendre les processus mis en jeu. Afin de vérifier que la comparaison est raisonnable, le tableau suivant expose les principales caractéristiques du plasma créé dans notre réacteur PECVD, et celles d'un plasma Ar/SiH₄ créé dans des conditions proches des nôtres:

Tableau 1-2: Comparatif des conditions et propriétés plasmas Ar/SiH₄ et Ar/O₂/TME

	Ar/O ₂ /TME [Pul05]	Ar/SiH ₄ [Fri96]
Système de décharge	PECVD RF capacitive	PECVD RF capacitive
% de monomère	≈1%	≈4%
Pression de travail	15 Pa	16 Pa
Densité électronique en phase α	2-3.10 ⁹ cm ⁻³	3.10 ⁹ cm ⁻³
Densité électronique en phase γ'	2.10 ⁸ cm ⁻³	3.10 ⁸ cm ⁻³
Température électronique effective en phase α	1,5	2
Température électronique effective en phase γ'	2,5	8

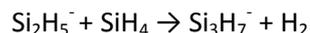
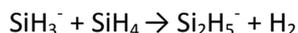
Nous constatons que pour des conditions de dépôt similaires, la température électronique du plasma lorsqu'il est en phase γ' est 3 fois plus élevée dans les plasmas de silane. Cette information pourra être utile pour expliquer des différences de cinétique de réaction entre notre système et les procédés de dépôt de silicium.

4.2. MÉCANISME DE FORMATION DES POUDRES : L'EXEMPLE DE LA DÉCHARGE ARGON-SILANE

Les poudres peuvent provenir de réactions de polymérisation du précurseur en phase gazeuse, ou provenir d'une pulvérisation d'un matériau recouvrant les électrodes (sputtering) [Mik03]. Les tailles de grains peuvent aller du nanomètre jusqu'à une taille critique dépendant de la nature de la particule et du procédé, à partir de laquelle le grain est éjecté du plasma. A l'heure actuelle, la formation de poudres a été observée dans de nombreux procédés plasmas,

et dans différents gaz réactifs (silane, acétylène, méthane), mais les mécanismes intervenant dans leur création sont toujours mal connus.

Il est à présent admis que la formation des poudres dans un plasma à base de silane débute par la formation d'ions négatifs [Bou91]. En 1994, grâce à l'utilisation de la spectroscopie de masse, C. Hollenstein et al. ont pu détecter les molécules responsables de la formation des premières nanoparticules, et établir les réactions suivantes [Hol94] :



Dans de nombreux systèmes de PECVD, les études ont permis de déterminer les étapes de la croissance des poudres. Celle-ci se déroule selon 3 phases principales :

- 1) Partant des molécules fragmentées du précurseur, les nanocristallites se forment pendant une centaine de millisecondes, jusqu'à atteindre un diamètre d'environ 2 nm.
- 2) A partir d'une certaine concentration, les nanoparticules s'agglomèrent. Cette phase dure plusieurs secondes et aboutit à des poudres de 50 à 60 nm de diamètre.
- 3) Lorsque les poudres ont atteint une certaine taille, la coagulation est stoppée, et la croissance se poursuit par dépôt de surface [Bou91] [Sto96] [Kor99].

Durant la phase d'agglomération, les poudres deviennent suffisamment grosses pour attacher les électrons du plasma, induisant une chute brutale de la densité électronique, et une augmentation de la température électronique. Ces différentes phases sont schématisées sur la figure 1-13.

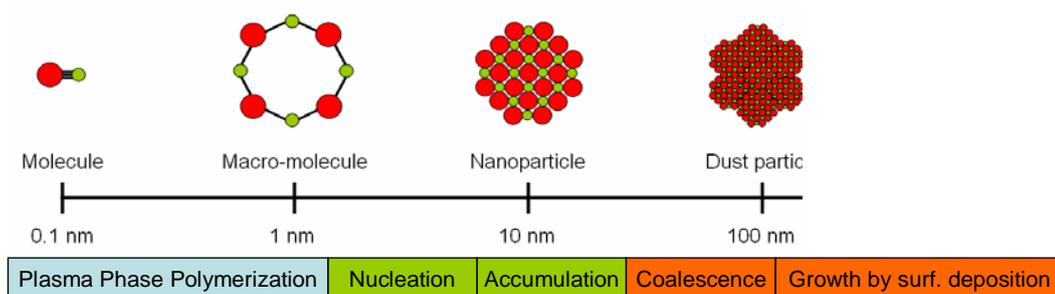


Figure 1-13 : Schéma de la formation de particules dans un plasma de gaz réactifs

L'intérêt de ces études est de permettre, au-delà de la compréhension des phénomènes ayant lieu dans les réacteurs plasmas de dépôts, un contrôle de ces particules. En effet, même si dans un premier temps, ces poudres ont été nommées « killer particles » (particules tueuses), en raison des défauts dont elles étaient responsables lors de la fabrication de dispositifs microélectroniques, elles jouent néanmoins un rôle déterminant dans la croissance de matériaux innovants.

Les particules plongées dans un plasma subissent un certain nombre d'interactions. Afin de pouvoir comprendre l'évolution des poudres pendant une phase de dépôt, il est primordial de connaître les forces qui agissent sur elles.

4.3. FORCES EXERCÉES SUR UNE PARTICULE CHARGÉE DANS UN PLASMA RF

La formation et l'évolution des poudres dans un plasma ont fait l'objet d'études expérimentales mais également théoriques. Les modèles développés nécessitent la connaissance des forces en présence dans un plasma, responsables des mouvements des poudres. Nous exposons ici un modèle simplifié, mais qui nous permettra par la suite d'estimer ces forces dans notre plasma Ar/O₂/TME (chapitre 4). L'équilibre entre ces forces détermine le confinement des poudres dans le plasma, où leur expulsion, lors de la formation du *void*.

Lorsqu'une particule est plongée dans un plasma, celle-ci subit une force résultante \vec{F}_R qui est définie comme [Akd03] :

$$\vec{F}_R = \vec{F}_e + \vec{F}_i + \vec{F}_n + \vec{F}_{Th} + \vec{F}_g \quad \text{Équation 1-3}$$

Dans cette somme, les composantes sont : la force exercée par le champ électrique \vec{F}_e , la force d'entraînement par les ions (ou vent ionique) \vec{F}_i , la force d'entraînement par les neutres \vec{F}_n , la force de thermophorèse, causée par un gradient de température \vec{F}_{th} , et enfin la force gravitationnelle \vec{F}_g .

Parmi les forces s'exerçant sur les poudres, nous pouvons distinguer deux catégories : les forces dépendant de la charge (\vec{F}_e, \vec{F}_i) et les forces indépendantes ($\vec{F}_n, \vec{F}_{th}, \vec{F}_g$). En effet, une poudre immergée dans un plasma va immédiatement subir les flux d'ions et d'électrons présents dans la décharge. Elle va ainsi agir comme n'importe quelle surface en contact avec un plasma, et acquérir un potentiel flottant, correspondant à l'égalisation des courants ionique et électronique. Du fait de la plus grande mobilité des électrons, les poudres sont donc chargées négativement. L'étude de la charge des particules revêt une importance particulière dans la compréhension de leur formation puisque celle-ci conditionne l'importance de certaines forces.

Dans un plasma basse pression radiofréquence, la force ionique est de l'ordre de 10^{-14} à $10^{-13} \times r_p^2$ N, avec r_p le rayon d'un grain en micromètre, selon la densité de poudre [Ker03]. La force ionique pousse les particules vers les surfaces, en s'opposant à la force électrostatique. Étant donné que la force électrostatique varie en r_p et que la force ionique varie en r_p^2 , les particules arrivant dans la pré-gaine peuvent tomber sur la surface de

l'électrode lorsque leur taille devient importante (de l'ordre de quelques micromètres). Lorsqu'il existe un gradient de température dans le réacteur, lors du chauffage ou du refroidissement des électrodes par exemple, une force de thermophorèse doit être prise en compte. Les gaz venant du côté chaud entrant en collision avec les poudres, leurs transfèrent une plus grande quantité de mouvement que ceux venant du côté froid. Il en résulte une force poussant les poudres vers les régions froides [LiW95].

Dans le chapitre 4 de ce manuscrit, nous estimerons ces forces afin de comprendre le rôle de chacune d'elles dans notre procédé de dépôt. En effet, les poudres récoltées dans notre réacteur, accumulées sur les parois, ou piégées dans le film, sont expulsées lors de la création de ce qui est appelé le *void* (vide). Les forces impliquées dans sa création sont encore l'objet de controverses, et dépendent vraisemblablement du système utilisé (pression, température, nature chimique des poudres, etc.). Nous allons maintenant faire le point sur les connaissances actuelles concernant le *void*.

4.4. EXPLICATIONS SUR L'APPARITION D'UN ESPACE DÉPOURVU DE POUDRE, LE *VOID*

La formation d'un *void* est un phénomène couramment observé dans les plasmas poudreux [Tsy01]. Un *void* est une zone à l'intérieur d'un nuage de poussière, qui se caractérise par une absence de poudre, comme son nom l'indique. La raison physique d'apparition de ces régions est que l'équilibre entre les processus d'ionisation (créations d'ions et d'électrons), et d'absorption de charge par les grains (recombinaisons de surface), ne peut pas être atteint. De ce fait, l'apparition d'une zone pauvre en poudre se produit et s'accompagne d'une diminution de l'absorption des ions/électrons par les poudres, et donc d'une augmentation des phénomènes de collecte de charge par les poudres dans les régions riches en poudres, et enfin par la création d'un flux d'ions qui entraîne les poudres hors de la zone déjà appauvrie. Cette zone se vide donc continuellement de ses poudres jusqu'à l'apparition du *void*. Dans cette zone, le taux d'ionisation est plus élevé que dans le plasma poudreux, en raison de la dissipation de l'énergie engendrée par les poudres.

Tsyovitch mentionne également dans cette étude, que les poudres présentes autour de la zone du *void*, pourraient se trouver dans des conditions de température et de taille favorables à leur cristallisation.

Les conditions d'apparition de ces régions particulières, dépendent des caractéristiques du plasma. Mikikian et al. ont observé et filmé l'évolution de ce *void*, dans un réacteur

spécialement dédié à l'étude des poudres (figure 1-14). Celles-ci sont formées par pulvérisation d'un matériau préalablement déposé sur les électrodes, par un plasma d'argon, sous une pression de 1,6 mbar [Mik03].

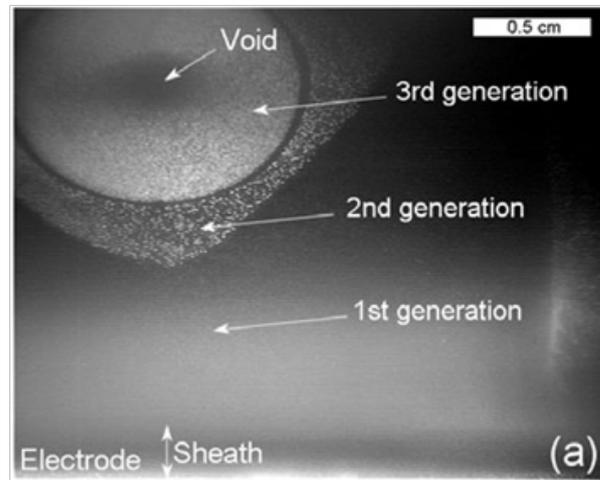


Figure 1-14 : Générations successives de poudres et void visualisés grâce à une caméra

Sur ces images, on distingue clairement une région sombre, exempte de poudres, le *void*, entourée de plusieurs zones contenant des poudres. Ainsi lorsque le plasma est stoppé, plusieurs tailles de poudres sont retrouvées dans le réacteur, correspondant aux différentes générations.

La compréhension de la formation de ce void permettrait de contrôler les particules formées dans la phase plasma, et potentiellement incluses dans le dépôt. En évitant sa formation, il serait possible de favoriser la croissance de nanoparticules de granulométrie contrôlée.

4.5. ENJEUX DE LA MAÎTRISE DU PLASMA POUDREUX POUR L'AMÉLIORATION DES PROPRIÉTÉS DES FILMS DE SnO_2 – PROPRIÉTÉS DES NANOPARTICULES

Comme nous l'avons déjà mentionné, les plasmas poudreux les plus étudiés à ce jour ont été les plasmas de silane [Sto96] [Cav08], en raison des enjeux que représentent les couches minces de Si dans l'industrie photovoltaïque notamment. En particulier, deux types de films de silicium font l'objet de recherche : les films de silicium hydrogénés amorphes a-Si:H, et microcristallins $\mu\text{c-Si:H}$. Cabarrocas a ainsi montré que les nanocristaux de silicium produit dans la décharge jouaient un rôle important dans la croissance du film, et dans l'amélioration de ses propriétés [Roc08]. L'étude de l'effet de la taille des nanocristaux sur leur gap a montré

par exemple une tendance générale à l'augmentation du gap des nanocristaux avec la réduction de leur taille [Del93].

Il a été montré que la taille des nanoparticules influençait également leur température de fusion. Lorsque du silicium amorphe est chauffé « normalement », la cristallisation a lieu avant la fusion. En revanche, si l'apport de chaleur est brusque, comme par exemple sous l'effet d'une impulsion laser, le silicium se retrouve dans un état de surfusion, mélange de germes cristallins dans une phase liquide, et propice à l'obtention d'un matériau polycristallin à gros grain [Pri97]. Si la température de fusion des nanoparticules est abaissée, leur cristallisation pourra également avoir lieu à des températures plus basses. Ce phénomène pourrait expliquer la formation de nanocristaux dans des procédés de dépôt par plasma, à basse température [Roc04].

La cristallisation d'un matériau déposé par plasma, dans des conditions de plasma poudreux, pourrait donc être favorisée par la formation de nanoparticules. L'enjeu est donc de parvenir à maîtriser la formation de ces nanocristaux dans un plasma poudreux. Le recours à une décharge pulsée peut constituer une voie intéressante. En effet, en contrôlant le temps d'allumage et d'extinction de la décharge, il peut être possible de stopper la croissance des particules à une taille donnée et de favoriser ainsi la croissance des nanocristaux [Had01] [Cab07].

4.6. TECHNIQUES DE SUIVI DE LA FORMATION DES POUDRES IN SITU

Du fait de la rapidité de certaines phases de croissance, et de la taille des premières particules impliquées dans les processus de formation des poudres, leur diagnostic in situ s'avère délicat. Les principales méthodes de mesure in situ de la croissance des particules sont :

- la spectrométrie de masse (observation des espèces neutres et chargées impliqués dans les réactions de polymérisation, analyse des précurseurs et des ions négatifs) [Hol98],
- la spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) (identification des liaisons chimiques, mesures de déplétion, de concentration) [Hol98],
- les mesures optiques telle que la LLS, *Laser Light Scattering* qui fait appel à la théorie de la diffusion de Mie-Rayleigh (détermination optique des tailles et densités de particules) [Bou91] [Fuj00],

- le suivi de l'évolution des harmoniques de courant ou de tension [Boh91] [Roc08] [Hon03].

Seule la dernière technique sera détaillée ici, et nous reviendrons dessus dans le chapitre 2, lorsque nous présenterons le matériel utilisé pour l'étude de notre décharge. Signalons toutefois que le couplage des mesures électriques, et spectroscopiques a permis de valider ces méthodes [Boh91] [Ghi04].

Dans une décharge entretenue par une alimentation électrique radiofréquence, un adaptateur d'impédance est intercalé entre l'électrode et le générateur afin d'en assurer un fonctionnement optimal. En effet, lors d'une alternance négative, les ions positifs tels qu' Ar^+ (dans une décharge d'argon), viennent frapper l'électrode qui se charge alors positivement, si une capacité de blocage est présente. Lors de l'alternance positive, étant donné la différence de mobilité entre les ions et les électrons, seul le flux électronique change de sens, et vient alors décharger l'électrode, et la capacité de blocage. Une différence de potentiel moyenne négative par rapport au plasma se crée alors. Cette différence de potentiel est appelée tension d'autopolarisation V_{DC} . En présence de poudres chargées négativement, l'impédance du plasma est modifiée, et leur formation peut ainsi être suivie en observant les variations de la tension d'autopolarisation de l'électrode.

Boufendi et Bouchoule rapportent pour la première fois en 1991, la corrélation entre les variations des harmoniques de tension, et de courant de la décharge, et la formation de poudres dans un plasma d' Ar/SiH_4 [Bou91]. Cinq ans plus tard, Stoffels et al. étudient les oscillations de la densité électronique d'une décharge argon/silane, pendant la formation de particules et confirment qu'elles sont bien causées par l'expulsion périodique de poudres [Sto96]. Depuis, un certain nombre d'équipes s'est penché sur l'étude des phases de croissance des poudres par l'observation de l'évolution des propriétés électriques du plasma. Loin d'être exhaustifs, nous citerons en particulier les travaux du GREMI⁸ sur les plasmas de silane et l'étude des instabilités électriques dues à la formation des nanocristaux [Bou91] [Mik07] [Cav08], ceux du LPICM⁹ sur les plasmas de silane et les oscillations basse fréquence de la tension d'autopolarisation d'une électrode RF [Joh08], et enfin l'étude de l'influence de la température des gaz sur la formation des poudres de l'équipe de Kroesen, également dans les plasmas de silane [Ghi04]. Nous verrons ensuite que ces mesures électriques ont également fait leurs preuves dans les plasmas d'hydrocarbures, en parlant des travaux de l'équipe de

⁸ GREMI : Groupe de Recherche sur l'Énergétique des Milieux Ionisés, UMR 6606 CNRS/Université d'Orléans

⁹ LPICM : Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces, École Polytechnique, 91128 Palaiseau

Winter [Hon03]. Ils ont, en particulier, étudié l'effet de la température des gaz dans un plasma Ar/C₂H₂ [Ste04].

L'étendue des travaux publiés sur ces deux types de plasma de dépôts ces dernières années, a permis d'acquérir un certain nombre de connaissances sur les étapes de la formation des poudres. Sur la base de ces études, nous établirons une comparaison avec nos observations sur les modifications des paramètres de la décharge Ar/O₂/TME dans le chapitre 4. Nous allons à présent nous intéresser aux travaux concernant le traitement de films thermosensibles, et exposer les problèmes posés par ce type de substrat.

5. REVÊTEMENT D'UN SUBSTRAT THERMOSENSIBLE PAR UN FILM MINCE

Une partie de cette étude consiste à déposer une couche mince d'oxyde d'étain, conductrice et transparente, sur un substrat de polymère, le polycarbonate. Avant de revenir sur les caractéristiques de ce matériau (au chapitre 2), nous allons nous intéresser au challenge que représente le traitement de sa surface. Nous ferons ensuite un point sur les différentes techniques utilisées pour le revêtement de surfaces sensibles à la chaleur, et sur les avantages que présente le procédé PECVD.

5.1. DE L'UTILITÉ DU DÉPÔT SUR SUBSTRAT POLYMÈRE

Les dépôts de films minces d'oxyde d'étain sont essentiellement réalisés sur verre. En effet, comme nous l'avons vu, la plupart des procédés de dépôts nécessite des conditions de températures élevées, et requiert donc des substrats stables thermiquement. Néanmoins, les polymères comme le polycarbonate (PC) ou le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), sont couramment utilisés de nos jours pour la fabrication de vitrage, verre de lunettes, en raison de leur transparence, leur légèreté et leur résistance aux chocs. Néanmoins, ces matériaux souffrent d'une faible résistance à la rayure, et n'offrent pas de protection naturelle aux rayonnements ultraviolets. Le revêtement par une couche mince de TCO, convenablement choisi, permettrait d'améliorer ces matériaux, tout en leur apportant de nouvelles fonctionnalités.

L'un des problèmes rencontrés fréquemment lors des tentatives de dépôts de couches minces sur polymère est une faible adhésion, et un délaminage du film. Ces problèmes

peuvent être évités en ayant recours à un prétraitement adapté et par un contrôle des paramètres du procédé.

5.2. REVUE DES PROCÉDÉS PLASMAS UTILISÉS POUR LE DÉPÔT SUR POLYCARBONATE

Le choix du procédé utilisé pour le revêtement de substrats montrant une faible résistance thermique est relativement restreint si l'on veut conserver les propriétés du matériau intact. En effet, il existe peu de techniques permettant l'obtention de films minces adhérents, homogènes, et surtout à basse température. Depuis quelques dizaines d'années, les traitements de polymères par procédé plasma ont connu une popularité croissante. Ces traitements présentent un certain nombre d'avantages en ce qui concerne le traitement de polymères :

- une profondeur de modification de quelques dizaines de nm. Les propriétés de cœur du matériau ne sont donc pas altérées,
- un choix de gaz infini, permettant un nombre considérable de modifications,
- un travail en phase gazeuse et donc une suppression des étapes d'élimination de solvant,
- une très grande réactivité des espèces présentes dans la décharge hors équilibre, permettant d'éviter un chauffage du substrat, et de diminuer les temps de traitements,
- un traitement uniforme de la surface, qui peut être de grandes dimensions.

Les interactions d'un plasma froid avec un polymère mettent en jeu des réactions en phase gazeuse et en surface. Les réactions dans le volume de la décharge mènent à la création d'ions, de radicaux, d'atomes, de molécules, d'espèces excitées, et de photons. Ces espèces vont ensuite être impliquées dans un certain nombre d'interactions avec la surface du polymère [Aré08].

Il est possible de distinguer trois grandes voies de modification d'un matériau polymère :

- l'activation de surface : selon l'énergie et la réactivité des espèces créées dans le plasma, celles-ci peuvent engendrer des réactions de recombinaison/dépôt, ou au contraire de gravure ou d'ablation en surface du polymère. Ces réactions sont également dépendantes de la réactivité du polymère vis-à-vis de ces espèces,
- la fonctionnalisation de la surface ou greffage : les radicaux formés dans le plasma peuvent se combiner aux liaisons pendantes du polymère activé. En présence

d'oxygène par exemple, des fonctions cétones, ou carboxyliques peuvent ainsi être créées.

- la réticulation : lorsque le polymère est soumis à un plasma de gaz rare (Ar, He, ou Ne), une couche réticulée de 5 à 50 nm d'épaisseur apparaît.

Par le biais d'un traitement adapté par plasma, il est ainsi possible de modifier la rugosité d'un polymère, par des mécanismes de gravures physiques ou chimiques, modifiant ainsi les propriétés d'adhérence du matériau. D'autres traitements permettent de modifier la tension superficielle du substrat, lui conférant alors une mouillabilité supérieure ou inférieure à sa mouillabilité d'origine, selon les qualités recherchées. Les gaz utilisés pour ces traitements peuvent être des gaz rares tels que l'Ar ou l'He, ou des gaz réactifs tels qu'O₂, N₂, ou encore des gaz fluorés. La quantité de paramètres modifiables dans ces procédés plasmas est vaste : pression de travail (basse pression ou pression atmosphérique), fréquence d'excitation, placement du substrat (post-décharge ou dans le plasma), décharge pulsée ou continue.

Comme tout procédé, le traitement de polymère par plasma froid a aussi ses inconvénients. Les mécanismes mis en jeu lors des traitements sont très complexes, et les réactions parfois méconnues rendent difficile leur contrôle. Dans les plasmas oxygénés notamment, deux processus entrent en compétition : des modifications chimiques de la surface du polymère, et la gravure physique et/ou chimique de sa surface [Mui06]. En effet, les espèces produites dans un plasma sont généralement suffisamment énergétiques pour être capables de briser les liaisons chimiques du polymère (liaisons C-C ou C-H par exemple), créant des radicaux capables de migrer et de se recombinaison. Il est donc nécessaire de trouver les conditions opératoires permettant de minimiser ces réactions.

Nous allons maintenant nous intéresser aux récentes études publiées sur le traitement du polycarbonate, et notamment aux différentes solutions envisagées pour l'amélioration de l'adhérence de couches minces.

5.2.1 TRAITEMENT PAR UN PLASMA D'ARGON

Une surface soumise à un plasma d'argon est principalement modifiée par les photons UV, et le bombardement ionique, notamment dans les procédés plasma radiofréquence. Rivaton et al. ont identifié deux mécanismes de photodégradation du polycarbonate : l'un directement induit par les photons de faible longueur d'onde, et l'autre dû aux impuretés créées dans la phase gazeuse par les réactions de photochimie [Riv83].

Le premier effet est engendré par l'excitation du polymère par les photons de haute énergie. Après la rupture des liaisons carbonates, des réarrangements de fonctions peuvent se produire, de même que des recombinaisons, après une décarbonylation ou décarboxylation. De nombreux photoproduits sont ainsi créés, avec parmi eux de l'oxygène qui peut ensuite être à l'origine d'un certain nombre d'autres mécanismes : rupture de chaîne, formation de C=O à partir des carbones des groupements esters ou carbonyles, l'apparition de fonctions OH attribuées à des groupements phénoliques, etc. Ces réactions, assistées également par les UV, peuvent avoir lieu profondément dans le polymère, sur une épaisseur allant jusqu'à 300 nm.

Le second mécanisme de photodégradation est dû aux photons de plus faible énergie, à l'origine de la production de radicaux. Ces radicaux vont ensuite interagir avec le polycarbonate pour créer des macroradicaux, par exemple par l'élimination d'un hydrogène d'un groupement méthyle, et entraîner ainsi une réticulation du polymère.

Vallon et al. rapportent la formation d'une couche superficielle d'indice de réfraction élevé, après un traitement par un plasma d'argon [Val96]. Ils attribuent cette modification à une densification de la surface du polycarbonate, due à une réticulation du polymère. Des mesures par RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) révèlent une diminution des groupements diméthyle, et l'apparition de nouvelles fonctions C=O et OH. Des mesures d'angles de contact montrent une augmentation de l'acidité de la surface du polymère. Toutes ces modifications résultent en une augmentation de l'adhérence d'une couche de silice sur le polycarbonate.

5.2.2 TRAITEMENT PAR UN PLASMA OXYGÉNÉ

Les plasmas oxygénés (O₂, CO₂, ou encore H₂O) mènent à la formation de groupements fonctionnels oxygénés (hydroxyle, carbonyle, carboxyle, etc.). Ces groupements à caractère hydrophile permettent d'améliorer la mouillabilité du polycarbonate, ainsi que ses propriétés d'adhésion vis-à-vis d'une grande variété de couches organiques ou inorganiques. Néanmoins, comme d'autres polymères, il est important d'éviter de former une couche de faible cohésion sous l'action du plasma [Aré08].

Muir et al. montrent que le traitement de polycarbonate par plasma d'oxygène, généré par un procédé RF basse pression, à couplage capacitif, conduit à une dégradation du polymère, et à la création d'une couche de polymère de faible poids moléculaire [Mui06]. Les spectres XPS du C1s indiquent que les groupements carbonates et aromatiques sont significativement réduits par le traitement. La création d'une couche de faible densité a été mise en évidence par une mesure du taux de pénétration d'une pointe diamant par

nanindentation AFM (Spectroscopie à Force Atomique). Ces analyses ont montré que le traitement par plasma d'oxygène n'entraînait pas de réticulation du polycarbonate, et donc ne menait pas à une augmentation de la dureté de sa surface (figure 1-15). Au contraire, pour une même force appliquée, la profondeur de pénétration est jusqu'à 3 fois plus importante après un traitement par plasma d'oxygène.

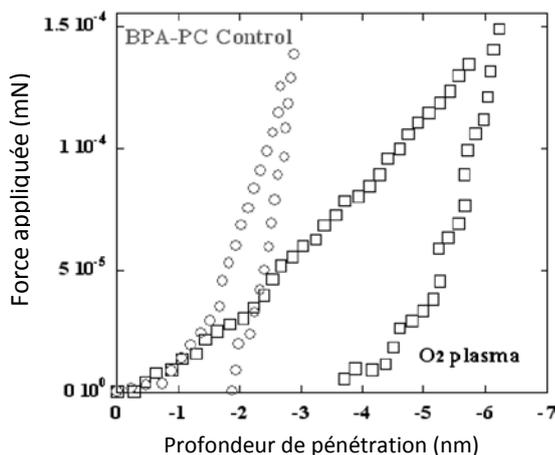


Figure 1-15 : Résultat des mesures de nanoindentation AFM, sur un substrat de PC traité par plasma d'oxygène, et sur un substrat de contrôle

Le traitement de substrat de polycarbonate par un plasma d' O_2 généré par RF-magnétron a fait également l'objet d'une étude de Kang et al. [Kan08]. Ils notent une augmentation de la quantité de groupements oxygénés en surface, et ainsi une augmentation de la mouillabilité du polycarbonate. Les puissances employées sont de 100 à 200 W, ainsi l'angle de contact diminue fortement de 70° jusqu'à atteindre un palier à 20° , pour des traitements de 2 minutes. Les auteurs ont ensuite étudié l'adhésion de films de SiN_x sur PC non traité, et traité par plasma d'oxygène à 200W. Les images MEB montrent un film dénué de craquelures.

Hofrichter et al. ont également prétraité par plasma d'oxygène des substrats de polycarbonate, afin d'améliorer l'adhésion de films de SiO_2 [Hof02]. Les essais n'ont pas montré d'amélioration de la tenue du film sur polycarbonate traité. La même observation est rapportée par Kitova et al [Kit05]. L'amélioration des propriétés d'adhésion du polycarbonate dépendent donc également du matériau que l'on veut déposer.

5.2.3 AUTRES COMPOSITIONS DE PLASMA UTILISÉES POUR LE TRAITEMENT DE POLYCARBONATE

Hofrichter et al. ont aussi étudié l'effet d'un prétraitement d' H_2 ou N_2 d'un substrat de polycarbonate, par un plasma produit par résonance cyclotronique d'électron de haute densité (ECR – *electron cyclotron resonance*), à basse pression [Hof02]. La fréquence d'excitation employée est de 2,45 GHz (micro-onde), la pression de travail est de 0,13 Pa, et la puissance fournie est de 100 ou 200 W selon le traitement. Les paramètres opératoires permettent de maintenir le substrat à une température inférieure à 50°C, sans refoiissement. Leur étude leur a permis de conclure que les modifications de surface engendrées par les prétraitements plasmas, telles que la réticulation ou les ruptures de liaisons, peuvent affecter profondément le matériau, sur des épaisseurs de l'ordre de 300 nm. Après un traitement par N_2 ou H_2 , ils observent une amélioration de l'adhésion des films de SiO_2 . Dans les deux cas, une diminution de la quantité d'oxygène en surface du polycarbonate a été constatée par des mesures XPS, et serait donc en cause dans l'amélioration de l'adhérence.

L'effet du prétraitement par PECVD sous Ar/O_2 sur les propriétés optiques, la morphologie, et l'adhérence de films de SiO_2 déposés sur des substrats de polycarbonate, a été étudié par Kitova et al. [Kit05]. La pression de travail est de 20 Pa, et la puissance fournie au mélange gazeux est de 1000 W. Les temps de traitement sont compris entre 10 et 30 minutes. Une augmentation du caractère polaire de la surface des films traités est constatée. Ceci est dû principalement à l'augmentation du nombre de liaisons hydrogènes. L'adhérence du film de SiO_2 est augmentée par 5 après un traitement Ar/O_2 dans les proportions 3/1. Le temps de traitement joue également un rôle important, et les traitements courts sont les plus favorables à la conservation des propriétés optiques du polycarbonate.

Certains auteurs font état de l'intérêt d'un prétraitement par un plasma Ar/SF_6 pour l'amélioration de l'adhérence du polycarbonate [Chi07] [Sie98]. Siedel et al. rapportent une métallisation du polycarbonate par un film d'aluminium, après un traitement Ar/SF_6 . Une étude par spectrométrie de masse de la phase plasma pendant le traitement du polycarbonate révèle la création de groupements fluorocarbonés. Lors de la métallisation, une couche intermédiaire d' Al_2O_3 est créée, probablement par une réaction avec les fragments oxygénés relargués par le polycarbonate pendant le prétraitement. Kopf et al. ont également étudié les modifications de composition chimique en surface de films de polycarbonate, après un traitement par plasma d'Argon, ou de SF_6 [Kop00]. Dans les deux cas, ils observent une

réduction de la quantité de fonctions carboxyliques. Les liaisons C-O et C=O sont également réduites. Lors d'un dépôt d'aluminium sur un substrat de polycarbonate prétraité, le métal se lie aux carbones du substrat par l'intermédiaire d'un oxygène ou d'un fluor (selon le type de prétraitement, Ar ou SF₆ respectivement). Une observation de la surface du film prétraité, par AFM, leur a également permis de constater une augmentation de la rugosité, induite par l'agent gravant, le fluor atomique. Ce procédé est accentué par la présence d'oxygène dans le polymère de départ.

Il apparaît donc qu'un grand nombre de procédés plasmas permettent d'améliorer les propriétés d'adhésion du polycarbonate. Un grand nombre de paramètres intervient dans la détermination des effets de surface : la composition du mélange plasmagène, la puissance apportée au plasma, le débit des gaz, le temps de traitement. Les conditions de dépôts doivent en effet être contrôlées en temps, notamment afin de minimiser l'échauffement du substrat. Le type de prétraitement à choisir pour l'amélioration de l'adhérence d'un film dépend également du matériau à déposer.

6. CONCLUSION DU CHAPITRE 1

Dans ce chapitre, nous avons défini le cadre de notre étude, en s'efforçant d'introduire les différents points que nous traiterons dans les chapitres suivants. Nous avons ainsi montré que l'oxyde d'étain, du fait de ses propriétés optiques et électriques, trouvait sa place dans une multitude d'applications. Nous avons également vu que la diversité des procédés de dépôts utilisés pour sa fabrication en couche mince impliquait, entre autres, des modifications de la microstructure des films de SnO₂, et que celle-ci était étroitement liée à ses propriétés électriques.

Nous avons également vu que l'utilisation du procédé de dépôt par PECVD permettait la production de film de SnO₂ nanostructurés, comprenant une fraction cristallisée. L'apparition de cristallites à basse température peut s'expliquer par la présence de poudres formées en phase gazeuse par polymérisation du précurseur.

Les mécanismes de production des poudres formées en phases plasmas font l'objet d'un grand nombre d'études, tant théoriques qu'expérimentales. Néanmoins les systèmes de dépôt étudiés ne se limitent bien souvent qu'aux plasmas organosilicés, et hydrocarbonés. Les connaissances à présent établies grâce à l'étude de ces procédés nous serviront de modèle pour notre plasma Ar/O₂/TME.

En ce qui concerne les dépôts sur polycarbonate, il apparait que le choix d'un procédé plasma basse pression, soit intéressant pour plusieurs raisons. La première est bien entendu les faibles températures opératoires, vient ensuite la possibilité d'améliorer l'adhérence du film à déposer, par un prétraitement correctement choisi. En effet, la composition du gaz entraîne des modifications importantes de la chimie de surface du polymère.

Au chapitre suivant, nous décrirons le matériel utilisé lors de nos expériences, ainsi que les techniques d'analyses employées pour la caractérisation des films et la phase plasma.

7. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 1

- [Akd03] Akdim, M., & Goedheer, W. (2003). Modeling of dust in a silane/hydrogen plasma. *Journal of Applied Physics*, 94 (1), pp. 104-109.
- [Aré08] Aréfi-Khonsari, F., & Tatouliau, M. (2008). Plasma processing of polymers by a low-frequency discharge with asymmetrical configuration of electrodes. Dans R. D'Agostino, & P. Favia, *Advanced Plasma Technology* (pp. 137-174). Wiley-VCH.
- [Ban04] Bang, S. B., Chung, T. H., Kim, Y., Kang, M. S., & Kim, J. K. (2004). Effects of the oxygen fraction and substrate bias power on the electrical and optical properties of silicon oxide films by PECVD using TMS/O₂ gas. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37, pp. 1679-1684.
- [Bha02] Bharuthram, R., Helberg, M. A., Shukla, P. K., & Verheest, F. (2002). *Dusty plasmas in the new millenium (AIP conference proceedings)* (Vol. 649). New York: American Institute of Physics.
- [Boh91] Bohm, C., & Perrin, J. (1991). Spatially resolved optical-emission and electrical-properties of SiH₄ RF discharges at 13,56 MHz in a symmetrical parallel-plate configuration. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 24 (6), pp. 865-881.
- [Bou91] Bouchoule, A., Plain, A., Boufendi, L., Blondeau, J.-P., & Laure, C. (1991). Particle generation and behaviour in a silane-argn low pressure discharge under continuous or pulsed radio-frequency excitation. *Journal of Applied Physics*, 70 (4), p. 1991.
- [Bou06] Bousquet, A., Granier, A., Goulet, A., & Landesman, J. (2006). Influence of plasma pulsing on the deposition kinetics and film structure in low pressure oxygen/hexamethydisiloxane radiofrequency plasmas. *Thin Solid Films*, 514, pp. 45-51.
- [Cab07] Cabarrocas, P. i., Nguyen-Tran, T., Djeridane, Y., Abramov, A., Johnson, E., & Patriarche, G. (2007). Synthesis of silicon nanocrystals in silane plasmas for nanoelectronics and large area electronic devices. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40, pp. 2258–2266.

-
- [Cac05] Cachet, H. (2005). Films and powders of fluorinated-doped tin oxide. Dans T. N. Groult (Éd.), *Fluorinated Materials for Energy Conversion* (pp. 513-534). Elsevier.
- [Cav08] Cavarroc, M., Mikikian, M., Tessier, Y., & Boufendi, L. (2008). Nanostructured silicon thin films deposited under dusty plasma conditions. *IEEE Transactions on Plasma Science*, *36* (4), pp. 1016-1017.
- [Cha08] Chaudhuri, P., Bhaduri, A., Bandyopadhyay, A., Vignoli, S., Ray, P., & Longeaud, C. (2008). High diffusion length silicon germanium alloy thin films deposited by pulsed rf PECVD method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *354* (19-25), pp. 2105-2108.
- [Che05] Chen, K., Li, M., Wu, H., Yang, M., Tian, J., Huang, F., et al. (2005). Surface organic modification of inorganic substrates by plasma deposition of tin oxide organic-like thin films and grafting polymerization. *Surface and Coatings Technology*, *200*, pp. 3270-3277.
- [Che06] Chen, Z., Lai, J., & Shek, C. (2006). Facile strategy and mechanism for orthorhombic SnO₂ thin film. *Applied Physics Letters*, *89* (231902), pp. 1-3.
- [Che06b] Chen, Z., Lai, J., & Shek, C. (2006). Quantum dot formation and dynamic scaling behavior of SnO₂ nanocrystals induced by pulsed delivery. *Applied Physics Letters*, *88* (033115).
- [Chi07] Chinellato, A., Vidotti, S., Moraes, M., & Pessan, L. (2007). Effects of plasma etching on surface modification and gas permeability of bisphenol -A polycarbonate films. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, *46* (6), pp. 1165-1177.
- [Cho93] Choi, S., & Kushner, M. (1993). The role of negative ions in the formation of particles in low-pressure plasmas. *Journal of Applied Physics*, *74* (2), pp. 853-861.
- [Cui94] Cui, C., & Goree, J. (1994). Fluctuations of the charge on a dust grain in a plasma. *IEEE Transactions on Plasma Science*, *22* (2), pp. 151-157.
- [Dav06] Davoudabadi, M., & Mashayek, F. (2006). Dust particle dynamics in low-pressure plasma reactor. *Journal of Applied Physics*, *100* (083302), pp. 1-10.
- [Del93] Delerue, C., Allan, G., Lannoo, M., & 11024. (1993). Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon. *Physical Review B* (28), pp. 11024-11036.
- [Des08] Deshpande, N., Vyas, J., & Sharma, R. (2008). Preparation and characterization of nanocrystalline tin oxide thin films deposited at room temperature. *Thin Solid Films*, *516*, pp. 8587-8593.
- [Des06] Desjardins, P. (2006, août). *Croissance de couches épitaxiales: Processus de surface et modélisation*. Consulté le mars 2009, sur <http://www.phys.polymtl.ca/desjardins/MODEL.HTM>

- [Dié96] Diéguez, A., Romano-Rodriguez, A., Morante, J., Weimar, U., Schweizer-Berberich, M., & Göpel, W. (1996). Morphological analysis of nanocrystalline SnO₂ for gas sensor applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 31 (1-2), pp. 1-8.
- [Ela02] Elangovan, E., & Ramamurthi, K. (2005). A study on low cost-high conducting fluorine and antimony doped tin oxide thin films. *Applied Surface Science*, 249 (1-4), pp. 183-196.
- [Ela05] Elangovan, E., & Ramamurthi, K. (2005). Studies on micro-structural and electrical properties of spray-deposited fluorine-doped tin oxide thin films from low cost precursor. *Thin Solid Films*, 476 (2), pp. 231-236.
- [Epi07] Epifani, M., Francioso, L., Siciliano, P., Helwig, A., Mueller, G., Díaz, R., et al. (2007). SnO₂ thin films from metalorganic precursors: Synthesis, characterization, microelectronic processing and gas-sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 124 (1), pp. 217-226.
- [Fri96] Fridman, A., Boufendi, L., Hbid, T., Potapkin, B., & Bouchoule, A. (1996). Dusty plasma formation: Physics and critical phenomena. Theoretical approach. *Journal of Applied Physics*, 79 (9), p. 1303.
- [Fuj00] Fujimoto, T., Okuyama, K., Shimada, M., Fujishige, Y., Adachi, M., & Matsui, I. (2000). Particle generation and thin film surface morphology in the tetraethylorthosilicate/oxygen plasma enhanced chemical vapor deposition process. *Journal of Applied Physics*, 88 (5), pp. 3047-3052.
- [Gal02] Gallis, M., Rader, D., & Torczynski, J. (2002). Thermophoresis in rarefied gas flow. *Aerosol science technology*, 36, pp. 1099-1117.
- [Ghi04] Ghidini, R., Groothuis, C. H., Sorokin, M., Kroesen, G. M., & Stoffels, W. W. (2004). Electrical and optical characterization of particle formation in an argon-silane capacitively coupled radio-frequency discharge. *Plasma Sources Science and Technology*, 13 (1), pp. 143-149.
- [Gir01] Giron, J., Beteille, F., Fanon, X., Claude, L., & Dubrenat, S. (2001). *Brevet n° 7230748*.
- [Gor00] Gordon, R. G. (2000). Criteria for choosing transparent conductors. *MRS Bulletin*, 25 (8), pp. 52-57.
- [Gor96] Gordon, R. G. (1996). Preparation and properties of transparent conductors. *Proceedings of the Materials Research Society Symposium*, 426, pp. 419-429.
- [Gra94] Graves, D., Daugherty, J., Kilgore, M., & Porteous, R. (1994). Charging, transport and heating of particles in radiofrequency and electron cyclotron resonance plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 3 (3), pp. 433-441.

-
- [Gub02] Gubbins, M., Casey, V., & Newcomb, S. (2002). Nanostructural characterisation of SnO₂ thin films prepared by reactive R.F. magnetron sputtering of tin. *Thin Solid Films*, 405 (1-2), pp. 270-275.
- [Haa76] Haacke, G. (1976). New figure of merit for transparent conductors. *Journal of Applied Physics*, 47, pp. 4086-4089.
- [Had01] Hadjadj, A., Beorchia, A., Boufendi, L., Huet, S., & Cabarrocas, P. (2001). Crystallization of nanostructured silicon films deposited under a low-pressure argon-silane pulsed glow discharge: correlation with the plasma duration. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum Surfaces and Films*, 19 (1), pp. 124-129.
- [Has06] Haskouri, S., Cachet, H., Duval, J., & Debiemme-Chouvy, C. (2006). First evidence of the antibacterial property of SnO₂ surface electrochemically modified in the presence of bovine serum albumin and chloride ions. *Electrochemistry Communications*, 8 (7), pp. 1115-1118.
- [Hav87] Havnes, O., Goertz, C. K., Morfill, G. E., Grün, E., & Ip, W. (1987). Dust charges, cloud potential, and instabilities in a dust cloud embedded in a plasma. *Journal of Geophysical Research space physics*, 92 (A3), pp. 2281-2287.
- [Hel01] Hellegouarc'h, F., Aréfi-Khonsari, F., Planade, R., & Amouroux, J. (2001). PECVD prepared SnO₂ thin films for ethanol sensors. *Sensors and actuators B-Chemical*, 73 (1), pp. 27-34.
- [Hof02] Hofrichter, A., Bulkin, P., & Drévilion, B. (2002). Plasma treatment of polycarbonate for improved adhesion. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 20 (1), pp. 245-250.
- [Hol94] Hollenstein, C., Dorier, J.-L., Dutta, J., Sansonnens, L., & Howling, A. A. (1994). Diagnostics of particle genesis and growth in RF silane plasmas by ion mass spectrometry and light scattering. *Plasma Sources Science and Technology*, 3, pp. 278-285.
- [Hol98] Hollenstein, C., Howling, A., Courteille, C., Magni, D., Sholz, S., Kroesen, G., et al. (1998). Silicon oxide particle formation in RF plasmas investigated by infrared absorption spectroscopy and mass spectrometry. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31 (1), pp. 74-84.
- [Hon03] Hong, s., Berndt, J., & Winter, J. (2003). In-situ study of dust particle formation in Ar/CH₄ and Ar/C₂H₂ mixtures. *Surface and coatings technology*, 174-175, pp. 754-757.
- [Hua06] Huang, H., Tan, O., Lee, Y., & Tse, M. (2006). Preparation and characterization of nanocrystalline SnO₂ thin films by PECVD. *Journal of Crystal Growth*, 288, pp. 70-74.
- [Fig09] Inc., F. U. (2009). *General information for TGS sensor*. Récupéré sur Figaro Sensor: <http://www.figarosensor.com/products/general.pdf>

- [Joh08] Johnson, E. V., Djeridane, Y., Abramov, A., & Roca i Cabarrocas, P. (2008). Experiment and modelling of very low frequency oscillations in RF-PECVD : a signature for nanocrystal dynamics. *Plasma Sources Science and Technology*, 17 (035029), pp. 1-12.
- [Kan08] Kang, S., Yoon, S., & Yoon, D. (2008). Surface treatment of polycarbonate and polyethersulphone for SiNx thin film deposition. *Thin Solid Films*, 516, pp. 1405-1409.
- [Ker03] Kersten, H., Deutsch, H., Stoffels, E., Stoffels, W., & Kroesen, G. (2003). Plasma-powder interaction: trends in applications and diagnostics. *International Journal of Mass Spectrometry*, 223-224, pp. 313-325.
- [Kil02] Kiliç, C., & Zunger, A. (2002). Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO₂. *Physical Review Letters*, 88 (9), p. 095501.
- [Kim08] Kim, H., Auyeung, R., & Piqué, A. (2008). Transparent conducting F-doped SnO₂ thin films grown by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 516, pp. 5052-5056.
- [Kim06] Kim, I., Ko, J., Kim, D., Lee, K., Lee, T., JEong, J., et al. (2006). Scattering mechanism of transparent conducting tin oxide films prepared by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 515 (4), pp. 2475-2480.
- [Kit05] Kitova, S., Minchev, M., & Danev, G. (2005). RF plasma treatment of polycarbonate substrates. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 7 (5), pp. 2607-2612.
- [Kop00] Kopf, H., Seidel, C., Gotsmann, B., Fuchs, H., & Reihls, K. (2000). An XPS and SFM study of plasma treatment and Al metallisation of polycarbonate : A comparison of SF₆ and Ar plasma treatments. *Polymer Surface Modifications: Relevance to Adhesion*, 2, pp. 173-181.
- [Kor99] Kortshagen, U., & Bhandarkar, U. (1999). Modeling of particulate coagulation in low pressure plasmas. *Physical Review E*, 60 (1), pp. 887-898.
- [Lan24] Langmuir, I., Found, G., & Dittmer, A. F. (1924). A new type of electric discharge: the streamer discharge. *Science*, 60 (1557), pp. 392-394.
- [LeB06] Le Bellac, D., & Kuhn, B. (2006). *Brevet n° 20080314442*.
- [Lee07] Lee, J., Jang, G., Yoon, D., & Son, S. (2007). Effect of deposition temperature on electro-optical properties of SnO₂ thin films. *Journal of Ceramic Processing Research*, 8 (1), pp. 59-63.
- [Lee99] Lee, K., & Matsoukas, T. (1999). Can charge fluctuations explain particle growth in low pressure plasmas? *Journal of Applied Physics*, 85 (4), pp. 2085-2092.
- [LiW95] Li, W., & Davis, E. (1995). The effects of gas and particle properties on thermophoresis. *Journal of Aerosol Science*, 26, pp. 1085-1099.
- [Los02] Losurdo, M., Barreca, D., Capezzuto, P., Bruno, G., & Tondello, E. (2002). Interrelation between nanostructure and optical properties of oxide thin films by spectroscopic ellipsometry. *Surface and Coatings Technology*, 151-152, pp. 2-8.

-
- [LuH09] Lu, H., Li, P., Cao, Z., & Meng, X. (2009). Size-, Shape-, and dimensionality-dependant melting temperatures of nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry C* , 113 (18), pp. 7598-7602.
- [Man09] Mangolini, L., & Kortshagen, U. (2009). Selective nanoparticle heating: another form of nonequilibrium in dusty plasmas. *Physical Review E* , 79 (026405), pp. 1-8.
- [Man05] Mangolini, L., Thimsen, E., & Kortshagen, U. (2005). High-Yield plasma synthesis of luminescent silicon nanocrystals. *Nano Letters* , 5 (4), pp. 655-659.
- [Mar06] Marom, H., Ritterband, M., & Eizenberg, M. (2006). The contribution of grain boundary scattering versus surface scattering to resistivity of thin polycrystalline films. *Thin Solid Films* , 510, pp. 62-67.
- [Mat09] Matsui, Y., & Yamamoto, Y. (2009). Electrical conduction in 10-20 nm thick polycrystalline tin oxide thin films deposited by chemical vapor deposition. *Thin Solid Films* , 517, pp. 2953-2958.
- [May70] Mayadas, A. F., & Shatzkes, M. (1970). Electrical-resistivity model for polycrystalline films : the case of arbitrary reflection at external surfaces. *Physical Review B* , 1, pp. 1382-1389.
- [Mik03] Mikikian, M., Boufendi, L., Bouchoule, A., Thomas, H., Morfill, G., Nefedov, A., et al. (2003). Formation and behaviour of dust particle clouds in a radio-frequency discharge: results in the laboratory and under microgravity conditions. *New Journal of Physics* , 5, pp. 19.1-19.12.
- [Mik07] Mikikian, M., Couédel, L., Cavarroc, M., Tessier, Y., & Boufendi, L. (2007). Self-excited void instability in dusty plasmas: plasma and dust cloud dynamics during the heartbeat instability. *New Journal of Physics* , 9 (268), pp. 1-18.
- [Min00] Minami, T. (2000). New n-type transparent conducting oxides. *MRS Bulletin* , pp. 38-44.
- [Mui06] Muir, B., Mc Arthur, S., Thissen, H., Simon, G., Griesser, H., & Castner, D. (2006). Effects of oxygen plasma treatment on the surface of bisphenol A polycarbonate: a study using SIMS, principal component analysis, ellipsometry, XPS and AFM nanoindentation. *Surface and Interface Analysis* , 38, pp. 1186-1197.
- [Pan01] Pan, X. Q., & Fu, L. (2001). Oxidation and phase transition of epitaxial tin oxide thin films on (1012) sapphire. *Journal of Applied Physics* , 89, p. 6048.
- [Poi97] Pointu, A.-M., Perrin, J., & Jolly, J. (1997). Plasmas froids de décharge, Applications et diagnostic. *Les techniques de l'ingénieur* , D2835, pp. 1-28.
- [Pri97] Pribat, D., Legagneux, P., Plais, F., Petinot, F., Huet, O., & Reita, C. (1997). Cristallisation du silicium amorphe par laser à excimères. *ANNALES DE PHYSIQUE, Colloques C1* , 22 (1/2), pp. 213-224.

- [Pul05] Pulpytel, J. (2005). *Etude des mécanismes élémentaires du dépôt de couches minces d'oxyde d'étain par le procédé PACVD*. Paris VI: Université Pierre et Marie Curie.
- [Pul03] Pulpytel, J., Ghasemi, M., Cachet, H., Festy, D., & Aréfi-Khonsari, F. (2003). *Proceeding of the 16th International Symposium on Plasma Chemistry*. Taormina, Italie: ISPC-630.
- [Riv83] Rivaton, A., Sallet, D., & Lemaire, J. (1983). The photochemistry of bisphenol-A polycarbonate reconsidered. *Polymer Photochemistry*, 3 (6), pp. 463-481.
- [Rob79] Robertson, J. (1979). *Journal of physics C*, 12, p. 4767.
- [Rob02] Robertson, J. (2002). Diamond Like amorphous carbon: a review. *Material Science and Engineering*, 37, pp. 129-281.
- [Rob08] Robertson, J. (2008). Physics of amorphous conducting oxides. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (19-25), pp. 2791-2795.
- [Roc04] Roca i Cabarrocas, P. (2004). Dépôts de films de Silicium par plasma. Dans *Plasma Froids, Réactivité en volume et en surface* (pp. 159-178). Publications de l'Université de Saint-Etienne.
- [Roc08] Roca i Cabarrocas, P., Djeridane, Y., Nguyen-Tran, T., Johnson, E. V., Abramov, A., & Zhang, Q. (2008). Low temperature plasma synthesis of silicon nanocrystals: a strategy for high deposition rate and efficient polymorphous and microcrystalline solar cells. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 50 (12), p. 124037.
- [Set75] Seto, J. Y. (1975). *Journal of Applied Physics*, 46.
- [Sha99] Shanti, S., Subramanian, C., & Ramasamy, P. (1999). *Crystal Research Technology*, 34 (8), pp. 1037-1046.
- [Shi06] Shieh, S., Kubo, A., Duffy, T., Prakapenka, V., & Shen, G. (2006). High-pressure phases in SnO₂ to 117 GPa. *Physical Review B*, 73 (014105), pp. 1-7.
- [Shu02] Shukla, P. K., & Mamun, A. A. (2002). *Introduction to dusty plasma*. Bristol: Institute of physics publishing.
- [Shu03] Shukla, S., Patil, S., Kuiry, S., Rahman, Z., Du, T., Ludwig, L., et al. (2003). Synthesis and characterization of sol-gel derived nanocrystalline tin oxide thin film as hydrogen sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 96 (1-2), pp. 343-353.
- [Sie98] Siedel, C., Gotsmann, B., Kopf, H., Reihls, K., & Fuchs, H. (1998). Aluminium deposition on SF₆ plasma treated polycarbonate: an AFM, XPS, and mass spectroscopy study. *Surface and Interface Analysis*, 26, pp. 306-315.
- [Sin03] Singh, J., & Shimakawa, K. (2003). *Advances in amorphous semiconductors*. CRC Press.

-
- [Sir06] Sirghi, L., Popa, G., & Hatanaka, Y. (2006). Heating of polymer substrate by discharge plasma radiofrequency magnetron sputtering deposition. *Thin Solid Films*, 515, pp. 1334-1339.
- [Ste04] Stefanovic, I., Kovacevic, E., Berndt, J., & Winter, J. (2004). *Gas temperature effect on the time for onset of particle nucleation in argon diluted acetylene plasma*. Récupéré sur HAL- Hyper Archives en Ligne: <http://hal.archives-ouvertes.fr/hal-0002006/en/>
- [Ste07] Steinhäuser, J., Faÿ, S., Oliveira, N., Vallat-Sauvain, E., & Ballif, C. (2007). Transition between grain boundary and intragrain scattering transport mechanisms in boron-doped zinc oxide thin films. *Applied Physics Letters*, 90 (142107), pp. 1-3.
- [Sto96] Stoffels, E., Stoffels, W., Kroesen, G., & de Hoog, F. J. (1996). Dust formation and charging in an Ar/SiH₄ radio-frequency discharge. *Journal of Vacuum Science and Technology A-Vacuum Surfaces and Films*, 14 (2), pp. 556-561.
- [Sto00] Stoffels, E., Stoffels, W., Swinkels, G., & Kroesen, G. (2000). Trapping and processing of dust particles in a low pressure discharge. *Frontiers in Dusty Plasmas*, pp. 177-184.
- [Tom00] Tomme, E., Law, D., Annaratone, B., & Allen, J. (2000). Parabolic plasma sheath potentials and their implications for the charge on levitated dust particles. *Physical Review Letters*, 85 (12), pp. 2518-2521.
- [Tri04] Tribollet, B., Cachet, H., & Festy, D. (2004). *Brevet n° WO/2004/069645*.
- [Tsy01] Tsytoich, V. (2001). Evolution of voids in dusty plasmas. *Physica Scripta*, T89, pp. 89-94.
- [Val96] Vallon, S., Drevillon, B., Poncin-Epaillard, F., Klemberg-Sapieha, J., & Martinu, L. (1996). Argon Plasma treatment of polycarbonate: In situ spectroellipsometry study and polymer characterizations. *Journal of Vacuum Science Technology A*, 14 (6), pp. 3194-3199.
- [Van87] Vancea, J., Reiss, G., & Hoffmann, H. (1987). Comment on "reinterpretation of the thickness-dependent conductivity of thin platinum films". *Journal of Materials Science Letters*, 6 (8), pp. 985-986.
- [Ver06] Vernhes, R., Zabeida, O., Klemberg-Sapieha, J., & Martinu, L. (2006). Pulsed radio frequency plasma deposition of a-SiN_x:H alloys: film properties, growth mechanism, and applications. *Journal of Applied Physics*, 100 (063308), pp. 1-10.
- [Vol07] Volintiru, I., Creatore, M., Kniknie, B., Spee, C., & van de Sanden, M. (2007). Evolution of the electrical and structural properties during the growth of Al doped ZnO films by remote plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 102 (043709), pp. 1-9.

- [Wal59] Waldmann, L. (1959). Über die Kräfte eines inhomogenen Gases auf kleine suspendierte Kugeln. *Zeitschrift für Naturforschung*, 14 (a), pp. 589-599.
- [XuC91] Xu, C., Tamaki, J., & Yamazoe, N. (1991). Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 3 (2), pp. 147-155.
- [XuJ09] Xu, J., Huang, S., & Wang, Z. (2009). First principle study on electronic structure of fluorine-doped SnO₂. *Solid State Communication*, 14, pp. 527-531.
- [Yam92] Yamazoe, N., & Miura, N. (1992). Some basic aspects of semiconductor gas sensors. *Chemical Sensors Technology*, 4, pp. 195-199.
- [Zha08] Zhao, H., Liu, Q., Cai, Y., & Zhang, F. (2008). Effects of water on the structure and properties of F-doped SnO₂ films. *Materials Letters*, 62 (8-9), pp. 1294-1296.
- [Zhi05] Zhitomirsky, V. N., David, T., Boxman, R., Goldsmith, S., Verdyan, A., Soifer, Y. M., et al. (2005). Properties of SnO₂ coatings fabricated on polymer substrates using filtered vacuum arc deposition. *Thin Solid Films*, 492, p. 187.
- [Zho98] Zhou, D., McCauley, T., Qin, L., Krauss, A., & Gruen, D. (1998). Synthesis of nanocrystalline diamond thin films from an Ar-CH₄ microwave plasma. *Journal of Applied Physics*, 83 (1), pp. 540-543.
- [Zho08] Zhou, Y., Zhou, B., Gu, J., Zhu, M., & Liu, F. (2008). Comparison of growth mechanisms of silicon thin films prepared by HWCVD with PECVD. *Thin Solid Films*, 516 (15), pp. 564-567.

CHAPITRE 2

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES UTILISÉES POUR LE DIAGNOSTIC DE LA PHASE PLASMA ET LA CARACTÉRISATION DES FILMS

1. INTRODUCTION.....	91
2. DÉPÔT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR ASSISTÉ PAR PLASMA (PECVD)	91
2.1. Description du procédé.....	91
2.2. Conditions expérimentales	99
3. TECHNIQUES DE SUIVI EN LIGNE DU PROCÉDÉ	100
3.1. Sonde de tension pour le suivi de la formation des poudres	100
3.2. Analyse chimique des effluents du plasma par spectroscopie de masse	106
4. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DES FILMS DE SnO_2.....	107
4.1. Mesure des propriétés électriques	107
4.2. Mesure des propriétés optiques.....	109
4.3. Analyse de la cristallinité des films et poudres d'oxyde d'étain	117
5. CONCLUSION DU CHAPITRE 2	121
6. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 2	121

1. INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la description du réacteur utilisé pour la réalisation des dépôts d'oxyde d'étain, ainsi que des techniques employées pour la caractérisation de la phase plasma et des films obtenus.

Notre objectif étant de déposer des films d'oxydes d'étain conducteurs sur des substrats sensibles à la température, nous avons dans un premier temps modifié le réacteur existant afin de minimiser l'élévation de température en cours de traitement. Différentes approches ont été étudiées: l'utilisation d'une électrode porte-substrat refroidissante, et le fractionnement du traitement plasma par l'intermédiaire d'un générateur de fonction permettant de pulser le générateur radiofréquence.

Les techniques utilisées pour l'étude des propriétés structurales et électriques de ces matériaux seront également exposées.

2. DÉPÔT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR ASSISTÉ PAR PLASMA (PECVD)

2.1. DESCRIPTION DU PROCÉDÉ

2.1.1 SCHÉMA DU RÉACTEUR

Le réacteur de dépôt se compose d'une enceinte cylindrique en acier inoxydable de 160 mm de diamètre intérieur. Trois piquages disposés sur l'enceinte permettent un accès au réacteur pour la réalisation de mesures in-situ. Une électrode douche en dural de 120 mm de diamètre, percée de 200 trous de 0,5 mm de diamètre permet une introduction homogène des gaz plasmagènes. Une électrode de 30 mm de diamètre, en acier inoxydable, est placée face à la première et sert de porte-substrat. Ces deux électrodes peuvent être reliées à des générateurs radiofréquences (13,56 MHz), par l'intermédiaire d'adaptateurs d'impédance, permettant de minimiser la puissance réfléchie vers le générateur. Le générateur relié à l'électrode douche est un générateur SAIREM GRP035KE , tandis que celui alimentant l'électrode porte échantillon est un MCS MTN500 La polarisation de l'électrode porte-substrat permet d'attirer les ions positifs vers la surface de l'échantillon, et d'augmenter la vitesse de croissance du dépôt grâce à la création de sites actifs.

La distance entre les deux électrodes peut être réglée en agissant sur l'électrode porte-substrat munie d'un soufflet. Lors de nos expériences, elle a été fixée à 30 mm.

Lors de décharge pulsée, le générateur alimentant l'électrode douche est contrôlé par un générateur de fonction ISG500. Par l'intermédiaire d'une fonction créneau dont on définit la fréquence et le rapport cyclique, il est ainsi possible de faire varier les temps d'allumage et d'extinction du plasma de 50 ms à plusieurs secondes.

Une pompe primaire et une pompe turbomoléculaire Balzers permettent d'atteindre un vide primaire de l'ordre de 10^{-6} mbar. Une pompe chimique reliée à un filtre à huile entretient un vide de 150 mbar pendant le dépôt. La pression est régulée par l'intermédiaire d'une électrovanne en sortie de réacteur, et d'une jauge Baratron MKS.

L'introduction des gaz plasmagènes (Argon, Oxygène, SF_6) est contrôlée par des débitmètres massiques MKS. Le tétraméthylétain (TME) est délivré par un débitmètre MKS 1150C qui régule le débit de vapeur en équilibre avec la phase liquide. La pression de vapeur saturante du TME est de 130 mbar à 296 K. Il n'a donc pas été nécessaire d'ajouter de système de chauffage autour du réservoir du précurseur. De plus, pour éviter la condensation du TME sur la ligne d'alimentation, en amont du réacteur, celle-ci est chauffée à 40 °C.

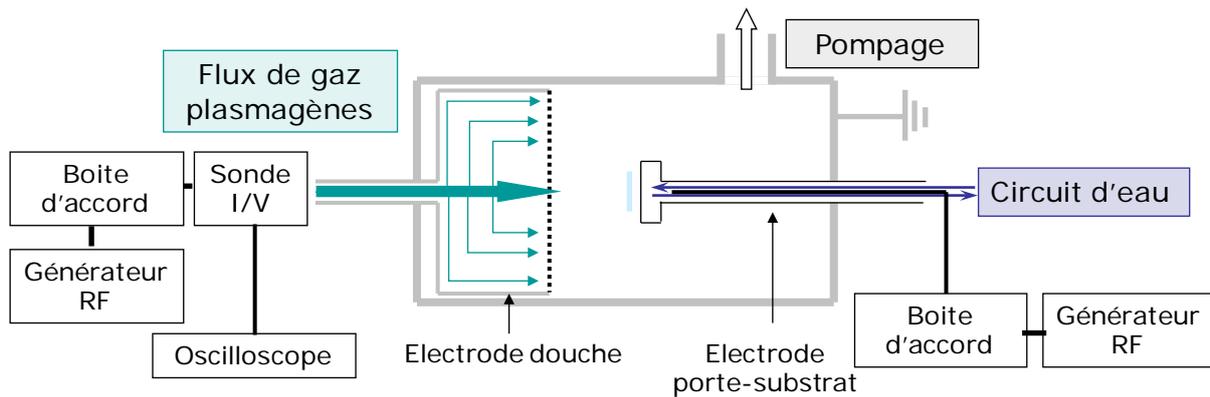


Figure 2-1 : Schéma simplifié du réacteur PECVD

Au regard des thèses précédentes effectuées au laboratoire [Pul06] [Don01], l'électrode porte-substrat a été remplacée afin de palier le problème de chauffage de l'échantillon lors des dépôts, incompatible avec le traitement de films polymères. Les paragraphes suivants font le point sur les différences observées entre les deux électrodes.

2.1.2 SUBSTRATS UTILISÉS DANS CETTE ÉTUDE

Au cours des thèses précédentes, deux polymères ont été expérimentés : le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et le polycarbonate (PC). J. Pulpytel et al. ont ainsi montré lors d'une étude réalisée au laboratoire en 2003, que le SnO₂ présentait une très mauvaise adhérence au PMMA, en raison de la forte sensibilité de ce polymère aux UV produits par la décharge [Pul05]. Ce résultat a été également observé par Zhitomirsky et al. [Zhi05]. Les essais conduits sur le polycarbonate ont en revanche été plus concluants. Les dépôts d'oxyde d'étain par plasma d'arc sous-vide réalisés par Zhitomirsky sur PC ont permis d'établir une relation linéaire entre la conductivité et l'épaisseur des films. Pour les dépôts les plus épais (1,2 µm), la conductivité carré ($1/R_{\text{carré}}$) sur PC atteint 0,015 (Ω/\square)⁻¹. En revanche, la transmission optique diminue fortement avec l'augmentation de l'épaisseur, jusqu'à 40 % pour le dépôt le plus conducteur. Partant de ces résultats, le polycarbonate a été choisi pour cette étude.

Deux types de substrats ont donc été utilisés lors de cette étude : le verre et le polycarbonate. Les substrats de verre sont des lames porte-objet lavées et prêtes à l'emploi de la marque Menzel-Glaser, de type sodocalciques, redimensionnées pour obtenir des carrés de 300 mm de côté, et de 1 mm d'épaisseur. Après découpage, ces substrats sont plongés dans l'éthanol, passés au bain à ultrason pendant 15 minutes et conservés dans un erlenmeyer rempli d'éthanol jusqu'à leur utilisation.

Les substrats de polycarbonate proviennent de la société Goodfellow, et sont des carrés de 300 mm de côté, et de 2 mm d'épaisseur, protégés par un film de polyester sur chaque face afin d'éviter toute contamination ou rayure avant utilisation.

Le polycarbonate de bisphénol A (appellation commerciale :Lexan, Makrolon), est un thermoplastique amorphe, transparent et incolore utilisé dans la fabrication de nombreux objets de la vie courante, telle les lunettes, les vitres, ou encore les disques-compacts. Il est constitué de groupements carbonates, de bisphénol et de phosgène (figure 2-2) :

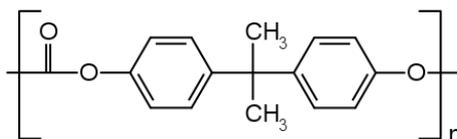


Figure 2-2 : Formule du polycarbonate

Il est parmi les polymères les plus utilisés car il allie des propriétés intéressantes :

- une excellente transparence dans le visible (transmittance comprise entre 86 et 90 % pour une épaisseur de 1 mm),
- une résistance remarquable aux chocs,
- une bonne résistance aux températures (températures d'exploitation entre -135°C et 130 °C),
- une bonne stabilité dimensionnelle,
- et une grande légèreté (50% plus léger que le verre).

Du point de vue résistance chimique, il est insoluble dans l'eau, les alcools, et les acides organiques, mais soluble dans des solvants chlorés tels que le dichloroéthane ou le chlorure de méthylène. En revanche, son absorption dans l'ultraviolet est importante, ce qui le rend sensible photochimiquement lorsqu'il est exposé à la lumière solaire. La photodégradation du PC se traduit par des modifications de la structure chimique qui provoquent un jaunissement et une perte de ses propriétés mécaniques.

Quel que soit le substrat, après avoir été positionné sur l'électrode porte-échantillon par l'intermédiaire de scotch double face fin 3M 666, ou du cache de l'électrode refroidissante, celui-ci est soumis à un plasma d'Ar/O₂ pendant 5 minutes (sauf lors de l'étude de l'effet du prétraitement sur polycarbonate) afin de préparer sa surface. En effet, ce prétraitement permet à la fois de nettoyer la surface de toute contamination résiduelle, mais également de créer des sites actifs.

2.1.3 ÉLECTRODE PORTE-SUBSTRAT SANS REFROIDISSEMENT

Les premiers essais de dépôt d'oxyde d'étain sur polycarbonate ont montré une dénaturation du substrat due à l'élévation de température pendant le traitement. En effet, l'électrode utilisée jusqu'ici pouvait atteindre une température de plus de 150 °C, lors de la polarisation du substrat. La figure ci-dessous montre l'évolution dans le temps de la température de l'électrode porte-échantillon, mesurée in-situ par un thermocouple. Un palier est rapidement atteint, après une élévation de 10°C lorsque l'électrode est à la masse. En revanche, lorsque celle-ci est polarisée à 30 W (soit environ 400 V_{p-p}), la température croît régulièrement d'environ 5°C par minute. La température atteinte en fin d'un traitement standard de 15 minutes dépasse alors la température critique pour le traitement de polycarbonate.

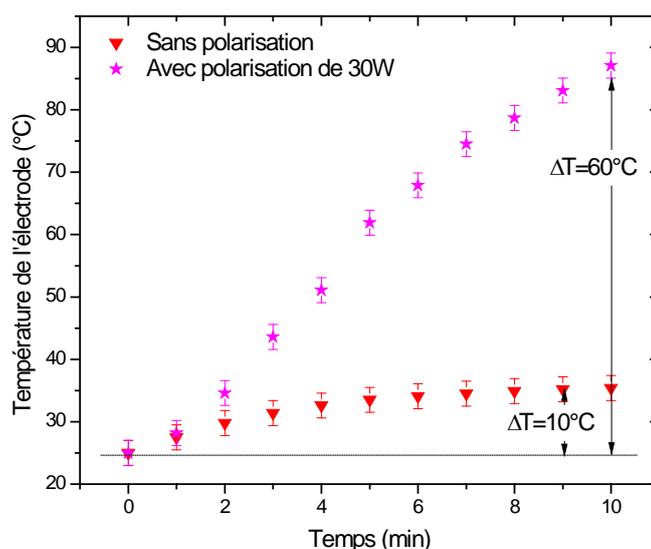


Figure 2-3 : Suivi en ligne de la température de l'électrode porte-échantillon, sous plasma d'argon 10 sccm et une pression de 15 Pa, avec et sans polarisation

Le substrat est en parti chauffé par bombardement ionique. En effet, la surface d'un substrat isolant placé dans un plasma est polarisée au potentiel flottant, V_F par rapport au potentiel plasma. Une charge d'espace positive apparait alors, entre le substrat et le plasma. Cette gaine entraine un bombardement du substrat par des ions positifs. Ce sont ces ions qui provoquent l'échauffement de la surface. Leurs énergie cinétique moyenne peut être estimée par $Te+e.V_F$, où Te est la température électronique, e est la charge de l'électron et V_F est le potentiel flottant en valeur absolue ou, dans le cas où l'échantillon est polarisé, le potentiel appliqué à l'électrode porte-substrat. De plus, en atteignant la surface du substrat, les ions se recombinent en perdant une énergie égale à $e.V_i$, où V_i est le potentiel d'ionisation des atomes (15,7 eV pour l'argon). L'énergie cinétique des ions, ajoutée à l'énergie apportée par les recombinaisons, est absorbée par le substrat, entrainant une élévation de température. La densité d'énergie apportée à la surface du substrat isolant, par le bombardement ionique peut s'exprimer [Sir06] [Rho02]:

$$q_i = j_i \left(V_F + V_i + \frac{2T_e}{e} \right) \quad \text{en } W.m^{-2} \quad \text{Équation 2-1}$$

Où j_i est la densité du courant ionique telle que :

$$j_i = e.n_i \sqrt{\frac{T_e}{m_i}} \quad \text{en } A.m^{-2} \quad \text{Équation 2-2}$$

Où n_i est la densité ionique à la lisière de la gaine (voir figure 2-4) et m_i est la masse du cation. À la lisière de la gaine, $n_e = n_i$. En supposant que la densité électronique suit la loi de distribution de Boltzman, alors la densité électronique entre le centre du plasma et la lisière de

la gaine chute du facteur n_e/n_{e0} qui est se calcule, en prenant en compte le critère de Böhm [Lie05]:

$$\frac{n_e}{n_{e0}} = \exp\left(-\frac{eV_p}{k_B T_e}\right) = \exp(-1/2) \sim 0,6 \quad \text{Équation 2-3}$$

où n_{e0} est la densité électronique au cœur du plasma, V_p est le potentiel des électrons au cœur du plasma, et e est la charge de l'électron et k_B est la constante de Boltzmann.

La densité ionique arrivant sur le substrat est donc égal à $0,6n_e$.

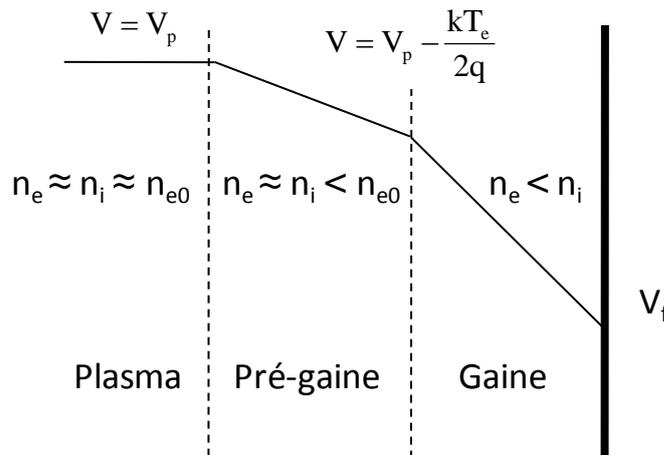


Figure 2-4 : Schéma des densités électroniques et ioniques, et des variations de potentiels entre un plasma et une paroi

Les mesures de sonde de Langmuir de J. Pulpytel effectuées lors de sa thèse dans un plasma d'argon ont permis de calculer n_e , et T_e . On peut ainsi calculer la densité du courant ionique, dans le cas où l'électrode porte-substrat est au potentiel flottant, et dans le cas où elle est polarisée.

En faisant l'approximation telle que seule la surface de l'électrode porte-substrat en acier ($S=7.10^{-4}m^2$) est soumise au plasma, et en utilisant l'équation 2-1 nous arrivons à une puissance apportée par le bombardement ionique de 0,04 W sans polarisation de l'électrode porte-échantillon, et de 0,3 W lorsqu'une puissance de 20 W lui est appliquée. Pour un temps de traitement de 10 minutes, cette puissance correspond à une chaleur de 24 J quand l'échantillon est à la masse et de 180 J lorsqu'on lui applique une polarisation. L'élévation de température de 30g d'acier inoxydable serait alors de 2°C dans le premier cas et de 13 °C dans le second cas. Ces valeurs très majorées, puisqu'on suppose que toute la chaleur est reçue par la surface de l'électrode, sont bien en dessous de celles observées expérimentalement.

Tableau 2-1 : Densité du courant ionique et densité d'énergie dans un plasma d'argon, avec et sans polarisation de l'électrode porte-substrat. Puissance de l'électrode douche = 20 W

	Électrode porte-substrat à la masse	Électrode porte-substrat polarisée
Température électronique T_e , en eV	1	1
Densité électronique mesurée dans le plasma n_e , en cm^{-3}	1.10^{10}	$1,5.10^{10}$
Densité ionique estimée à la lisière de la gaine n_i , en cm^{-3}	$6,1.10^9$	$9,1.10^9$
Potentiel de l'électrode V_F , en V	20	150
Densité du courant ionique j_i , en A.m^{-2}	1,5	2,3
Densité d'énergie q_i , en W.m^{-2}	55	378

A partir des calculs faits ci-dessus, il apparaît clairement qu'un autre type de chauffage est responsable de la différence de température observée entre l'électrode polarisée et non polarisée. Si l'on voulait dresser un bilan complet des échanges énergétiques ayant lieu sur le substrat, il faudrait prendre en compte, en plus du flux ionique, un grand nombre de processus tels que la désexcitation des atomes métastables, la recombinaison des radicaux en surface, l'adsorption de photons, etc. Étant donné la complexité de notre système, il est difficile d'estimer la plupart de ces transferts énergétiques.

2.1.4 ÉLECTRODE PORTE-SUBSTRAT REFROIDISSANTE

Afin de s'affranchir des problèmes de chauffage de l'échantillon lors de sa polarisation, une électrode refroidissante a été mise au point par la société Kurt J. Lesker (figure 2-5). Cette électrode est constituée d'acier inoxydable et de téflon permettant d'isoler la partie reliée au générateur RF. Un circuit d'eau permet de refroidir le substrat maintenu sur l'électrode par un cache en inox. Un système de soufflet permet de régler la distance inter-électrode tout en la maintenant en place dans le réacteur.

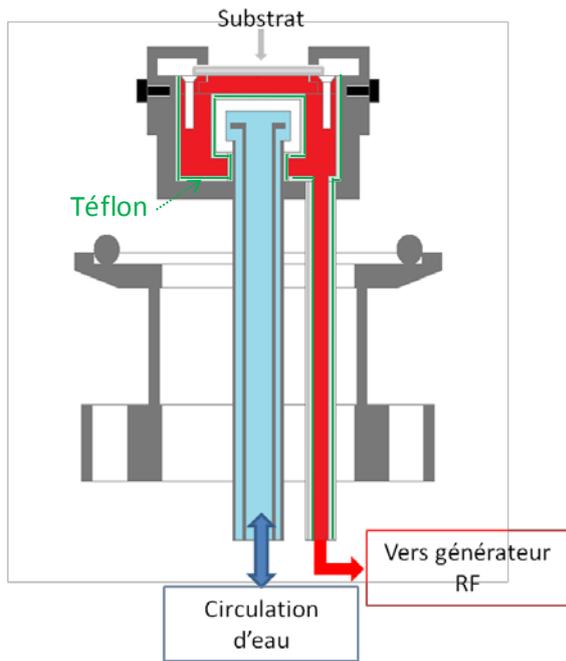


Figure 2-5 : Schéma et photographie de l'électrode porte-échantillon refroidie par un circuit d'eau

Les premiers tests ont montré que cette nouvelle électrode permettait de maintenir le substrat à une température très inférieure à la température critique de fluage du polycarbonate de 110°C, même avec une polarisation de l'échantillon (figure 2-6).

Les mesures sont effectuées en positionnant un thermocouple à la surface du substrat positionné sur l'électrode porte-échantillon. La sonde de température est par ailleurs reliée à la masse afin de permettre aux charges de s'écouler et donc de ne pas perturber la mesure. La température est relevée avant l'allumage du plasma, puis après 15 minutes de traitement. Les températures reportées sur la figure 2-6 correspondent à la température finale du substrat, lorsque la température initiale est prise à 25°C.

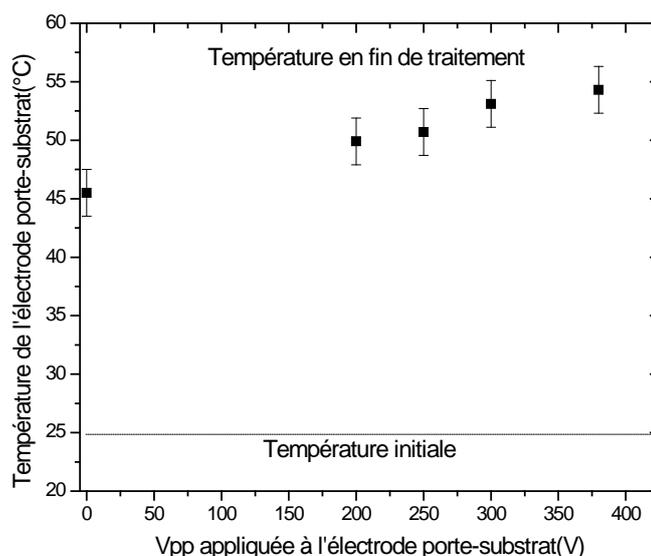


Figure 2-6 : Température du substrat en fin de traitement en fonction de la tension appliquée à l'électrode porte-échantillon. V (électrode douche)=680V, t=15 min, plasma Ar/O₂

Des mesures ont été effectuées afin de vérifier que le changement d'électrode porte substrat autorisait la conservation des paramètres optimaux du procédé, mis au point lors des travaux des thèses antérieures [Bau01] [Pul05]. La distance inter-électrode permettant d'obtenir des films d'oxyde d'étain avec les meilleures caractéristiques électriques et optiques est toujours située autour de 3 cm, comme établi précédemment.

2.2. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Les précédentes thèses effectuées sur ce sujet au laboratoire ont permis de définir les meilleures conditions permettant la réalisation de films d'oxydes d'étain conducteurs et transparents, avec des temps de traitement inférieurs à une demi-heure.

Le tableau 2-2 expose les conditions opératoires usuelles ainsi que les variations envisagées sur les différents paramètres.

Le volume du réacteur est approximativement égal à 1000 cm³. Pour un débit total de gaz de 16 sccm, soit 2200 cm³.s⁻¹ dans les conditions de pression et température opératoires, il est possible de calculer un temps de passage des molécules dans le réacteur:

$$t_p = \frac{V}{Q} = \frac{1000}{2200} = 0,45 \text{ s}$$

Tableau 2-2 : Paramètres opératoires

Paramètres	Conditions usuelles	Plage de variation
Pression	15 Pa	15-45 Pa
Puissance du générateur RF alimentant l'électrode douche, Pd	20 W	8-70 W
Puissance du générateur alimentant l'électrode porte-substrat, P _{ps}	20 W	0-50 W
Débits de gaz :		
Argon	3 sccm ¹⁰	0-6 sccm
Oxygène	13 sccm	5-15 sccm
Tétraméthylétain, TME	0,15 sccm	0,1-0,3 sccm
Hexafluorure de soufre, SF ₆	0,02 sccm	0-0,03 sccm
Temps de traitement :		
Prétraitement	5 min	5-10 min
Dépôt	15 min	15-50 min
Rapport cyclique, DC ¹¹	100%	5-100%

3. TECHNIQUES DE SUIVI EN LIGNE DU PROCÉDÉ

Afin d'analyser la phase plasma pendant la formation du dépôt, deux outils de diagnostic ont été principalement utilisés lors de cette étude. Les modifications des propriétés électriques engendrées par la formation de particules sont suivies par une sonde de tension mise au point par le GREMI¹². La composition des effluents gazeux du plasma est suivie par spectrométrie de masse.

3.1. SONDE DE TENSION POUR LE SUIVI DE LA FORMATION DES POUDRES

3.1.1 RAPPEL : LA TENSION D'AUTOPOLARISATION

Lorsqu'un plasma est entretenu par une tension radiofréquence, les ions ne voient au premier ordre que la valeur moyenne du champ électrique RF, alors que les électrons répondent instantanément aux oscillations de ce champ, en raison de leur différence de masse. Par conséquent, en raison de la différence de mobilité entre les ions et les électrons, le

¹⁰ Sccm : standard cubic centimeter per minute. 1 cm³/min à 0°C et à la pression atmosphérique. Soit 133 cm³/s à 15 Pa et 25°C.

¹¹ $DC = \frac{t_{ON}}{t_{ON} + t_{OFF}}$ avec t_{ON} le temps d'allumage du plasma et t_{OFF} son temps d'extinction.

¹²GREMI : Groupe de Recherche sur l'Énergétique des Milieux Ionisés, UMR 6606 CNRS/Université d'Orléans

flux d'électrons perdus sur les parois est modulé dans le temps. Un flux plus important d'électrons que d'ions arrive sur l'électrode alimentée par la RF. Cela implique que la capacité de blocage, située entre l'électrode et le générateur radiofréquence, se charge progressivement et qu'une tension négative apparaît aux bornes de l'électrode : c'est ce qu'on appelle l'autopolarisation. La tension mesurée aux bornes de l'électrode polarisée est appelée tension d'autopolarisation.

D'après la loi des aires, le rapport des potentiels moyens aux deux électrodes varie comme le rapport inverse des aires des électrodes à une puissance comprise entre 1,5 et 2 [Poi97] :

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{A_2}{A_1}\right)^{1,5 < n < 2} \quad \text{Équation 2-4}$$

Or les aires de l'électrode polarisée et de la surface à la masse (bâti du réacteur) ne sont pas identiques. On a donc nécessairement une différence entre les potentiels V_1 et V_2 . Cette différence est à l'origine de la tension continue d'autopolarisation V_{DC} de l'électrode sur laquelle est appliquée la RF. C'est l'évolution de ce paramètre que nous allons suivre pour connaître les modifications électriques de la décharge, et ainsi la formation de particules. En effet, il est à présent établi que l'évolution de la tension d'autopolarisation est proportionnelle à celle de la densité électronique (figure 2-7) [Jou05].

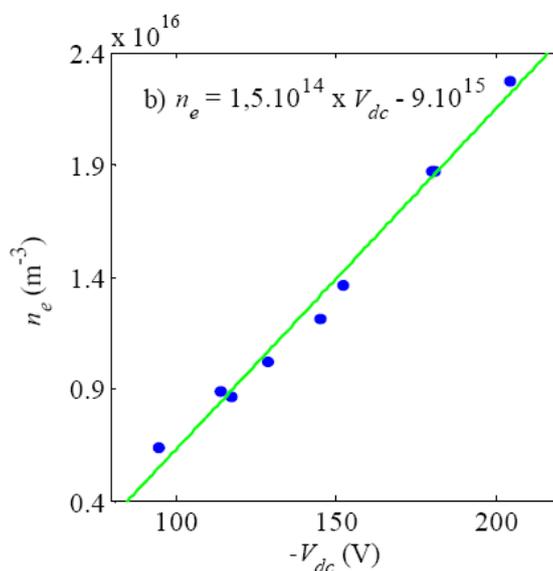


Figure 2-7: Relations entre la densité électronique et la tension d'autopolarisation dans un plasma radiofréquence d'Ar/SiH₄. [Thèse de M.C. Jouanny, Université d'Orléans, 2005]

La tension d'autopolarisation est liée à la structure du réacteur mais aussi à la cinétique des électrons et des ions du plasma. Comme la géométrie du réacteur est invariable, les variations de la tension d'autopolarisation sont dues uniquement à cette cinétique. La mesure

de cette tension représente donc un bon diagnostic des modifications de la conductivité électrique du plasma, et en conséquence de la formation des poudres.

3.1.2 MISE EN PLACE DU DISPOSITIF

La méthode que nous avons utilisée au laboratoire est robuste, facile à mettre en œuvre et permet de détecter les particules dans les toutes premières phases de croissance. Elle nécessite l'utilisation d'une sonde de tension, connectée en amont de l'électrode douche (figure 2-8). Elle utilise le fait que la présence de poudres dans le plasma, même de taille nanométrique, modifie les propriétés électriques de la décharge, comme cela a été démontré dans plusieurs études [Bou01] [Kor96]. Le dispositif employé dans notre étude, mis au point par l'équipe du professeur L. Boufendi, permet de soustraire la composante alternative par l'utilisation d'un filtre passe-bas, et d'observer l'évolution de la tension V_{DC} dans le temps.

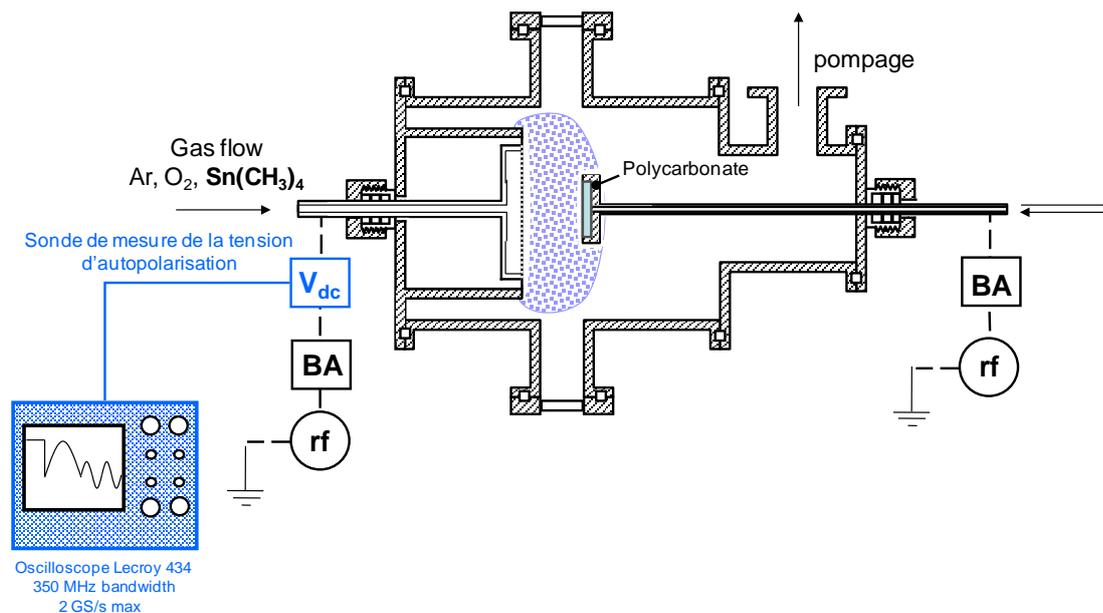


Figure 2-8: Schéma du montage de la sonde de tension pour le suivi de la V_{DC} de l'électrode douche

La figure suivante montre l'allure de la tension d'autopolarisation observée sur l'oscilloscope en branchant la sonde sur l'électrode douche, pendant un plasma Ar/O₂.

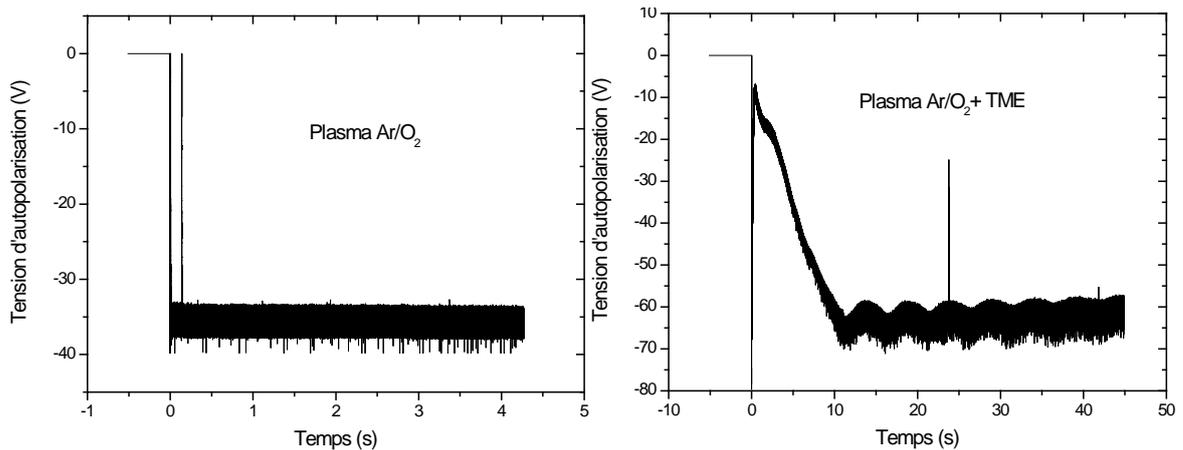


Figure 2-9: Évolution de la tension d'autopolarisation de l'électrode douche lors d'un plasma argon/oxygène et argon/oxygène/TME

Dans le cas d'une décharge dans un mélange argon/oxygène, le tracé de la tension d'autopolarisation de l'électrode douche est plat. En revanche, lorsqu'on ajoute le TME dans le mélange de gaz plasmagènes, la tension d'autopolarisation se met à osciller régulièrement. Comme expliqué dans la première partie de ce manuscrit, ce comportement est attribué à la formation de particules dans la phase plasma, qui entraîne une augmentation ou une diminution de la tension d'autopolarisation de l'électrode douche selon la phase de croissance dans laquelle elles se trouvent. Les valeurs de V_{DC} mesurées représentent la V_{DC} réelle minorée par un facteur correctif dû à la sonde utilisée. Étant donné que deux sondes ont été utilisées au cours de cette étude, la valeur de la V_{DC} peut donc varier selon les expériences. Seules ses variations au cours du temps nous intéresseront dans ce travail.

3.1.3 TEST PRÉLIMINAIRE DANS UN PLASMA HE/O₂/TME

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, les poudres présentes dans un réacteur plasma peuvent être produites par des processus d'ablation de matière présente dans le réacteur (film déposé lors d'expériences antérieures), ou lors de réactions chimiques en phase gazeuse. Le premier processus peut également favoriser le second par la production de germes de nucléation dans la phase plasma.

Les premières mesures de V_{DC} ayant montré une formation de poudre dans un plasma Ar/O₂/TME, nous avons voulu en savoir plus sur les mécanismes de leur formation. Le potentiel d'ionisation de l'hélium ($E_i(\text{He})=24,6$ eV) étant beaucoup plus élevé que celui de l'argon ($E_i(\text{Ar})=15,4$ eV), les métastables d'hélium produit dans la décharge auront une énergie bien plus importante. L'ajout d'hélium dans la décharge augmente de ce fait les processus

d'ionisation. En revanche, les ions Ar^+ formés étant plus lourds, ils sont bien plus efficaces dans les processus de pulvérisation de la matière présente sur les parois et sur la contre-électrode, que les ions He^+ .

Pour une même pression de travail de 15 Pa, et une même puissance de 20W appliquée à l'électrode douche, le suivi de la tension d'autopolarisation de l'électrode douche dans un plasma d' $\text{He}/\text{O}_2/\text{TME}$ est représenté figure 2-10. La valeur moyenne de la tension d'autopolarisation est la même que dans un plasma d' $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{TME}$. La densité d'électrons libres présents dans la décharge est donc comparable pour les deux compositions de mélange plasmagène. En revanche, la V_{DC} ne présente pas d'oscillations lorsque l'Ar est remplacé par l'He. Il n'y a donc pas de formation de poudres dans ces conditions.

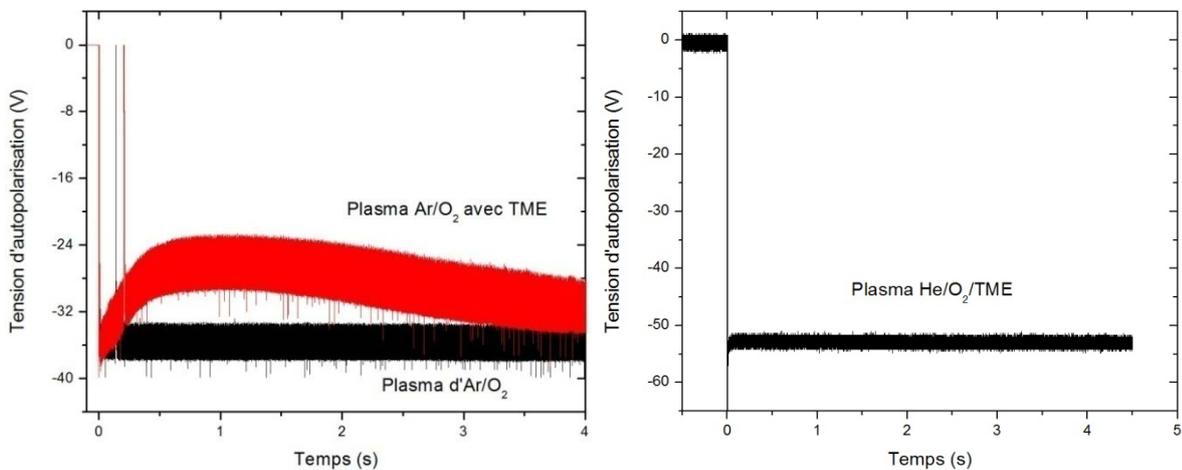


Figure 2-10 : Évolution de la tension d'autopolarisation de l'électrode douche pendant un plasma d' $\text{He}/\text{O}_2/\text{TME}$, d' $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{TME}$, et d' Ar/O_2 dans les proportions respectives de 3/13/0,15 sccm. Puissance de l'électrode douche =20W. Puissance de l'électrode porte-substrat=20 W.

Cette expérience montre qu'il est donc probable qu'un processus d'ablation de matière présente sur les parois soit impliqué dans la formation des poudres. Ceci est confirmé par la présence d'une variation de la V_{DC} à l'allumage du plasma, dans un mélange Ar/O_2 , lorsque l'expérience est réalisée après plusieurs dépôts.

Ces mesures montrent que la formation de poudres dans notre réacteur de dépôt par PECVD pourrait être initiée par la pulvérisation par l' Ar^+ , de la matière présente sur les électrodes et les parois du réacteur, puis le processus de croissance de poudre serait entretenu par les réactions décrites dans le chapitre précédent. Afin de confirmer cette hypothèse, il aurait fallu effectuer ces expériences dans un réacteur totalement exempt de dépôt, ce qui même après un nettoyage mécanique, serait difficilement réalisable. Nous montrerons dans le chapitre suivant les courbes de V_{DC} obtenues en l'absence d'argon.

3.1.4 DESCRIPTION D'UNE COURBE DE TENSION V_{DC}

Les courbes de V_{DC} enregistrées dans différentes conditions dans notre réacteur présentent un certain nombre de caractéristiques que nous allons détailler ici. La figure ci-dessous montre l'allure typique de la variation de la tension d'autopolarisation dans des conditions de dépôt de SnO_2 , sur une durée de 90 secondes.

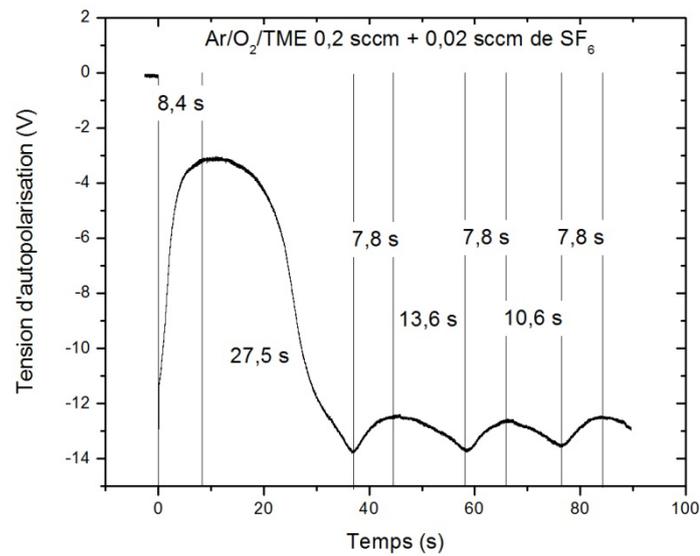


Figure 2-11 : Évolution de la tension V_{DC} dans un plasma $\text{Ar/O}_2/\text{TME/SF}_6$, puissance de l'électrode douche et de l'électrode porte-substrat respectivement $20\text{W}/20\text{W}$.

À cette échelle, nous pouvons distinguer 2 régions :

- La première entre 0 et 40 s, représente la formation de la première génération de poudres, elle se caractérise par une forte amplitude de variation de la tension.
- La seconde montre des oscillations d'amplitude plus faible, durant une vingtaine de secondes. Ces oscillations sont dues à la formation de générations successives de poudres.

Cette différence d'amplitude s'explique par la différence de volume disponible dans le plasma : la première génération se forme dans tout le volume, tandis que les générations suivantes ne se forment que dans le *void* (défini au chapitre 1). Ce phénomène a été observé, entre autres, par l'équipe de Winter dans une décharge RF basse pression d' $\text{Ar/C}_2\text{H}_2$ [Sch04]. Nous pouvons également remarquer que ces oscillations ne sont pas symétriques. En effet, l'augmentation de $|V_{DC}|$ (partie descendante) est plus lente que sa diminution (partie ascendante). La position du « maximum » d'une oscillation ($V_{DC} \text{ min}$) dans le temps, varie selon

la vitesse de nucléation, influençant directement la densité totale de particules. Cette effet a été observé par Johnson et al. dans une décharge RF-PECVD d'Ar/SiH₄. En corrélant leur modèle à l'expérience, ils ont pu relier la position de ce minimum de la tension d'autopolarisation au taux de nucléation. Lorsque le celui-ci est élevé, le minimum est atteint en début de cycle et vice versa [Joh08].

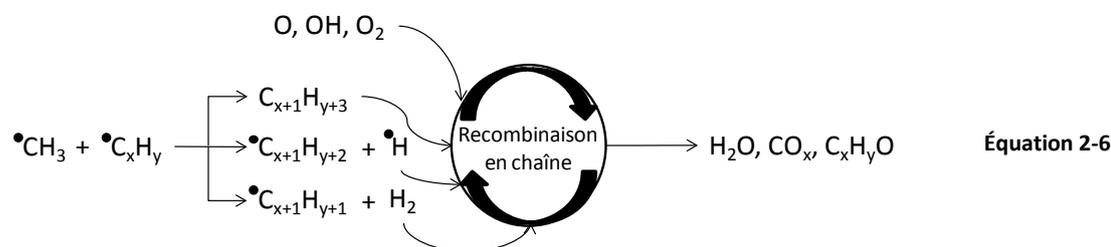
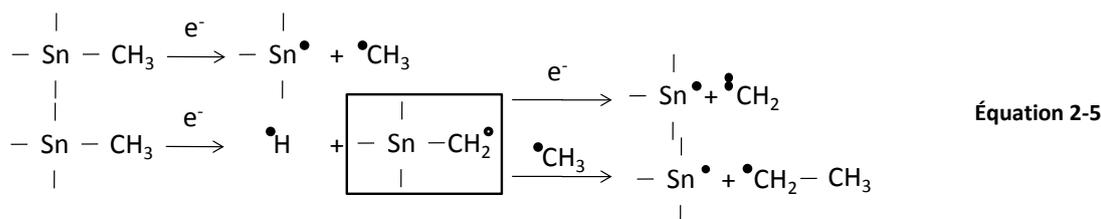
Lorsque nous aborderons l'influence des différents paramètres du procédé sur l'évolution de la tension d'autopolarisation, nous ferons régulièrement appel à ces notions. Dans le but de déterminer les temps caractéristiques des premières phases de formation de poudres dans un plasma Ar/O₂/TME, nous porterons une attention particulière aux premiers instants de l'évolution de la V_{DC}. Nous étudierons entre autres la durée de la phase montante de la première oscillation, que nous nommerons t₁, ainsi que la durée totale de ce premier cycle.

3.2. ANALYSE CHIMIQUE DES EFFLUENTS DU PLASMA PAR SPECTROSCOPIE DE MASSE

Un spectromètre de masse relié en sortie du réacteur nous a permis de déterminer la composition des gaz en fin de réaction et d'évaluer la quantité d'espèces ayant réagi. L'analyse du plasma par spectroscopie de masse est un moyen très puissant et efficace pour caractériser tant quantitativement que qualitativement des espèces neutres et chargées stables issues de la décharge.

Les effluents stables du plasma en sortie de réacteur sont pompés à travers une canalisation en inox reliée à la sortie du réacteur. L'appareil utilisé est un spectromètre de masse quadripolaire HIDEN EPIC 500. Il permet l'étude des espèces dans un domaine allant jusqu'à 500 uma. La pression de la chambre d'ionisation est de 1.10⁻⁶ Pa lorsque le réacteur est sous vide de 5.10⁻⁶ Pa et de 1.10⁻⁴ Pa lorsque le réacteur est à sa pression de travail de 15 Pa.

Les précédentes thèses effectuées au laboratoire sur ce réacteur ont largement étudié les espèces présentes en phase plasma. Le travail de mes prédécesseurs a ainsi permis de montrer une dissociation du tétraméthylétain par le plasma quasiment totale (taux de dissociation supérieur à 90%), et une formation importante d'espèces issues de cette dissociation telles que H₂O, CO_x mais très peu d'hydrocarbures C_xH_y. La réaction suivante de formation d'oxyde d'étain dans la décharge a ainsi été proposée par N. Bauduin [Bau01] :



La décomposition du précurseur se fait d'après ces mécanismes, majoritairement par impact électronique, puis les radicaux stanniques formés sont oxydés par l'oxygène atomique. Les précurseurs du dépôt d'oxyde d'étain ont ainsi été identifiés comme étant les ions SnO^+ et SnOH^+ , qui sont ensuite oxydés en SnO_2 , l'oxygène étant en large excès dans notre procédé. En parallèle, les espèces carbonées issues de la dissociation du précurseur sont également oxydées pour former principalement CO , CO_2 et H_2O , par des recombinaisons en chaîne.

Ces précédentes études de notre procédé de dépôt nous permettra d'établir des hypothèses quant aux espèces responsables de la formations des poudres dans un plasma d'Ar/O₂/TME .

4. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DES FILMS DE SnO₂

4.1. MESURE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES

Les propriétés électriques des films d'oxyde d'étain ont été évaluées de deux façons : d'une part, en mesurant en sortie de réacteur, la résistance carrée de chaque dépôt par la technique des quatre pointes, et d'autres part, pour les dépôts suffisamment conducteur, en mesurant la concentration de porteurs de charge ainsi que leur mobilité par la technique d'effet de Hall.

4.1.1 MESURE DE LA RÉSISTANCE CARRÉE

Cette mesure permet de connaître rapidement la valeur de la résistance carrée R_{\square} des couches déposées. Une sonde composée de 4 contacts métalliques alignés est appliquée à la

surface de l'échantillon, en son centre et en différents points afin de vérifier son homogénéité. Un courant I de 10^{-6} A est appliqué par une source Keithley 224 entre les deux contacts externes en carbure de tungstène, et la tension U est alors mesurée par un voltmètre Keithley 195 entre les deux contacts internes. Cet appareillage permet de mesurer des résistances carrées comprises entre 1 et $1.10^6 \Omega$. La résistance carrée est calculée en multipliant U/I par un facteur de correction prenant en compte les dimensions de l'échantillon. Ce facteur est égal à $\frac{\pi}{\ln 2}$ dans le cas de 4 pointes alignées équidistantes sur une couche mince d'épaisseur inférieure à l'espace entre les pointes [Hea03].

L'unité de ce paramètre est le Ohm, bien que le Ohm/carré soit souvent employé dans la littérature. La R_{\square} est en effet par définition la résistance d'un échantillon carré de matériau, bien que cette mesure soit valable sur des échantillons de forme quelconque.

En connaissant l'épaisseur d du film déposé, il est alors possible de calculer sa résistivité ρ avec l'équation 2-7, basée sur le principe de Van der Pauw [van58].

$$\rho = R_{carré} \times d \quad \text{Équation 2-7}$$

4.1.2 MESURE DES CONCENTRATION ET MOBILITÉ DES PORTEURS DE CHARGE

La mesure par effet Hall permet de mesurer directement la concentration des porteurs de charge (N_H), ainsi que leur mobilité μ_H . Le principe physique sur lequel repose l'effet Hall est la force de Lorentz. Quand un électron se déplace sous l'effet d'un champ électrique, dans une direction perpendiculaire à un champ magnétique appliqué \vec{B} , il subit une force perpendiculaire au plan formé par sa trajectoire et \vec{B} , la force de Lorentz \vec{F}_m (équation 2-8).

$$\vec{F}_m = -e \cdot \vec{v} \cdot \vec{B} \quad \text{Équation 2-8}$$

Où e est la charge de l'électron, et \vec{v} leur vitesse de déplacement.

Pour un semi-conducteur de type n, les porteurs de charge majoritaires sont les électrons. En faisant circuler un courant I dans un film, soumis à un champ magnétique, une chute de potentiel V_H appelée tension de Hall s'établit. En mesurant cette tension, et en connaissant les valeurs de I et B , il est possible de remonter à la densité de porteur (ici les électrons), n_e et à leur mobilité μ d'après les équations suivantes.

$$n_e = - \frac{I \cdot B}{e \cdot V_H \cdot d} \quad \text{Équation 2-9}$$

Où I est l'intensité du courant délivré, B est le champ magnétique, et d est l'épaisseur du film. Connaissant la résistivité ρ du matériau, la mobilité s'obtient d'après :

$$\mu = \frac{1}{e \cdot \rho \cdot n_e} \quad \text{Équation 2-10}$$

Les mesures ont été effectuées à l'IRDEP¹³, sur le système Ecopia HMS 3000 basé sur la méthode de van der Pauw [van58], qui permet de déterminer V_H et ρ d'un échantillon positionné sur un porte substrat permettant d'assurer le contact électrique par un système de pointes métalliques. L'aimant utilisé est de 0,55 Tesla. Les mesures ont été faites à température ambiante.

4.2. MESURE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES

4.2.1 CALCUL DU GAP ET ESTIMATION DE L'ÉPAISSEUR À PARTIR DES COURBES DE TRANSMISSION OPTIQUE

Afin d'étudier les propriétés optiques des films de TCO élaborés au cours de cette thèse, des mesures de transmission optique ont été réalisées par spectrométrie à l'IRDEP, sur un appareil PerkinElmer Lambda 900, dans le domaine du visible et du proche infrarouge.

La détermination des propriétés du film mince à partir des données spectroscopiques se fait en 6 étapes :

1. Mesure de la courbe de transmission de la couche déposée sur le substrat
2. Détermination des courbes enveloppes T_{\min} et T_{\max} par le logiciel *envelope* développé par McCLain[McC91]
3. Évaluation de l'indice de réfraction à partir des courbes enveloppes
4. Évaluation de l'épaisseur de la couche à partir du spectre expérimental
5. Ajustage de l'épaisseur et de l'indice de réfraction

Les méthodes de calcul expliquées ci-après, et permettant le calcul de l'épaisseur des films, et de leurs coefficients d'absorption, sont applicables à condition d'avoir un film mince sur un substrat épais (pas d'interférences dues au substrat), et un coefficient d'extinction k négligeable. Cette hypothèse a été vérifiée puisque dans notre cas : $k < 0,008$.

¹³Institut de Recherche et Développement sur l'Énergie Photovoltaïque

4.2.1.1. CHOIX DE LA MÉTHODE DE MESURE DES SPECTRES DE TRANSMISSION DES COUCHES DÉPOSÉES

En prenant comme référence le substrat nu, les courbes de transmissions des films déposés donnaient des résultats aberrants, avec des transmissions supérieures à 100 %, faussant les calculs ultérieurs. La figure 2-12 représente les courbes de transmission d'un film d'oxyde d'étain déposé sur verre, obtenues selon deux protocoles différents. Le premier consistait à placer un substrat nu dans la chambre de mesure, d'enregistrer un blanc, puis de le remplacer par l'échantillon à analyser. Le logiciel de l'appareil de transmission effectue ensuite automatiquement la soustraction des spectres. La courbe de transmission ainsi obtenue est indexée « SnO₂ » sur le graphique. La seconde méthode consiste à enregistrer un blanc lorsque l'appareil est vide, puis à faire la mesure de l'échantillon. Le spectre obtenu prend alors en compte le substrat et le film d'oxyde d'étain. Cette mesure est représentée par la courbe indexée « verre + SnO₂ » sur le graphique. La pente des courbes obtenues dans les deux cas de figure, dans la zone de forte absorption permettant le calcul du gap, n'est pas modifiée. En revanche, la transmission totale dans le visible est atténuée lorsque la mesure est faite par rapport à l'air. Elle passe de 89 %, lorsque le spectre du verre est soustrait au spectre de l'échantillon, à 82 % pour l'ensemble SnO₂/verre mesuré par rapport à l'air, à une longueur d'onde de 600 nm.

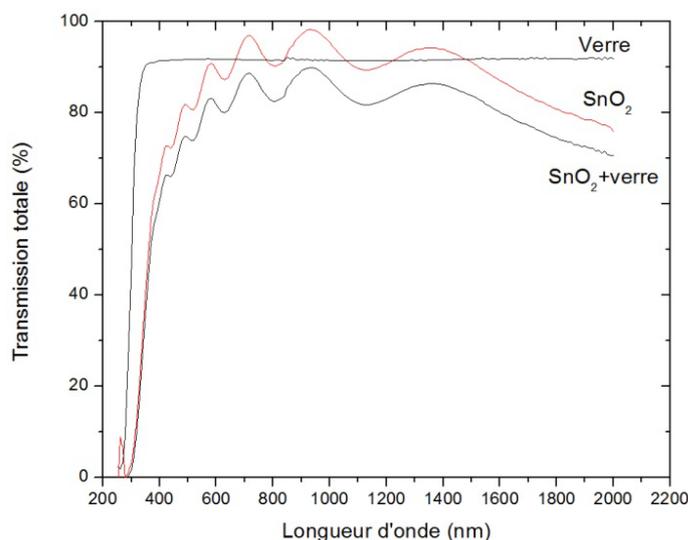


Figure 2-12: Courbes de transmission du verre et du dépôt d'oxyde d'étain sur verre, en faisant un blanc de l'air. En rouge: courbe de transmission de l'oxyde d'étain sur verre, en ayant fait un blanc d'un substrat de verre nu.

Afin de minimiser les incertitudes de mesures, la méthode retenue pour l'enregistrement des courbes de transmission des échantillons a été de ne pas enregistrer de blanc du substrat au préalable. Les valeurs de transmissions des films d'oxyde d'étain rapportées dans ce travail correspondent donc à la transmission de l'ensemble film+substrat.

En revanche, il n'a pas été possible d'analyser les propriétés optiques des films déposés sur polycarbonate. En effet, la chute de transmission du substrat qui se situe avant celle de l'oxyde d'étain, masque l'absorption due au gap du film déposé (figure 2-13).

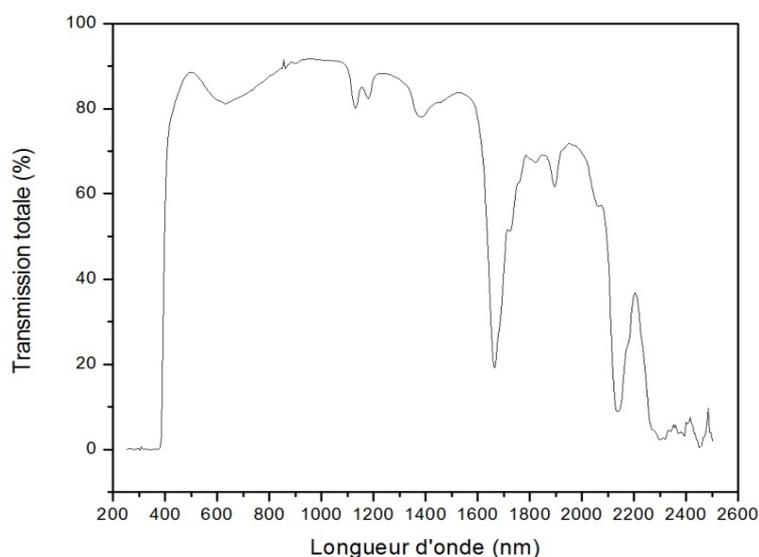


Figure 2-13 : Spectre de transmission optique d'un film de SnO₂ déposé sur polycarbonate par PECVD pulsé.

4.2.1.2. DÉTERMINATION DES CONSTANTES OPTIQUES DES FILMS

Pour le traitement des spectres obtenus, nous nous sommes basés sur les méthodes développées par Manifacier et Swanepoel [Man77], qui reposent sur l'utilisation des courbes enveloppes des spectres de transmission optique. Ces courbes, passant par les extrema de transmission, permettent de définir pour chaque longueur d'onde, une valeur de transmission maximale T_{max} et de transmission minimale T_{min} . Notre situation expérimentale est celle d'une couche mince transparente, d'épaisseur d , déposée sur un substrat épais transparent, d'épaisseur D , l'ensemble baignant dans l'air (figure 2-14).

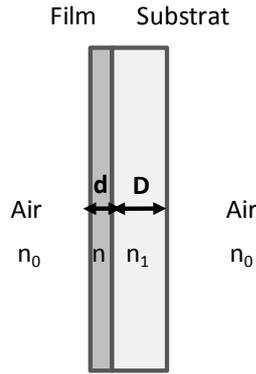


Figure 2-14: Modèle de l'ensemble film/substrat baignant dans l'air

Sachant que les propriétés optiques d'un matériau homogène et isotrope sont décrites par son indice de réfraction complexe $\tilde{n} = n+ik$, où n est l'indice de réfraction réel et k le coefficient d'extinction. Ce dernier est par ailleurs relié au coefficient d'absorption optique par la relation présentée plus bas (équation 2-14).

A partir des courbes enveloppes, il est possible de calculer successivement l'indice de réfraction du film d'oxyde d'étain n , son épaisseur d , et enfin son coefficient d'absorption α [Man77].

$$n = \left[N + (N^2 - n_0^2 n_1^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad \text{Équation 2-11}$$

avec $N = \frac{n_0^2 + n_1^2}{2} + 2n_0 n_1 \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max} + T_{min}}$ et n_0 , l'indice de réfraction de l'air égal à 1, et n_1 le coefficient de réfraction des substrats de verre donné par le fabricant égal à 1,5171 à $\lambda = 546,07$ nm [Men].

$$d = \frac{M \lambda_1 \lambda_2}{2[n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1]} \quad \text{Équation 2-12}$$

où M est le nombre d'oscillation entre deux extrema à λ_1 et λ_2 de longueur d'onde, et $n(\lambda)$ est l'indice de réfraction du film à une longueur d'onde donnée.

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{1}{T(\lambda)} \right] \quad \text{Équation 2-13}$$

où T est la transmittance à une longueur d'onde donnée, et d est l'épaisseur du film.

Afin de vérifier la validité de nos calculs, on superpose ensuite la courbe de transmission théorique à partir des données calculées à partir la courbe expérimentale, d'après les équations suivantes [Man77]:

$$T(\lambda) = \frac{Ax}{B-Cx+Dx^2} \quad \text{Équation 2-14}$$

avec

$$A = 16n_1(n^2 + k^2)$$

$$B = [(n + 1)^2 + k^2][(n + 1)(n + n_1^2) + k^2]$$

$$C = [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - n_1^2 + k^2) - 2k^2(n_1^2 + 1)]2\cos\varphi$$

$$- k[2(n^2 - n_1^2 + k^2) + (n_1^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)]2\sin\varphi$$

$$D = [(n - 1)^2 + k^2][(n - 1)(n - n_1^2) + k^2]$$

$$\varphi = \frac{4\pi nd}{\lambda}$$

$$x = \exp(-\alpha d)$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

Un ajustement de la valeur de l'épaisseur calculée est alors réalisée manuellement pour obtenir la meilleure corrélation possible entre les deux courbes. Nous avons également utilisé le fait que les maxima et minima de transmission sont obtenus à des ordres m tels que :

$$nd = \frac{m\lambda}{2} \text{ pour les maxima}$$

$$nd = \frac{(m + 1)\lambda}{4} \text{ pour les minima}$$

Équation 2-15

En prenant la valeur de d obtenue, et en appliquant ces équations à chaque extremum, on trouve des valeurs réelles de m . Sachant que m ne peut prendre que des valeurs entières ou demi-entières, on recalcule d à partir des valeurs entières de m , approchant les valeurs réelles, et la valeur de l'épaisseur est obtenue en faisant une moyenne des valeurs calculées.

Un exemple de courbes de transmissions obtenues est montré sur la figure ci-dessous. On remarque que le modèle s'applique davantage dans le domaine où l'absorption est la plus faible.

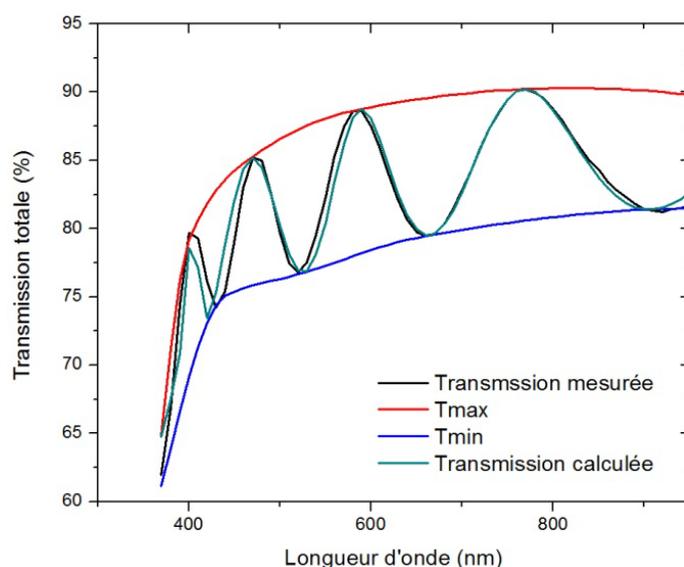


Figure 2-15: Étude du spectre de transmission optique par la méthode des enveloppes. Superposition de la courbe calculée et de la courbe mesurée.

4.2.2 ÉTUDE DU SPECTRE D'ABSORPTION

Dans les semiconducteurs amorphes, l'absorption optique fait intervenir, en plus des états délocalisés (bande de valence et bande de conduction), des états localisés des queues de bandes et de la bande interdite.

Les spectres d'absorption en fonction de l'énergie présentent alors 3 régions :

- 1) Une zone de faible absorption, aux basses énergies, caractéristique du dopage.
- 2) Une zone à la limite du gap, où l'absorption suit la loi d'Urbach,
- 3) Et une zone où α augmente fortement, qui peut être modélisée par la loi de Tauc.

A basse énergie, l'absorption résulte de transitions entre états localisés de la bande interdite. Elle est très peu intense et la région spectrale correspondante est considérée comme transparente.

A moyenne énergie, l'absorption résulte de transitions entre états localisés en bord de bande de valence et de conduction, qui résultent de la structure partiellement désordonnée du matériau, et des états étendus de la bande opposée. La forme expérimentale du coefficient d'absorption dans cette zone appelée "queue d'Urbach" suit une loi du type [Urb53] [Mar59] :

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\sigma \frac{h\nu - E_0}{kT}\right) \quad \text{Équation 2-16}$$

où α_0 , σ et E_0 sont des constantes représentatives du matériau. σ est un paramètre lié à la pente de la courbe. Cette loi empirique, qui se vérifie pour un grand nombre de solide ionique, cristallin ou amorphe, peut s'expliquer par la présence de deux effets dans le solide : un couplage électron-phonon, et la présence d'impuretés et de défauts.

Cette expression a été vérifiée pour SnO_2 par Nagasawa et al. [Nag69]. Il a été démontré que cette loi s'applique bien pour des températures supérieures à 200 K. Les valeurs obtenues pour les paramètres de l'équation 2-16 sont : $\alpha_0 = 1,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma = 0,70$ et $E_0 = 3,75 \text{ eV}$. Nagasawa suggère qu'une transition directe permise d'un exciton (paire électron-trou) explique cette tendance.

Une autre équation ne faisant pas intervenir la température est plus souvent employée dans la littérature :

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad \text{Équation 2-17}$$

E_u , l'énergie d'Urbach, mesure l' "extension" de la queue d'Urbach et constitue une mesure indirecte du désordre de structure. Dans le semiconducteur amorphe, une composante liée au désordre structural s'ajoute à celle du désordre thermique pour contribuer à cette queue d'Urbach. Nos mesures se faisant toujours à température ambiante, nous utiliserons l'équation 2-18 pour l'estimation de l'énergie d'Urbach.

A haute énergie enfin, l'absorption résulte de transitions électroniques entre états étendus de bande à bande. Elle est couramment décrite par la loi de Tauc [Tau66]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m \quad \text{Équation 2-18}$$

où m et A sont des constantes. m caractérise le type de transition optique et prend les valeurs de 1/2, 2, 3/2 ou 3 si la transition est respectivement : permise directe, permise indirecte, interdite directe ou interdite indirecte. Il a été montré qu'une transition permise indirecte impliquant une bande d'énergie due à des défauts situés dans le gap, pouvait avoir lieu dans le cas d'oxyde d'étain non-stœchiométrique [Rak98].

Afin de déterminer la nature de la transition des films produits dans cette étude, nous tracerons les courbes $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ et $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ et comparerons les coefficients de corrélation respectifs d'une courbe de tendance linéaire.

4.2.3 ANALYSE DES FILMS PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉLECTRONS SOUS RAYONS X

La spectroscopie de photoélectrons sous rayons X (X-Ray Photoinduced Spectroscopy – XPS) repose sur le phénomène de photoémission. La surface de l'échantillon est bombardée par un faisceau de rayons X monochromatiques. Ces photons sont absorbés par la matière et l'énergie transférée $h\nu$ va exciter les électrons de cœur des atomes présents. Le spectromètre mesure l'énergie cinétique E_C des photoélectrons émis par l'échantillon. Par ailleurs, le contact électrique entre ce dernier et l'analyseur égalise leur potentiel électrique et, de ce fait, leur niveau de Fermi. On peut donc prendre le niveau de Fermi comme référence de mesure (on pose arbitrairement $E_F = 0$), ce qui permet d'établir un bilan d'énergie :

$$E_C = h\nu - E_B - \phi W_{det} \quad \text{Équation 2-19}$$

où E_B correspond à l'écart entre le niveau de Fermi et l'énergie nécessaire pour extraire le photoélectron. Cette valeur est caractéristique de l'élément qui a émis le photoélectron.

Quant au travail de sortie du détecteur ϕW_{det} , il caractérise la différence entre le niveau de Fermi de l'analyseur et le vide. Dans la pratique, plutôt que de déterminer cette grandeur, on étalonne généralement l'analyseur grâce à des échantillons standards, tel l'or, dont on connaît l'énergie des photoélectrons.

Les analyses ont été effectuées à la Fondation Bruno Kessler (Trente, Italie) sur un spectromètre Scienta ESCA 200, avec une source monochromatique $AlK\alpha$. Les pics de C1s, Sn3d, O1s et F1s ainsi que la bande de valence ont été mesurés à la surface du film. Les facteurs de sensibilité Scienta ont été utilisés afin de quantifier les éléments, déterminer leur environnement chimique, et estimer la stœchiométrie des films d'oxyde d'étain.

Les facteurs de sensibilité utilisés sont :

- $R_{sf} (Sn\ 3d^{5/2}) = 4,095$
- $R_{sf} (O\ 1s) = 0,711$
- $R_{sf} (C\ 1s) = 0,296$

La figure 2-16 montre un exemple de spectre globale des éléments obtenu par analyse XPS d'un film d'oxyde d'étain déposé sur verre par notre procédé PECVD.

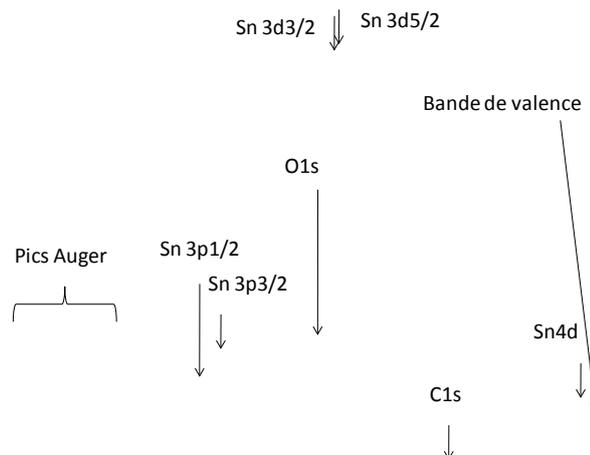


Figure 2-16: Spectre XPS global des éléments, d'un échantillon d'oxyde d'étain déposé sur verre par plasma

Les spectres sont corrigés par rapport au pic du carbone 1s situé à 285 eV, dû au carbone de contamination. En effet, selon la conductivité des films, la surface peut se charger pendant la mesure, et entraîner un décalage en énergie des pics.

Nous avons également pu déterminer la position du niveau de Fermi par rapport au maximum de la bande de valence (VB_{max}) de SnO_2 . Sur le spectre global, la bande de valence

apparaît aux basses énergies, puisque les électrons de cette bande sont les premiers à être éjectés. L'origine des énergies correspond au niveau de Fermi. L'énergie séparant le niveau de Fermi et le VB_{max} s'obtient en extrapolant la pente du pic de plus grande intensité de la bande de valence [Che08]. En connaissant la largeur du gap, il est ainsi possible d'avoir une estimation de la position du niveau de Fermi dans la bande interdite. Dans l'oxyde d'étain, les états Sn5s, Sn5d, et O2p contribuent à la bande de valence, tandis que la bande de conduction est essentiellement due aux états 5s de l'étain. Les états localisés du gap visibles sur la figure 2-17 sont dus à des défauts de surfaces, où a des états créés par les lacunes d'oxygène [The90].

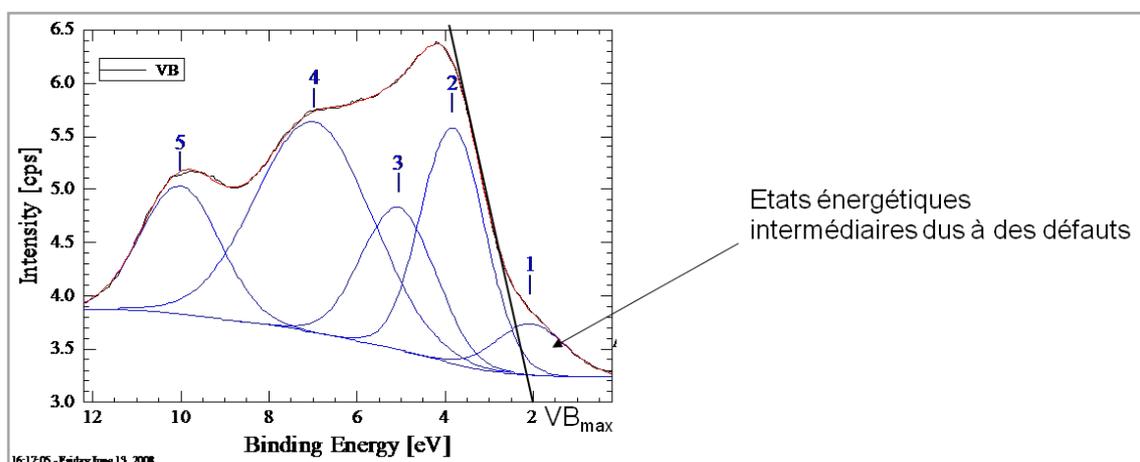


Figure 2-17: Détermination de VB_{max} à partir du spectre XPS de la bande de valence de SnO₂

4.3. ANALYSE DE LA CRISTALLINITÉ DES FILMS ET POUDRES D'OXYDE D'ÉTAIN

4.3.1 BREF RAPPEL DU PRINCIPE DE LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION

La microscopie électronique s'apparente à la microscopie optique dans le sens où un faisceau (d'électrons ou de photons) est focalisé par un système de lentilles pour traverser un échantillon à observer. Dans le cas de la microscopie électronique à transmission (MET), l'échantillon doit alors être transparent aux électrons. L'image obtenue est la conséquence des interactions entre les électrons incidents et l'échantillon. Sa formation est basée sur des variations de luminosité produites lorsque le faisceau électronique ayant traversé l'échantillon est projeté sur un écran fluorescent. Deux catégories d'électrons se distinguent : les électrons transmis, qui n'ont pas interagi avec le matériau et donnent le plus d'intensité, et les électrons

diffusés qui conduisent à un assombrissement de la zone de l'écran où ils auraient dû être projeté s'ils avaient été directement transmis. Le contraste entre ces différentes zones permet alors de recréer une image de l'échantillon.

En plus de donner une image, avec un pouvoir séparateur de 0,2 nm, le MET fournit des informations cristallographiques détaillées sur l'échantillon analysé. En se plaçant dans le plan focal du faisceau et non plus dans le plan image (par une modification de la tension dans les lentilles électromagnétiques), une figure de diffraction des électrons se forme, semblable aux clichés de Laue obtenus en diffraction de rayons X. Par l'observation des directions dans lesquelles vont les électrons, il est alors possible de caractériser les cristaux (organisation des atomes, orientation, etc.). Si le matériau étudié est monocristallin, le cliché de diffraction est constitué de taches de diffraction bien définies. S'il est polycristallin, il est composé d'anneaux fin concentriques. Enfin, s'il est amorphe, il présente des anneaux diffus.

Lors de l'observation d'une phase amorphe, le faisceau est diffracté de manière homogène dans toutes les directions. En effet, en l'absence de plan cristallin, aucune orientation au sein du matériau n'est privilégiée. Le cliché présente alors une tache centrale lumineuse, entourée de cercles concentriques diffus. Le diamètre de ces anneaux est lié à la distance entre les plus proches voisins dans le matériau.

L'épaisseur de l'échantillon est un paramètre décisif pour l'obtention d'un image par cette technique. En effet, le faisceau électronique ne peut plus être transmis lorsque l'épaisseur du matériau dépasse une centaine de nanomètre. La solution consiste donc à amincir la zone de l'échantillon à analyser, ou, comme nous l'avons fait dans cette étude, faire croître le matériau directement sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone amorphe percée de trou.

4.3.2 MÉTHODE D'EXPLOITATION D'UN CLICHÉ DE DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE

Dans un cristal chaque atome va diffuser le faisceau d'électrons comme nous venons de le voir et ces différentes ondes vont interagir entre elles. En particulier les ondes diffusées dans certaines directions vont être renforcées si la différence de chemin optique entre ces ondes est un multiple de λ (la longueur d'onde du faisceau incident).

L'interprétation d'un cliché de diffraction est régie par la loi de Bragg :

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

Équation 2-20

où n est l'ordre de la réflexion, un entier naturel, d_{hkl} est la distance inter-réticulaire, et ϑ est l'angle d'incidence du faisceau. Sous un faisceau d'électron de 200 kV, la longueur d'onde λ est égale à $2,5 \cdot 10^{-2}$ Å. Les indices (hkl) des plans représentent tout simplement les coordonnées, dans une base du réseau réel, d'une série de plans parallèles dans le cristal (dits plans réticulaires).

4.3.3 DÉTERMINATION DES D_{HKL}

Considérons le microscope électronique comme une simple caméra de diffraction : un faisceau d'électrons incidents irradie l'échantillon ; il est diffracté sous l'angle 2θ par les plans réflecteurs (hkl) pour former un spot à la distance R du centre du diagramme (point d'impact du faisceau transmis) (Figure 2-18). La distance entre le matériau analysé et le plan du film photographique est appelée la longueur de caméra, notée L .

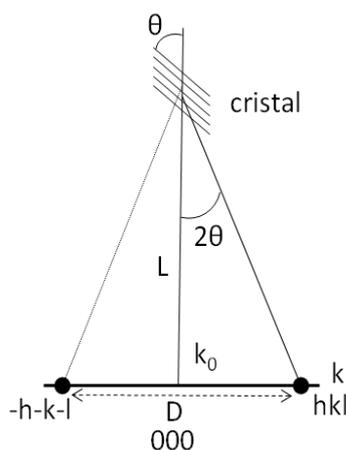


Figure 2-18 : représentation schématique de la formation d'un faisceau diffracté

En faisant l'approximation aux petits angles, que $\tan 2\vartheta \approx 2 \sin \vartheta \approx 2 \cdot \vartheta$, et en établissant géométriquement que $\tan 2\vartheta = R/L$, la loi de Bragg peut être écrite sous la forme :

$$d_{hkl} = \frac{L\lambda}{R} \quad \text{Équation 2-21}$$

Il est plus facile de mesurer la distance entre deux spots symétriques ou le diamètre d'un anneau. La relation ci-dessus est donc souvent exprimée sous la forme:

$$d_{hkl} = \frac{2L\lambda}{D} \quad \text{Équation 2-22}$$

4.3.4 PRÉPARATION ET ANALYSES DES ÉCHANTILLONS

Toutes les images MET réalisées ont été obtenues en utilisant le microscope électronique à transmission JEOL 2000FX du Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces (UMR 7045) à l'ENSCP, opérant sous une tension d'accélération de 200 kV.

Les échantillons analysés ont été préparés de deux manières différentes. La première a consisté à placer les grilles de cuivre recouverte d'une fine membrane de carbone amorphe, dans un porte-grille (confectionné par l'équipe du Pr. Boufendi du GREMI), placé « sous » le plasma. Le schéma suivant donne une idée plus précise du dispositif. La seconde manière a consisté à placer la grille sur un substrat de verre, positionné sur l'électrode porte-échantillon, afin de pouvoir observer le film de SnO₂ tel que déposé habituellement.

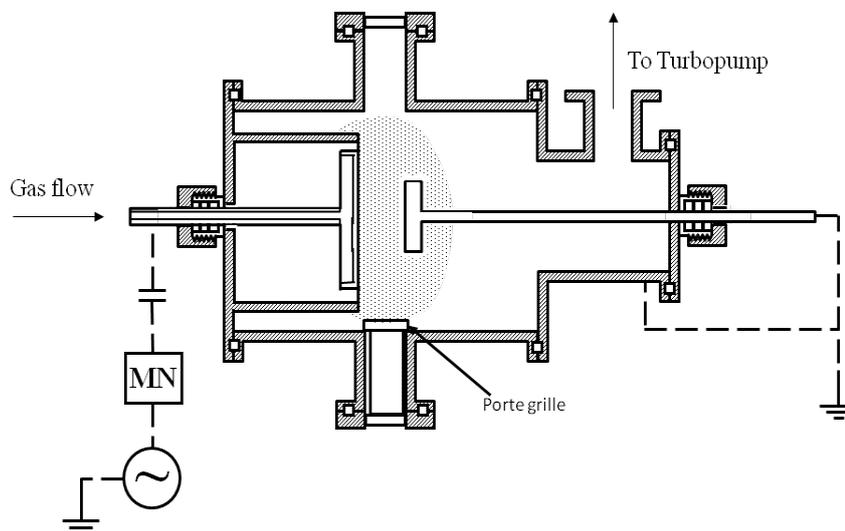


Figure 2-19 : Schéma du réacteur avec ajout du porte-grille pour la collection de poudre in-situ

On peut remarquer sur ce schéma que le porte-grille, relié à la masse puisqu'en contact avec les parois du réacteur, peut être soumis au plasma, bien que n'étant pas dans la zone inter-électrode. Ceci explique la présence d'un film homogène en plus des poudres récoltées sur les grilles de cuivre.

5. CONCLUSION DU CHAPITRE 2

Dans ce chapitre, nous avons présenté le réacteur PECVD utilisé au laboratoire pour le dépôt de couches minces d'oxyde d'étain, ainsi que les principaux dispositifs de mesures dont nous nous sommes servis pour l'analyse de la phase plasma, et des propriétés des films.

Les modifications apportées au réacteur PECVD au cours de mon travail de thèse ont été mises en avant, en particulier l'ajout d'une électrode refroidissante, dont l'efficacité a été confirmée.

Nous avons aussi expliqué la méthode que nous utiliserons dans le chapitre suivant, permettant de suivre l'évolution de la formation des poudres dans la décharge. Cette méthode n'ayant jamais été employée dans un système Ar/O₂/TME, cette étude permettra également de valider cette technique pour un plus grand nombre de systèmes, autres que les dépôts de silicium, et de carbone.

Nous avons également explicité les choix que nous avons fait concernant les analyses spectroscopiques de nos films d'oxyde d'étain.

6. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 2

[Bau01] Bauduin, N. (2001). *Dépôt de couches minces d'oxyde d'étain pur ou dopé par procédé plasma CVD basse pression : caractérisation énergétique et réactionnelle de la décharge par techniques spectroscopiques et modélisation*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, ED 390, Paris.

[Bou01] Boufendi, L., Gaudin, J., Huet, S., Viera, G., & Dudemaine, M. (2001). Detection of particles of less than 5 nm in diameter formed in an argon-silane capacitively coupled radio-frequency discharge. *Applied Physic Letters*, 79, p. 4301.

[Che08] Cheyssac, P., Laidani, N., & Anderle, M. (2008). Optical absorption in ZrO(2-x)-C nanocomposite films on polymer substrates: application of an effective medium theory. *physica status solidi (c)*, 5 (10), pp. 3376– 3382.

[Don01] Donsanti, F. (2003). *Comparaison de procédés de dépôt de couches minces semi-conductrices à partir de précurseurs organométalliques. Cas des réacteurs à flux alternés en phase vapeur (ALCVD) et réacteur plasma diode hors équilibre (PACVD)*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, ED 390, Paris.

[Hea03] Heaney, M. B. (2003). Electrical Conductivity and Resistivity. Dans J. G. Webster, *Electrical Measurement, Signal Processing and Displays*. CRC press.

- [Joh08] Johnson, E. V., Djeridane, Y., Abramov, A., & Roca i Cabarrocas, P. (2008). Experiment and modelling of very low frequency oscillations in RF-PECVD : a signature for nanocrystal dynamics. *Plasma Sources Science and Technology*, 17 (035029), pp. 1-12.
- [Jou05] Jouanny, M.-C. (2005). *Etude et contrôle de la phase initiale de formation de poudres nanométriques dans les plasmas froids, basse pression en dilutions Argon-Silane et Hydrogène-Silane*. Université d'Orléans.
- [Kor96] Kortshagen, U., & Mumken, G. (1996). The electrical charging of micron-sized dust particles in a capacitively coupled RF plasma. *Physics Letters A*, 217 (2), pp. 126-132.
- [Lie05] Lieberman, M., & Lichtenberg, A. (2005). *Principles of plasma discharges and materials processing* (éd. 2e édition). Hoboken, New Jersey: John Wiley and Sons.
- [Man77] Manificier, J. C., De Murcia, M., & Fillard, J. P. (1977). Optical and electrical properties of SnO₂ thin films in relation to their stoichiometric deviation and their cristalline structure. *Thin Solid Films*, 41, p. 127.
- [Mar59] Martienssen, W. (1959). The optical absorption edge in ionic crystals. *Journal of Physic and Chemistry of Solids*, 8, pp. 294-296.
- [McC91] McClain, M., Feldman, A., Kahaner, D., & Ying, X. (1991). An algorithm and computer program for the calculation of envelope curves. *Computers in Physics*, 5 (1), pp. 45-48.
- [Men] Menzel-Glaser. (s.d.). *Erie Electroverre SA*. Récupéré sur http://www.menzel.de/fileadmin/Templates/Menzel/pdf/en/EVR_en.pdf
- [Nag69] Nagasawa, M., & Shionoya, S. (1969). Urbach's rule exhibited in SnO₂. *Solid State Communications*, 7, pp. 1731-1733.
- [Poi97] Pointu, A.-M., Perrin, J., & Jolly, J. (1997). Plasmas froids de décharge, Applications et diagnostic. *Les techniques de l'ingénieur*, D2835, pp. 1-28.
- [Pul05] Pulpytel, J. (2005). *Etude des mécanismes élémentaires du dépôt de couches minces d'oxyde d'étain par le procédé PACVD*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, ED 390, Paris.
- [Rak98] Rakshani, A. E., Makdisi, Y., & Ramazaniyan, H. A. (1998). Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films. *Journal of Applied Physics*, 83 (2), pp. 1049-1057.
- [Rho02] Rhode, D., Pecher, P., Kersten, H., Jacob, W., & Hippler, R. (2002). The energy influx during plasma deposition of amorphous hydrogenated carbon films. *Surface ans Coatings Technology*, 149, pp. 206-216.
- [Sch04] Schauer, J.-C., Hong, S., & Winter, J. (2004). Electrical measurements in dusty plasmas as detection method for the early phase of particle formation. *Plasma Sources Science and Technology*, 13, pp. 636-645.

-
- [Sir06] Sirghi, L., Popa, G., & Hatanaka, Y. (2006). Heating of polymer substrate by discharge plasma radiofrequency magnetron sputtering deposition. *Thin Solid Films*, 515, pp. 1334-1339.
- [Tau66] Tauc, J. (1966). *The optical properties of solids*. (J. Tauc, Éd.) New York: Academic Press.
- [The90] Themlin, J., Sporcken, R., Darville, J., Caudano, R., Gilles, M., & Johnson, R. (1990). Resonant-photoemission study of SnO₂: Cationic origin of the defect band-gap states. *Physical Review B*, 42 (18), pp. 11914-11925.
- [Urb53] Urbach, F. (1953). The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. *Physical Review*, 92, p. 1324.
- [van58] van der Pauw, L. J. (1958). A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Research Reports*, 13 (1), pp. 1-9.
- [Zhi05] Zhitomirsky, V. N., David, T., Boxman, R., Goldsmith, S., Verdyan, A., Soifer, Y. M., et al. (2005). Properties of SnO₂ coatings fabricated on polymer substrates using filtered vacuum arc deposition. *Thin Solid Films*, 492, p. 187.

CHAPITRE 3

ÉTUDE DE LA FORMATION DES POUDRES DANS LE PLASMA ET CORRÉLATION AVEC LES PROPRIÉTÉS DES FILMS OBTENUS PAR PECVD EN MODE CONTINU

1. INTRODUCTION.....	127
2. CORRÉLATION PLASMA/FILM PAR L'ÉTUDE DE DÉPÔTS DE FILMS MINCES D'OXYDE D'ÉTAIN SUR VERRE EN MODE CONTINU	128
2.1. Étude de l'influence de la distance inter - électrode	130
2.2. Effet du dopage au fluor sur la dynamique de formation des poudres et sur les propriétés des films de SnO ₂	139
3. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES DU PROCÉDÉ SUR L'ÉVOLUTION DE LA TENSION D'AUTOPOLARISATION.....	150
3.1. Variation des débits de gaz	151
3.2. Variation de la puissance appliquées aux électrodes	166
3.3. Variation de la température de paroi du réacteur	169
3.4. Variation de la pression de travail	171
4. RÉSUMÉ DES PHASES DE CROISSANCE DES POUDRES ET SUGGESTION DE MÉCANISMES	173
5. CONCLUSION SUR L'ÉTUDE DE LA CROISSANCE DE FILMS ET POUDRES D'OXYDES D'ÉTAIN PAR PECVD EN MODE CONTINU	175
6. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 3.....	176

1. INTRODUCTION

L'objectif premier de ce travail de thèse est de comprendre les mécanismes de dépôts de couches minces d'oxyde d'étain par PECVD à basse température, afin d'être à même de contrôler la production de films ayant les propriétés recherchées : une transmission dans le visible la plus élevée possible, et une résistance carrée faible, soit une figure de mérite élevée. De plus, les films de SnO_2 doivent également être produits dans des conditions de basse température, de manière à ce que le procédé soit applicable sur des matériaux thermosensibles.

Dans le but de comprendre les mécanismes de croissance du film, l'étude de la phase plasma est essentielle. Les travaux entrepris lors des thèses antérieures avaient permis de caractériser la chimie de la décharge, ainsi que les densités et températures électroniques. Ici, nous allons suivre les phénomènes de croissance de particules en phase homogène, par l'étude de la tension d'autopolarisation résolue en temps, de l'électrode douche. En reliant ces résultats aux analyses des films minces déposés, nous pourrons ainsi faire un pas supplémentaire dans la compréhension des mécanismes de dépôts par PECVD.

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats obtenus sur des substrats de verre, par plasma RF en mode continu. Nous détaillerons dans un premier temps l'étude de la distance inter-électrode sur la morphologie des films, et sur la croissance des poudres dans la phase plasma suivie par des mesures électriques. Ceci nous permettra d'établir un lien entre la morphologie des films et les différentes phases observées dans les variations de la tension d'autopolarisation. Nous parlerons ensuite du dopage des films d'oxyde d'étain par l'introduction de SF_6 dans le mélange plasmagène, et des modifications apportées aux films et à la décharge. Nous verrons successivement l'influence sur la cinétique de formation des poudres, des différents paramètres du procédé : distance inter-électrode, pression de travail, puissance fournie au plasma, puissance de polarisation de l'échantillon, température des parois du réacteur et débits des gaz. Lorsque cela a été possible, nous corrélons les propriétés des couches minces obtenues, avec les variations de la tension d'autopolarisation. L'étude de l'effet des paramètres du procédé sur l'évolution de la tension d'autopolarisation nous permettra d'établir une comparaison entre le plasma $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{TME}$, en large excès d'oxygène, les plasmas à base de silane, ou d'éthylène, plus couramment étudiés.

2. CORRÉLATION PLASMA/FILM PAR L'ÉTUDE DE DÉPÔTS DE FILMS MINCES D'OXYDE D'ÉTAIN SUR VERRE EN MODE CONTINU

Nous allons tout d'abord étudier les propriétés des films obtenus par PECVD en mode continu, en utilisant les paramètres opératoires classiques définis tableau 3-1. Dans un premier temps, nous avons fait varier la distance substrat-électrode douche. L'influence de ce paramètre sur les propriétés des films d'oxyde d'étain ayant été analysée au cours des thèses précédentes, nous aurons ainsi la possibilité d'analyser les variations de la tension d'autopolarisation en corrélant toutes les données disponibles.

Nous verrons ensuite l'influence de l'ajout de SF₆ dans la décharge, sur l'amélioration des propriétés électriques de l'oxyde d'étain par incorporation de fluor comme atome dopant. Nous verrons que l'ajout de faibles débits de SF₆ dans le mélange plasmagène entraîne des modifications importantes des variations de la tension d'autopolarisation, et nous émettrons des hypothèses expliquant ces observations.

Tableau 3-1 : Conditions standards de dépôt de SnO₂ par PECVD

Paramètres	Conditions usuelles
Pression	15 Pa
Puissance du générateur RF alimentant l'électrode douche, Pd	20 W
Puissance du générateur alimentant l'électrode porte-substrat, P_{ps}	20 W
Débits de gaz :	
Argon	3 sccm ¹⁴
Oxygène	13 sccm
Tétraméthylétain, TME	0,15 sccm
Temps de traitement :	
Prétraitement	5 min
Dépôt	15 min

Bien que nous ne mentionnions ici que les analyses des propriétés électriques de la décharge, comme outil de diagnostic de la formation de poudre dans le plasma, d'autres méthodes d'exploration ont été testées au cours de ce travail de thèse. Nous ne présenterons ici qu'un résultat de mesure de luminosité du plasma, à titre informatif. Au cours du stage de Master 2 de F. Kaddouri, une photodiode, dont la réponse spectrale se situe dans le visible, a

¹⁴ Scm: standard cubic centimeter per minute. 1 cm³/min à 0°C et à la pression atmosphérique. Soit 133 cm³/s à 15 Pa et 25°C.

été relié à un multimètre afin d'enregistrer les variations d'intensité lumineuse du plasma [Kad07]. En effet, le chargement des poudres a pour conséquence la diminution de la densité électronique, mais cette diminution est compensée par une augmentation du champ électrique dans le plasma, et donc d'une augmentation de la température électronique, qui se traduit au final par une émission lumineuse accrue [Fri96].

Nous constatons sur la figure 3-1 que lorsque $|V_{DC}|$ diminue, ce qui correspond à la capture massive d'électrons par les poudres, le plasma devient de plus en plus lumineux, atteignant son pic de luminosité environ 5 secondes après l'allumage du plasma, ce qui confirme bien que la température électronique (kTe) augmente pour empêcher l'extinction de la décharge. Puis, lorsque le *void* commence à apparaître, les poudres, expulsées du plasma libèrent leurs électrons et en conséquence, la température électronique diminue ; le plasma devient plus sombre.

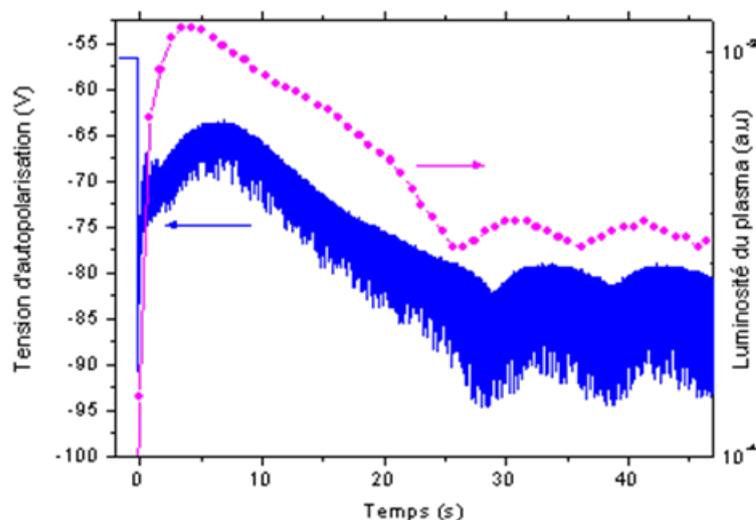


Figure 3-1: Évolution de la V_{DC} et de la luminosité d'un plasma Ar/O₂/TME dans les conditions standards, en fonction du temps

Nous voyons bien que cette technique permet de reproduire ce que nous observons sur la V_{DC} , avec un léger décalage temporel. Cependant, si nous n'avons pas utilisé cet outil de diagnostic au cours de cette thèse, c'est à cause de la faible cadence d'acquisition de ce système de mesure ; jusqu'à $2 \cdot 10^9$ échantillons par seconde pour la V_{DC} , contre seulement 1 échantillon par seconde pour l'analyse de la luminosité, ce qui ne permet pas, pour cette dernière de suivre des phases de coalescence de l'ordre de 200 ms.

2.1. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA DISTANCE INTER - ÉLECTRODE

2.1.1 SUIVI DE LA TENSION D'AUTOPOLARISATION LORS DE L'AUGMENTATION DE LA DISTANCE INTER-ÉLECTRODE

Dans le but de corrélérer les évolutions de la V_{DC} avec les propriétés des films d'oxyde d'étain déposés, nous avons étudié les enregistrements de la tension d'autopolarisation des décharges obtenues pour des distances inter-électrode comprises entre 2,5 et 4 cm. Notre étude ne se focalisera que sur le comportement de la V_{DC} en régime stationnaire, c'est-à-dire lorsque les oscillations deviennent régulières. Sur la figure 3-2, on peut voir que la période des oscillations augmente avec la distance inter-électrode. Les courbes ont été décalées verticalement pour une meilleure visibilité des oscillations, mais il apparaît que la tension d'autopolarisation moyenne, lorsque les oscillations deviennent reproductibles, augmente faiblement, mais linéairement avec l'augmentation de la distance inter-électrode.

La V_{DC} moyenne passe ainsi de -120 V pour une distance inter-électrode de 25 mm, à -100 V pour une distance de 40 mm. Ces valeurs de V_{DC} ont été calculées en prenant en compte le filtre utilisé pour l'observation de la V_{DC} . Les valeurs sont divisées par deux, par rapport à la V_{DC} lue sur l'oscilloscope lorsqu'une sonde de tension sans ajout de filtre est utilisée.

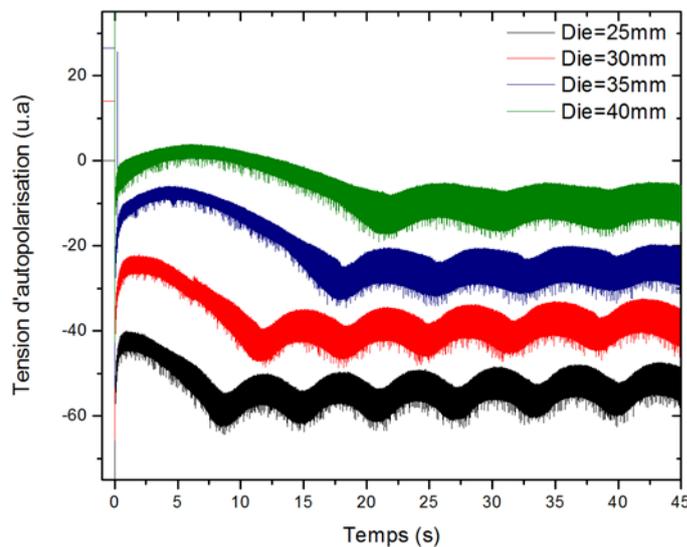


Figure 3-2: Évolution de la V_{DC} pour une distance inter-électrode variable : Die = 25, 30, 35, 40 mm. Décharge Ar/O₂/TME dans les conditions habituelles. Les courbes ont été décalées verticalement pour une meilleure lisibilité

Cette augmentation peut s'expliquer par l'augmentation du volume de la décharge lorsque la d_{ie} augmente, et donc par la diminution de la densité de puissance ($W.m^{-3}$) [Ama02] [van05].

La différence de durée et d'amplitude entre la première oscillation de la V_{DC} et les oscillations suivantes a été expliquée au chapitre 2 paragraphe 3.1.4.

L'augmentation de la période des oscillations lorsque D_{ie} augmente (figure 3-3-a) peut s'interpréter comme un ralentissement de la cinétique des poudres. Étant donné que la quantité de précurseur introduit reste inchangée, lorsque le volume de plasma augmente, la densité de puissance diminue, et donc la densité électronique diminue également. Ainsi, à pression constante, plus le volume de plasma augmente, moins il y aura de molécules dans la décharge, et moins il y aura de fragmentation du précurseur, conduisant à une création de radicaux, qui se recombinent pour former le dépôt. La cinétique de croissance des poudre va donc ralentir. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons relié la durée moyenne des oscillations (en dehors de la première), et l'épaisseur des films.

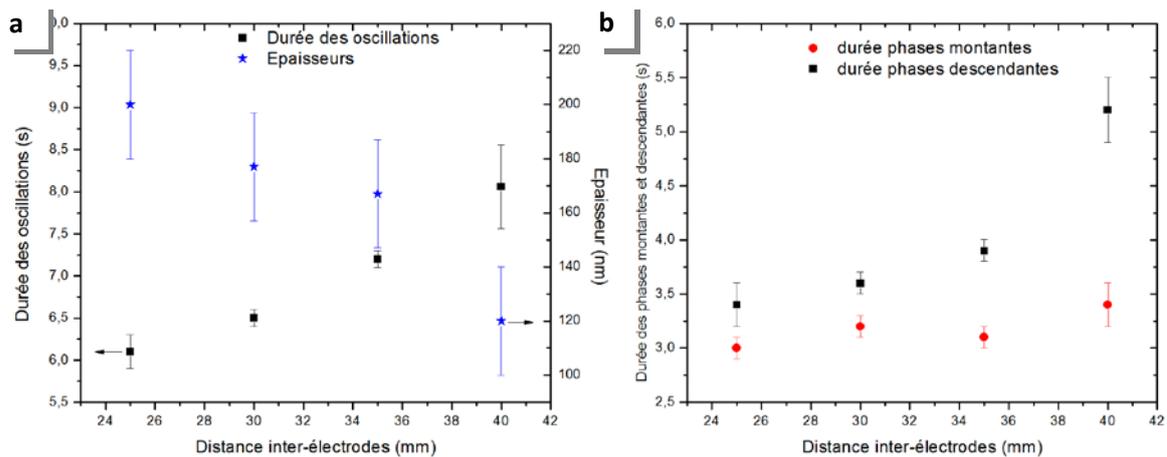


Figure 3-3: a)Durée des oscillations de la V_{DC} de l'électrode douche (carré) et de l'épaisseur des films (étoile) en fonction de la distance inter-électrode et b) Durée des phases montantes (rond) et descendantes (carré) en fonction de la D_{ie}

Il est intéressant de constater une évolution similaire de la période des oscillations, caractérisant le plasma et l'évolution de la formation des poudres, et de l'épaisseur des films, caractéristique du dépôt. Ainsi, plus la cinétique de formation des poudres est ralentie, et plus l'épaisseur d'oxyde d'étain déposée est faible. Peu d'études traitent des modifications de propriétés du plasma engendrées par des changements de géométrie du réacteur, en raison de la difficulté de leurs mises en œuvre. Néanmoins, Kushner a modélisé les propriétés d'une décharge radiofréquence, à couplage capacitif, de SiH_4 , et fait varier entre autres, la géométrie du réacteur [Kus88]. La modélisation de la chimie du plasma consiste en un jeu d'équations différentielles décrivant l'évolution temporelle de la densité des molécules et

radicaux produits à partir d'un flux de gaz introduit dans une décharge radiofréquence. Les espèces introduites dans le modèle prennent en compte non seulement les espèces classiques identifiées généralement par spectrométrie de masse ou spectroscopie optique dans les plasmas de silane (comme Ar^+ , Ar^* , H_2 , H^+ ou encore $\text{Si}_x\text{H}_y^{+/-}$), mais également un terme DUST, regroupement toutes les molécules ou clusters contenant plus de 5 atomes de silicium. Un jeu de constantes de réaction et sections efficaces a été défini pour modéliser les réactions intervenant dans des décharges obtenues à partir de mélange d'Ar, H_2 , SiH_4 et SiH_6 . A partir de ce modèle, ils ont pu constater une diminution de la vitesse de déposition lorsque la distance inter-électrode était augmentée de 2 à 4 cm. Dans le même temps, la densité de poudres (terme DUST) diminue.

Nous pouvons relier ce résultat avec l'augmentation de la période des oscillations que nous observons. En effet, si la quantité de poudres formées dans le plasma est moins importante, les interactions entre les poudres diminuent. La formation du *void* devrait donc être retardée dans le temps. Cette hypothèse expliquerait l'allongement de la durée des oscillations avec l'augmentation de la distance inter-électrode. La Figure 3-3-b permet bien de constater que la phase montante, assimilée à la durée de croissance des poudres, reste quasiment constante lorsque la distance inter-électrode augmente, tandis que la durée de la phase descendante, que nous relierons à la formation du *void*, augmente. L'allongement des oscillations est donc principalement due à la phase d'expulsion des poudres de la décharge.

Nous avons ensuite focalisé notre attention sur l'asymétrie des oscillations, à savoir une phase de croissance plus rapide que la phase de décroissance de la tension d'autopolarisation. La phase dite descendante (visuellement), est la phase d'augmentation de la V_{DC} en valeur absolue et vice-versa. Afin de comparer cette asymétrie entre les différents enregistrements en fonction de la distance inter-électrode, nous avons calculé la position du maximum de la tension d'autopolarisation au sein d'une oscillation selon l'équation :

$$R_t = \frac{\text{Durée de la phase montante}}{\text{Période des oscillations de la } V_{DC}}$$

Équation 3-1

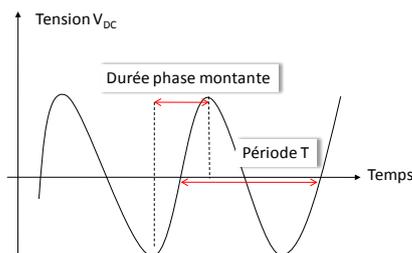


Figure 3-4 : Schéma explicatif des paramètres de calcul du facteur R_t

Ce paramètre R_t , qui renseigne sur la symétrie des oscillations, est considéré comme un indicateur de la cinétique des poudres : plus R_t est grand et plus les poudres resteront dans la décharge. Johnson et al. ont modélisé la densité de particules formées dans un plasma Argon/Silane et étudié son évolution dans le temps pour différentes vitesses de nucléation [Joh08]. La courbe de variation de la densité de particules obtenue par le modèle présente des oscillations asymétriques. Le maximum de densité est atteint plus tôt dans le cycle lorsque la vitesse de nucléation est élevée. Des mesures de V_{DC} à différentes pressions dans une décharge radiofréquence de silane/hydrogène révèlent également une modification de la position du maximum des oscillations. Les auteurs supposent que plus la pression est élevée, et plus la vitesse de nucléation est importante. Or leurs expériences montrent effectivement un déplacement du maximum des oscillations de la V_{DC} vers le début du cycle lorsque la pression augmente. La V_{DC} semble donc évoluer de la même manière que la densité de particules. En reprenant notre facteur R_t , plus celui-ci sera grand et plus la vitesse de nucléation sera faible et les particules resteront piégées plus longtemps dans la décharge. La formation du void est ralentie.

La figure 3-5 montre que la position relative du minimum de $|V_{DC}|$, R_t , diminue à partir d'une distance inter-électrode de 3 cm, et reste toujours inférieur à 0,5, signe que la phase de croissance est toujours plus rapide que la phase d'expulsion des poudres. Ce graphique semblerait indiquer que la vitesse de nucléation augmente en même temps que la distance inter-électrode, d'après le modèle développé par Johnson et al.

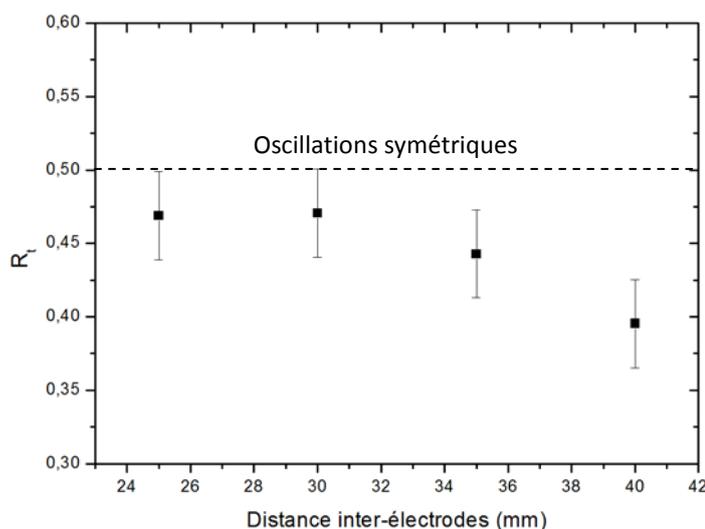


Figure 3-5: Position relative du minimum de $|V_{DC}|$ (R_t) en fonction de la distance inter-électrode

L'hypothèse que nous pouvons avancer consiste à considérer la formation des poudres dans la décharge comme étant liée à la quantité de précurseur, et à la densité électronique. Plus la densité électronique est élevée, et plus le précurseur va se fragmenter par impacts électroniques. Dans notre décharge, les sites de nucléation sont vraisemblablement les ions SnO^- formées par oxydation des produits de dissociation du tétraméthylétain. Si la vitesse de nucléation augmente, cela signifie que pour un même temps d'allumage du plasma, il se formera davantage de sites de nucléation dans la décharge. Les poudres vont ensuite grossir à partir de ces sites, selon plusieurs mécanismes. En admettant qu'il y ait davantage de nanoparticules à grande distance inter-électrode, et étant donnée que la quantité de précurseur introduit dans la décharge ne varie pas, la phase de croissance par dépôt de radicaux devrait aboutir à des particules plus nombreuses mais de diamètre plus faible. Sur la figure 3-7, l'image MEB du film déposé à faible distance inter-électrode révèle des poudres de plus grands diamètres que celles visibles sur les films obtenues à des distances plus grandes (en écartant la poudre de très gros diamètre, qui n'est pas représentative de l'ensemble du film). La taille des poudres diminue donc bien avec l'augmentation du diamètre, et peut être relié à la diminution du facteur R_t .

2.1.2 MODIFICATION DE LA MORPHOLOGIE DES FILMS DÉPOSÉS

Dans les travaux précédemment entrepris sur les dépôts de couches de SnO_2 dans ce réacteur PECVD, l'étude de l'influence de la distance inter-électrode avait permis de montrer que, d'une part, il existait une distance optimale à 3 cm, et que d'autre part, ce paramètre jouait un rôle important sur la composition du film déposé. En effet, selon la distance substrat-injection du précurseur, les caractéristiques énergétiques de la décharge et par conséquent le taux de décomposition du TME varient [Bau01].

Les films déposés dans les conditions standards en faisant varier la distance inter-électrode entre 2,5 et 4 cm ont été analysés par MEB. La distance inter-électrode influence également l'épaisseur des films d'oxyde d'étain. L'épaisseur des films est comprise entre 100 et 200 nm, et croît linéairement lorsque la distance inter-électrode diminue (figure 3-3-a). D'un point de vue morphologique, la taille des grains constituant les films, ainsi que leur distribution varie considérablement. Le traitement de ces images par le logiciel ImageJ [Ras09] nous a permis d'obtenir la distribution des diamètres de Féret¹⁵. La figure 3-7 montre les films déposés à des distances inter-électrode de 2,5, 3 et 3,5 cm, à une échelle plus élevée, afin d'avoir un meilleur

¹⁵ Diamètre qui correspond à la distance entre deux tangentes parallèles à une direction donnée et encadrant le contour de la particule considérée.

aperçu de l'homogénéité des films. Le cliché du film déposé à 4 cm révèle une hétérogénéité importante. Nous ne nous attarderons donc pas sur ses propriétés. Il apparaît que pour une distance inter-électrode de 3 cm, la fonction de distribution des diamètres des grains est singulièrement différente de celle des autres échantillons, et les grains ont un diamètre majoritairement inférieur à 5 nm. Dans les autres cas, les distributions sont centrées sur 20 nm, et les diamètres varient entre 5 et 60 nm.

Li et al. rapportent une diminution de l'épaisseur de films de silicium, déposés par PECVD, dans un réacteur relativement similaire au nôtre d'un point de vue géométrique, avec l'augmentation de la distance inter-électrode [LiS07]. Celle-ci varie entre 2 et 4 cm. A mesure que le substrat est éloigné de la source d'injection, la vitesse de dépôt et la taille des grains diminuent, passant respectivement de 24 à 20 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$, et de 32 à 11 nm. Les auteurs suggèrent que la diminution de l'épaisseur des films lorsque l'espace inter-électrode augmente peut être le résultat d'une diminution de la quantité de radicaux tels SiH_x , et de nanocristaux, atteignant le substrat. En revanche, ils n'observent pas d'optimum concernant la granulométrie des films.

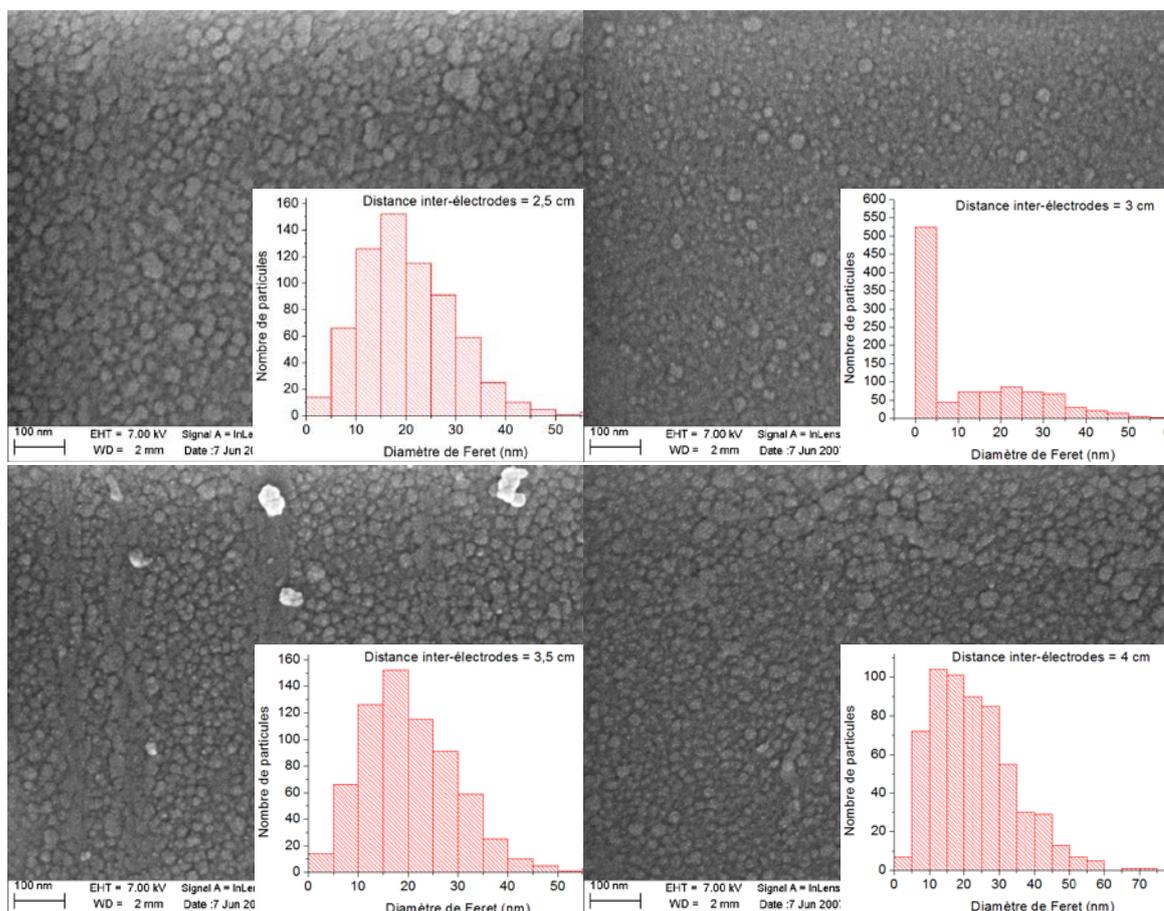


Figure 3-6 : Images MEB-FEG de films d'oxyde d'étain déposés dans les conditions standard, pour différentes distances inter-électrode (échelle 100 nm). En encart, distribution des diamètres de Féret des particules.

Il faut toutefois émettre une réserve aux hypothèses que nous formulons sur la granulométrie des films. En effet, le film obtenu à une distance de 4 cm possède une morphologie peu homogène, et il aurait fallu refaire ces dépôts à des temps plus longs afin d'obtenir des films plus épais. Nous pouvons toutefois constater que la taille des grains diminue d'un facteur 4 en moyenne, lorsqu'on passe de 2,5 à 3 cm d'espace inter-électrode. L'augmentation de la quantité de radicaux atteignant le substrat lorsque celui-ci se rapproche de l'électrode douche peut expliquer cette tendance. Les clusters adsorbés sur le substrat vont grossir davantage, entraînant une augmentation de l'épaisseur et de la taille des grains pour un temps de dépôt fixe. En revanche, la raison pour laquelle la granulométrie semble de nouveau augmenter lorsque la distance inter-électrode passe de 3 cm à 3,5 cm reste pour l'instant inexpliquée.

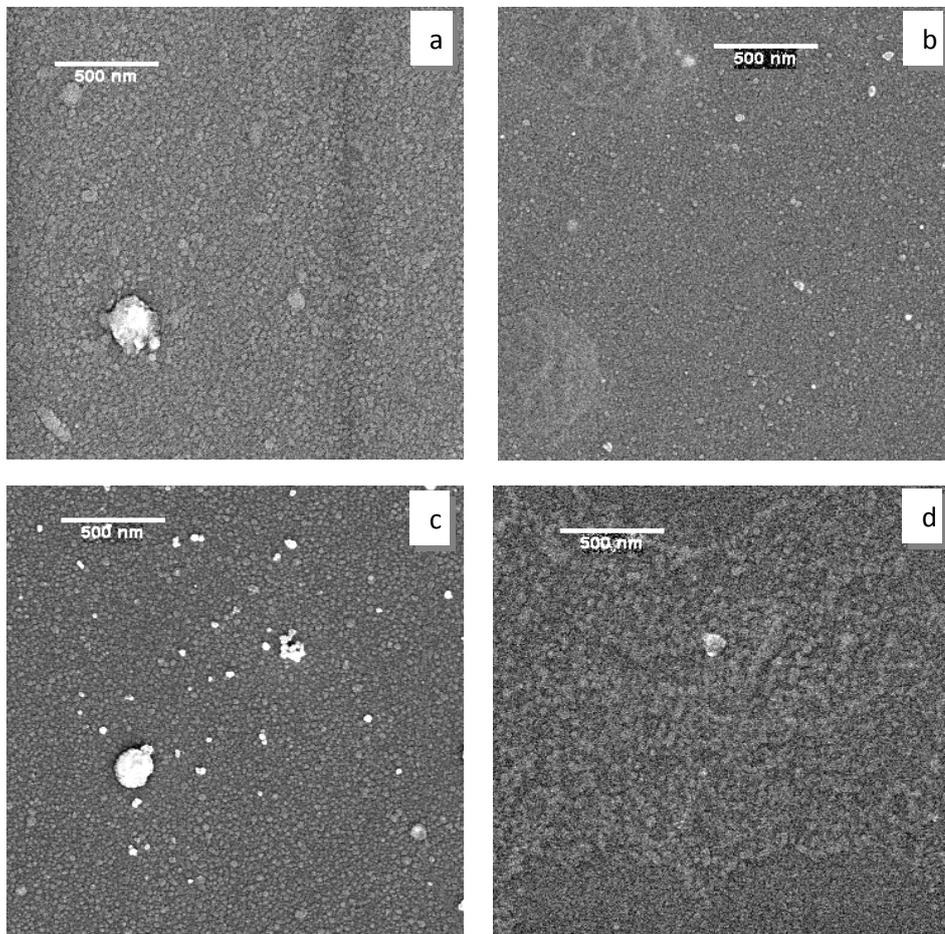


Figure 3-7: Images MEB-FEG de films d'oxyde d'étain déposés à une distance de a) 2,5 cm, b) 3 cm, c) 3,5 cm et d) 4 cm à une échelle de 500 nm

La résistance carré de ces films n'a pas pu être mesurée par la méthode des quatre pointes, en raison de leur faible épaisseur, indiquant une résistance supérieure à $10^6 \Omega/\square$, soit

la limite de mesure de l'appareil. Ces faibles conductivités sont en partie dues à la faible épaisseur des films (<200 nm) que nous avons déposés (voir chapitre 1, paragraphe 2.1.4.1).

Néanmoins, l'étude conduite par F. Hellegouarc'h sur l'influence de la distance inter-électrode sur la conductivité des films de SnO₂ déposé par PECVD avait montré un maximum de conductivité (figure 3-8) pour des films déposés à une distance de 3 cm [Hel98]. Bien que le réacteur ait subi des modifications depuis, la présence d'un optimum de conductivité est à prendre un compte. L'explication avancée dans la thèse de F. Hellegouarc'h envisageait une influence de la granulométrie des films. Cette hypothèse pourrait se voir confirmée par les images MEB ci-dessus.

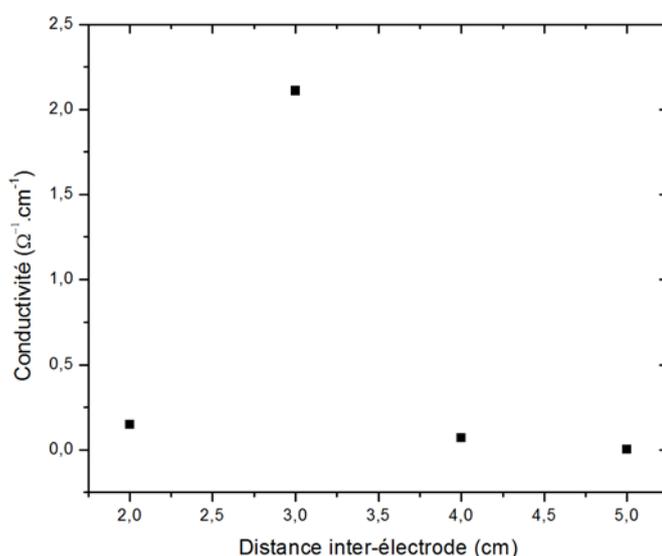


Figure 3-8: Variation de la conductivité des films d'oxyde d'étain déposé par PECVD en fonction de la distance inter-électrode, dans un plasma Ar/O₂ (d'après les travaux de F. Hellegouarc'h)[Hel98]

La modification de la géométrie du réacteur, ici l'augmentation de l'espace inter-électrode, peut affecter le mode de dissipation de la puissance, le temps de résidence des radicaux et des ions, et par conséquent, la composition du flux de matière arrivant sur le substrat. Le rôle des gaines est particulièrement important dans l'acquisition d'énergie des électrons. En effet, les électrons entrant en collisions avec les gaines, acquièrent une haute énergie, tandis que les électrons au cœur du plasma auront une énergie plus basse (chauffage ohmique). Les collisions électroniques ayant lieu à proximité des gaines seront donc à l'origine de réactions de plus haut seuil d'énergie, que les collisions au cœur de la décharge. Étant donné que les gaines occupent sensiblement le même volume près des électrodes, la fraction d'électrons de hautes énergies devrait diminuer à mesure que l'espace inter-électrode augmente. La fraction d'énergie dissipée par les collisions des électrons sur les électrodes diminue également avec l'augmentation de la d_{ie} . L'étude de Kushner, dans un plasma de silane/hydrogène, révèle que

la densité de SiH_3 passe de 5.10^{12}cm^{-3} pour une distance de 1,5 cm, à 3.10^{12}cm^{-3} pour une distance de 3,5 cm, tandis que la densité SiH_4 suit la tendance inverse [Kus88]. Cette diminution de la fragmentation des molécules de silane expliquerait la diminution de la vitesse de dépôt de Si : H rapportée. Dans notre cas le modèle développé par W. Morscheidt au laboratoire, et permettant de modéliser notre réacteur de dépôt, nous a permis d'établir l'évolution de la densité des espèces du plasma pour plusieurs distances inter-électrode. Une simulation dans un plasma d'argon/oxygène en faisant varier la distance inter-électrode révèle une diminution de la densité d'ions et de neutres quand la distance inter-électrode augmente. La figure 3-9 illustre cet effet pour l'ion O_2^+ .

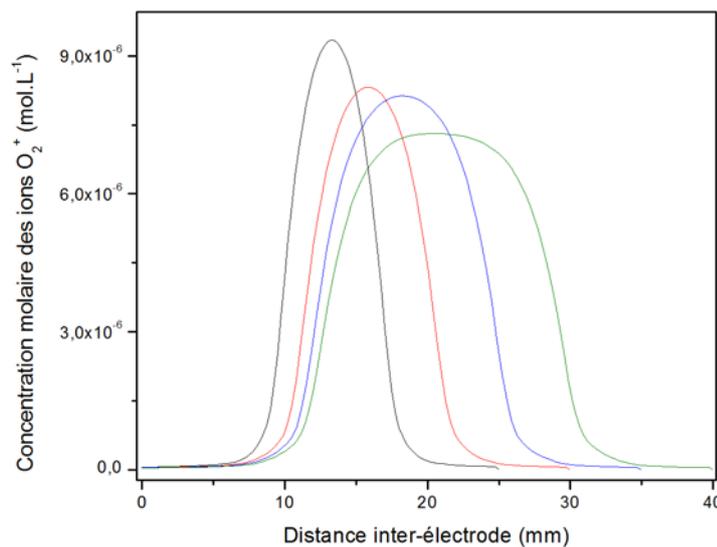


Figure 3-9: Variation de la concentration molaire d'ion O_2^+ en fonction de la distance inter-électrode, dans un plasma Ar/O_2

2.1.3 CONCLUSION SUR L'ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA DISTANCE INTER-ÉLECTRODE SUR LES PROPRIÉTÉS DE L'OXYDE D'ÉTAIN ET DU PLASMA

L'étude de l'influence de la distance inter-électrode sur les dépôts et sur l'évolution de la V_{DC} constitue une étape préliminaire pour mieux comprendre les processus impliqués dans les variations de la tension d'autopolarisation, afin de faire de cette mesure un outil de diagnostic simple de notre procédé de dépôt. Bien qu'un certain nombre d'analyses reste à acquérir pour confirmer nos hypothèses, ces résultats nous permettent d'établir un premier lien entre les modifications des propriétés du film et les caractéristiques de la V_{DC} . Il apparaît ainsi que la fréquence des oscillations de la V_{DC} puisse être reliée à la vitesse de dépôt. Nous avons également défini un facteur R_t , lié à la vitesse de nucléation selon [Joh08], que nous utiliserons

régulièrement dans la suite de ce chapitre afin de voir son évolution en fonction des paramètres du procédé. Les effets de la variation de la distance inter-électrode sur les propriétés du film et du plasma sont récapitulés dans le tableau 3-2.

Tableau 3-2: Récapitulatif des effets de l'augmentation de la distance inter-électrode

	Distance inter-électrode (cm)	2,5	3	3,5	4	Évolution	Interprétation
Propriétés du film	Épaisseur du film (nm)	212	206	188	133	↘	Densité de puissance diminue
	Conductivité ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)		2,11		0,003	↗↘	Optimum vers 3 cm
	Granulométrie					↘↗	Optimum vers 3 cm
Propriétés du plasma	Période des oscillations (s)	6,4	6,8	7	8,6	↗	Cinétique de formation des poudres ralentie
	Durée de la phase montante (s)	3	3,2	3,1	3,4	→	Peu d'influence sur la croissance des poudres
	Durée de la phase descendante (s)	3,4	3,6	3,9	5,2	↗	Formation du void ralentie
	R_t	0,47	0,47	0,44	0,40	↘	Vitesse de nucléation plus grande ?

2.2. EFFET DU DOPAGE AU FLUOR SUR LA DYNAMIQUE DE FORMATION DES POUDRES ET SUR LES PROPRIÉTÉS DES FILMS DE SnO_2

2.2.1 ÉTUDE DES VARIATIONS DE L'ÉVOLUTION DE LA TENSION D'AUTOPOLARISATION DE L'ÉLECTRODE DOUCHE LORS DE L'AJOUT DE SF_6 DANS LA DÉCHARGE

Afin de tester notre méthode de suivi de la formation des particules par l'étude de la V_{DC} , nous avons enregistré son évolution dans une décharge $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{TME}$, avec et sans SF_6 (figure 3-10). La faible quantité de précurseur fluoré introduit explique le peu de variation de la V_{DC} en valeur absolue. En revanche, la période des oscillations de la tension d'autopolarisation dues aux générations successives de poudre est considérablement modifiée par l'ajout de gaz dopant SF_6 dans la décharge.

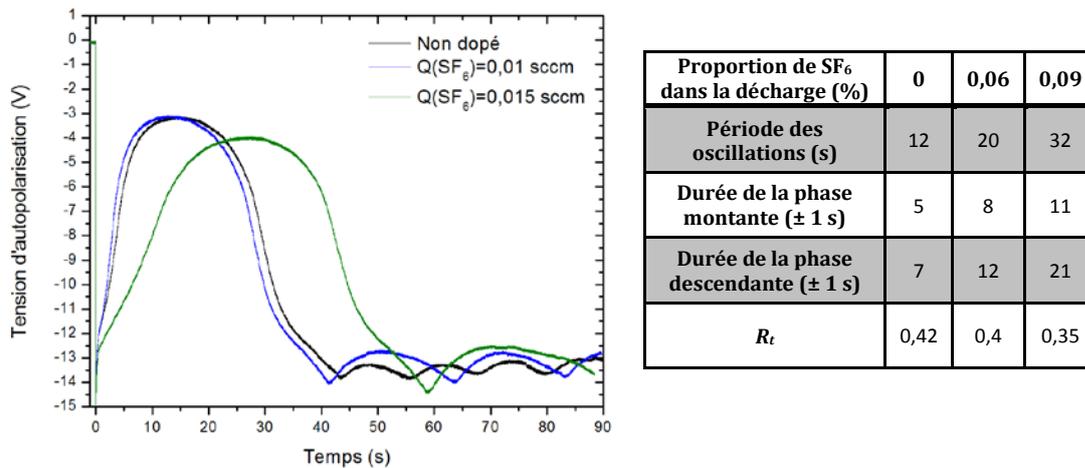


Figure 3-10: Comparaison de l'évolution de la V_{DC} de l'électrode douche dans un plasma Ar/O₂/TME et Ar/O₂/TME/SF₆ (0,01 sccm et 0,015 sccm), $P_{douche} = 20W$, sans polarisation

En observant les oscillations de la V_{DC} en régime stationnaire (à partir de 45 s environ), on remarque que l'ajout de SF₆ dans le mélange plasmagène allonge leur période. La cinétique de formation des générations successives de poudres ralentie lorsque le débit de SF₆ introduit augmente. Les poudres formées restent plus longtemps piégées dans la décharge en présence de SF₆, ce qui pourrait entraîner la formation de poudres plus grosses. Ce résultat est en accord avec les observations par MEB de la morphologie des films d'oxyde d'étain déposés (figure 3-12). En effet, les poudres visibles sur les films dopés au fluor sont de tailles supérieures à celles visibles sur un film non dopé. Leur quantité est également nettement supérieure en présence de fluor. En revanche, contrairement à ce qui avait été constaté lors de l'étude de la distance inter-électrode, nous verrons que l'épaisseur des films augmente avec le dopage, tandis que la fréquence des oscillations de la V_{DC} diminue. L'étude de la décharge Ar/O₂/TME/SF₆ par spectrométrie de masse révèle qu'une faible teneur de SF₆ (<1%) favorise la décomposition du tétraméthylétain [Bau01]. Ceci pourrait expliquer l'augmentation de la vitesse de croissance en présence de SF₆. Le mécanisme suggéré est la production de HF, stable et éliminé par le pompage, par la réaction du fluor atomique avec l'hydrogène de Sn(CH₃)₄. L'observation de la diminution de la production de H₂ lors de l'ajout de SF₆ dans le mélange plasmagène semble confirmer cette hypothèse [Bau01].

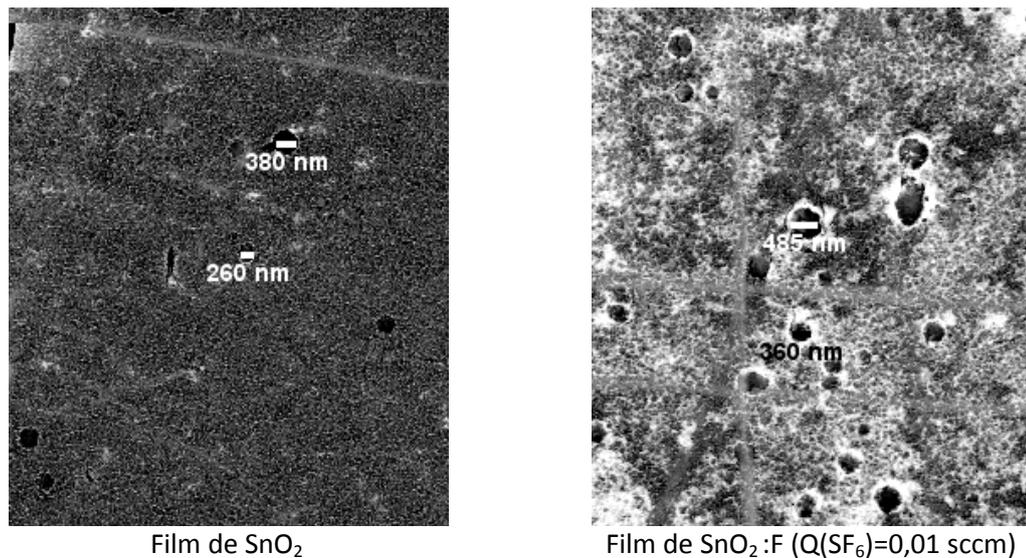


Figure 3-11: Observation par MEB des poudres déposées sur les films de SnO₂ et SnO₂:F produits. L'image est en négatif pour une meilleure visualisation des poudres (en noir).

L'augmentation de la quantité de poudres de taille supérieure à 200 nm sur le film déposé, lors de l'ajout de fluor dans la décharge, indique qu'une quantité plus importante de clusters est formée, contribuant à la croissance de davantage de poudres. Une augmentation de la décomposition du TME en présence de SF₆ pourrait expliquer cette tendance.

La position relative du maximum de la V_{DC} au sein d'une oscillation, R_t , change également avec le dopage : 0,35 et 0,40 pour des débits respectifs de SF₆ de 0,015 et 0,010 sccm et 0,42 pour une décharge sans SF₆. La vitesse de nucléation semble donc augmenter avec le dopage. La phase de croissance des poudres devient plus rapide que leur phase d'expulsion en présence de SF₆.

2.2.2 ÉTUDE DE LA MORPHOLOGIE ET DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES FILMS DE SNO₂ DOPÉS ET NON DOPÉS

Les travaux antérieurs effectués au laboratoire sur le dépôt de film d'oxyde d'étain par PECVD avaient permis de déterminer le meilleur dopant permettant d'améliorer la conductivité des films sans en détériorer les qualités optiques. Ces expériences ont porté sur l'incorporation de fluor par introduction de C₄F₈, CF₄, F₂ et SF₆ [Don03] [Pul05]. Les meilleurs résultats tant du point de vue qualité optique, qu'électrique des films déposés, ont été obtenus avec le SF₆. F. Donsanti avait ainsi étudié l'effet de l'ajout de 0 à 2% de SF₆ dans la décharge, et constaté un minimum de résistivité de $5,2 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ pour une proportion de 0,05% de gaz dopant. D'un point de vue morphologique, l'augmentation du dopage entraînait

un accroissement de la taille des grains, jusqu'à 300 nm pour 2% de SF₆ introduit dans la décharge. J. Pulpytel avait ensuite continué ces travaux en incorporant dans la décharge entre 0,2 et 0,7 % de SF₆. La résistivité minimale de $3,2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ était obtenue pour un pourcentage de SF₆ de 0,6 %. Entre ces deux études, des modifications ont été apportées au réacteur, notamment concernant la géométrie de l'électrode douche. Le débit d'oxygène a également été augmenté (passant de 9 à 13 sccm).

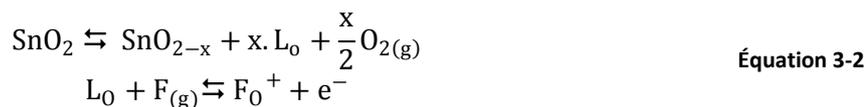
Partant de ces résultats, nous avons modifié le dispositif expérimental afin de pouvoir introduire des quantités de SF₆ inférieures à 0,1 %. Un débitmètre massique MKS M200 a donc été installé pour permettre de faire varier le débit entre 0,01 et 0,1 sccm, soit 0,06 à 0,6 % du débit total de gaz précurseurs. Des dépôts de film d'oxyde d'étain dopé au fluor ont donc été réalisés en faisant varier le débit de SF₆, et dans les conditions standards par plasma continu. L'épaisseur des films, ainsi que leurs propriétés optiques et électriques ont ensuite été mesurées. Les résultats obtenus sur des substrats de verre sont résumés ci-dessous.

Tableau 3-3 : Épaisseur et propriétés électriques des films d'oxyde d'étain dopé et non dopé

Conditions	Épaisseur (nm)	n_e (cm ⁻³)	Mobilité (cm ² /V.s)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)
Plasma continu 20W/20W (350 V) t=30 min	480	$8,3 \cdot 10^{18}$	1,2	$6,4 \cdot 10^{-1}$
Plasma continu 20W/20W (350 V) Q(SF ₆)=0,01 sccm (0,06 %) t=30 min	610	$7,8 \cdot 10^{19}$	4,5	$1,8 \cdot 10^{-2}$
Plasma continu 20W/20W (350 V) Q(SF ₆)=0,015 sccm (0,09 %) t=30 min	620	$7,7 \cdot 10^{19}$	3,6	$2,2 \cdot 10^{-2}$

Les mesures par effet Hall montrent une augmentation de la densité de porteurs ainsi que de leur mobilité avec le dopage au fluor. On constate également qu'une quantité de SF₆ de 0,01 sccm améliore davantage les propriétés électriques des films qu'une quantité supérieure. Malheureusement, la gamme de variation du débitmètre ne nous a pas permis de diminuer la quantité de SF₆ ajoutée dans la décharge en dessous de 0,01 sccm. Un essai de dopage avec un mélange Ar/SF₆ à 50% ne s'est pas révélé concluant.

L'augmentation de la concentration de porteurs libres avec le dopage par SF₆ s'explique par l'incorporation de fluor dans la matrice de SnO₂ : les atomes de fluor occupent les sites des atomes d'oxygène, et créés ainsi des électrons libres (équation 3-2).



L'amélioration de la mobilité de Hall peut-être due à l'accroissement de la granulométrie, la diminution de la barrière de potentiel entre les grains, ou encore une meilleure orientation des grains (dans le cas de structures cristallisées, voir chapitre 1). La mobilité des porteurs de charge dépend du temps de relaxation des électrons, qui lui-même, dépend de leur vitesse et de leur libre parcours moyen. Or ces paramètres varient selon le mode de diffusion des électrons dans le matériau. Dans les TCO, un certain nombre d'imperfections peuvent être responsable de cette diffusion : les défauts de structure cristalline, les impuretés ionisées, et impuretés neutres et il existe également des diffusions électron-électron [Che00]. L'augmentation de la taille des grains dans le SnO_2 :F faiblement dopé entraîne une diminution de la diffusion des électrons aux joints de grains, et donc permet d'augmenter leur mobilité [Set75]. L'introduction de fluor dans les lacunes d'oxygène permet également de réduire l'effet de diffusion par ces lacunes et va aussi dans le sens d'une augmentation de la mobilité. En effet, d'après l'équation donnée par Bellingham, et reliant la charge des donneurs d'électrons, à la mobilité (équation 3-3), permet d'expliquer l'augmentation de la mobilité par le dopage au fluor [Bel90]. Dans le cas où les donneurs sont les lacunes d'oxygène (L_o), leur charge Z est égale à 2, et $n_e = 2 \cdot n_i$. Dans ce cas, nous obtenons une mobilité de $B/2$. En revanche, lorsque les donneurs sont des atomes de fluor substitués à des atomes d'oxygène (F_o), alors $Z = 1$, $n_e = n_i$ et $\mu = B$, soit le double de la mobilité calculée pour un dopage par les lacunes d'oxygène.

$$\mu = \frac{B \cdot n_e}{n_i \cdot Z^2} \quad \text{Équation 3-3}$$

Où B est une constante en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, n_e est la densité d'électrons de conduction, n_i est la densité de donneurs ionisés, et Z est la charge du donneur.

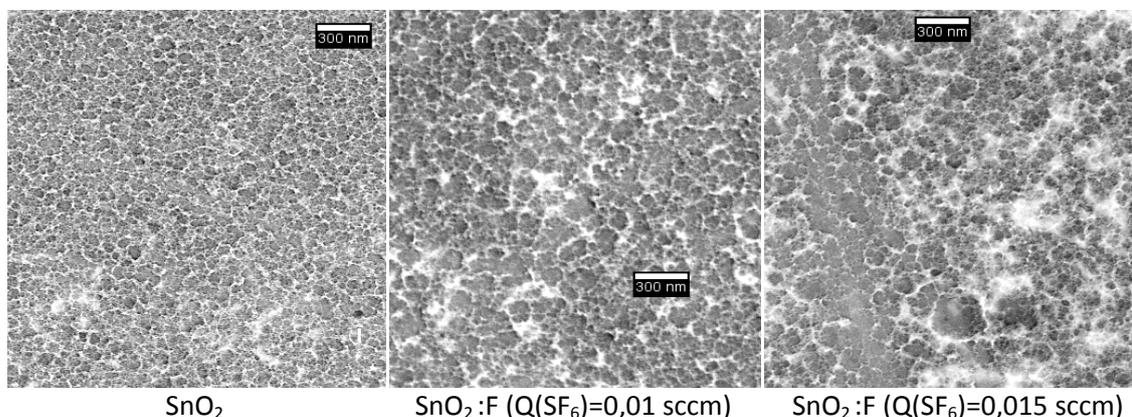


Figure 3-12: Image MEB des films d'oxydes d'étain dopés et non dopés, grossissement x50K

Les images ci-dessus montrent les films d'oxydes d'étain dopé et non dopé analysés par MEB-FEG, après un traitement par le logiciel ImageJ [Ras09], permettant de mieux visualiser les grains. Le vide au niveau des joints de grains apparaît en blanc. La taille moyenne des grains du film d'oxyde d'étain non dopé est comprise entre 60 et 80 nm, tandis que pour les films dopés, elle atteint 140 nm. Les tâches blanches apparaissant sur les images MEB des films d'oxydes d'étain dopé ne doivent pas être interprétées comme une augmentation de la fraction de vide mais résultent de salissures dues à une étape de lavage/séchage par de l'éthanol probablement souillé, avant l'observation au microscope électronique.

2.2.3 ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES ÉCHANTILLONS DOPÉS PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE ---

2.2.3.1. ANALYSE GLOBALE DES SPECTRES DE TRANSMISSION OPTIQUE ---

Les analyses par spectrophotométrie de la transmission optique entre 200 et 2000 nm des films déposés montrent que l'introduction de SF₆ dans le mélange plasmagène ne modifie que peu la transparence des films à la lumière visible. Leur transmission totale entre 400 et 800 nm varie entre 86 % et 82 % lorsque qu'on passe d'un film non dopé à un film dopé. Cette diminution de la transmission est également rapportée dans la littérature, dans des proportions similaires [Mar05]. Le nombre d'oscillations que présente la transmission dans le domaine visible renseigne sur l'épaisseur des films : plus le film est épais, plus il y a d'oscillations. On remarque ainsi une augmentation de l'épaisseur avec l'augmentation de la proportion de gaz fluorés dans le mélange plasmagène introduit dans la décharge. La méthode des enveloppes donne une épaisseur de 480 nm pour le film non dopé, et de 605 et 620 nm lorsqu'on introduit 0,015 et 0,01 sccm de SF₆ dans la décharge, respectivement et pour des conditions de pression, temps de dépôt et puissance identiques. F. Donsanti avait observé le phénomène inverse lors de ces essais de dopage, mais les quantités de fluor utilisé étaient beaucoup plus importantes, et favorisaient une gravure de la couche pendant le traitement.

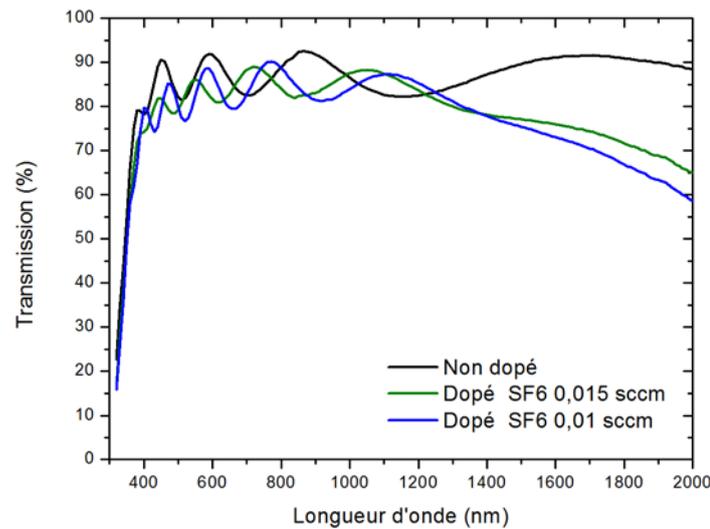


Figure 3-13: Courbes de transmission de films de SnO₂ déposés par plasma continu, sans dopage et avec dopage pour deux débits de SF₆ différents (0,01 sccm et 0,015 sccm)

La chute de transmission observée dans l'infrarouge est révélatrice du dopage de la couche d'oxyde d'étain, intentionnel ou non. Ainsi, le film non dopé ne présente pas de diminution de la transmission, à l'inverse des deux films dopés. Cette tendance peut s'expliquer par une augmentation de la concentration des porteurs de charges. En effet, les électrons libres d'un semiconducteur, ou d'un métal, oscillent autour d'une position d'équilibre à la fréquence de résonance (fréquence plasma, ω_p). Dans le cas de SnO₂, cette fréquence se situe dans le proche infrarouge. Lorsqu'on se déplace vers les fréquences inférieures à cette fréquence plasma, c'est-à-dire lorsqu'on s'éloigne davantage vers l'infrarouge, la partie imaginaire de l'indice de réfraction, k , de l'oxyde d'étain augmente avec la longueur d'onde. Cette augmentation de k entraîne une augmentation de la réflexion, et donc une chute de la transmission aux grandes longueurs d'onde. Nous ne calculerons pas la fréquence plasma dans ce travail (voir la thèse de J. Pulpytel [Pul05]), mais l'équation 3-4 montre bien que celle-ci dépend de la concentration des électrons libres [Woo72].

$$\omega_p = \left(\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 \epsilon_\infty m^*} \right)^{1/2} \quad \text{Équation 3-4}$$

où ϵ_0 , est la permittivité du vide, ϵ_∞ , la constante diélectrique du matériau à une longueur d'onde infinie, et m^* , est la masse effective de l'électron ($0,2 m_e < m^* < 0,58 m_e$ pour l'oxyde d'étain [San93] [MaH96]).

Ainsi, plus la densité de porteurs augmente, plus la fréquence plasma augmente, et la chute de transmission va se décaler vers les longueurs d'ondes plus faibles, c'est à dire le domaine visible. C'est bien ce qui est observé dans le cas des films d'oxydes d'étain dopé (figure 3-13). Il est donc important de ne pas trop augmenter la densité électronique si l'on

veut conserver une bonne transparence dans le visible. Pour améliorer la conductivité des couches déposées, il est préférable de travailler sur l'augmentation de la mobilité des porteurs.

Les valeurs de n et k ont été déterminées à partir de la méthode des enveloppes. Pour les trois films étudiés ici, k est compris entre 0,003 et 0,012 dans la gamme du visible, ce qui permet de confirmer la validité de cette méthode pour nos films de SnO_2 , puisque k doit être inférieur à 0,1 d'après Manificier [Man77]. L'indice de réfraction réel n calculé pour tous les films à 500 nm, est reporté dans le tableau 3-4, et correspond bien à ce qui est reporté dans la littérature pour des films d'oxyde d'étain ($1,8 < n < 2$).

2.2.3.2. MODÉLISATION PAR LES LOI D'URBACH ET TAUC

Les spectres d'absorption des films d'oxydes d'étain dopés et non dopés peuvent être divisés en trois zones d'étude:

- Zone 1 : $E < 1\text{eV}$, absorption intrinsèque caractéristique du dopage.
- Zone 2 : $E < E_g$, caractéristique du désordre, et potentiellement de la cristallinité du matériau. Le coefficient d'absorption suit la loi d'Urbach.
- Zone 3 : $E > E_g$, caractéristique du mode de transition optique (direct ou indirect). α suit la loi de Tauc. (cf. chapitre 2§4.2.1.2)

La figure 3-14 montre l'évolution du coefficient d'absorption dans la zone 3 de forte absorption, ainsi que le résultat du lissage par la loi de Tauc, dans le cas d'une transition permise indirecte et directe. Dans le cas du film le plus dopé, le coefficient de corrélation obtenu avec la loi de Tauc pour un gap direct est supérieur à celui obtenu pour un gap indirect. La tendance inverse est observée pour les autres films.

Les valeurs de gap obtenues en calculant le rapport de l'ordonnée à l'origine sur la pente des courbes de tendances linéaires sont reportées dans le tableau 3-4. Le gap direct n'est pas augmenté par le dopage, ce qui est cohérent avec les faibles quantités de fluor introduites. En revanche, le gap indirect augmente avec le dopage. Ces valeurs sont cohérentes avec ce qui est rapporté dans la littérature [Sha99a].

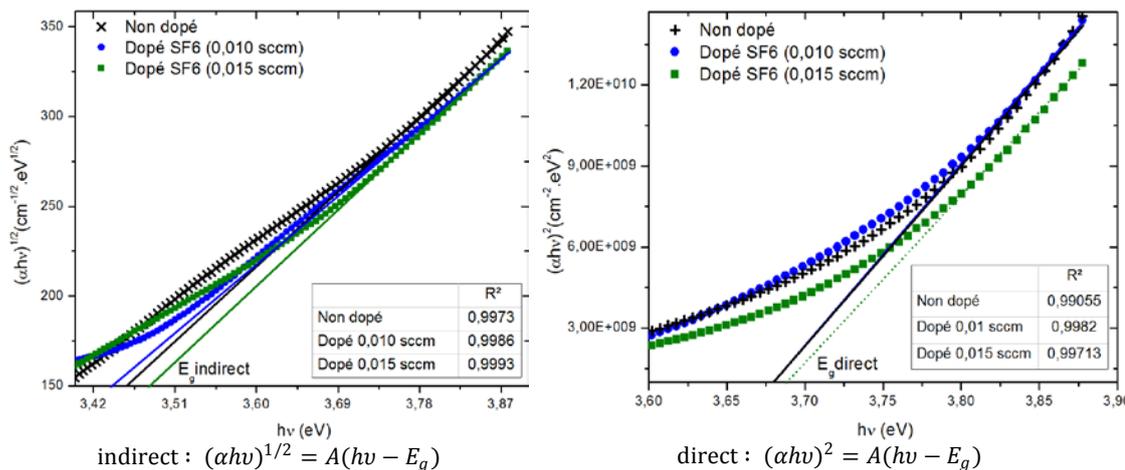


Figure 3-14: Variation de $(\alpha h\nu)$ en fonction de l'énergie du faisceau lumineux, dans la zone de forte absorption, pour les films de SnO₂ et SnO₂:F. Lissage par la loi de Tauc.

La variation du coefficient d'absorption dans la zone d'énergie proche de la bande interdite d'un semiconducteur peut être modélisée selon la loi d'Urbach. Elle permet d'avoir accès à un certain nombre de paramètres définissant sa structure électronique. La figure 3-15 représente les coefficients d'absorption expérimentaux du film d'oxyde d'étain non dopé, lissés par la courbe d'Urbach définie comme suit:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_g}{E_u}\right) \tag{Equation 3-5}$$

Les valeurs de α_0 , et E_u sont résumées dans le tableau 3-4. E_u est liée à l'énergie du mode principal de phonon en interaction, appelée énergie d'Urbach, et α_0 est une constante dépendant de la température et du matériau.

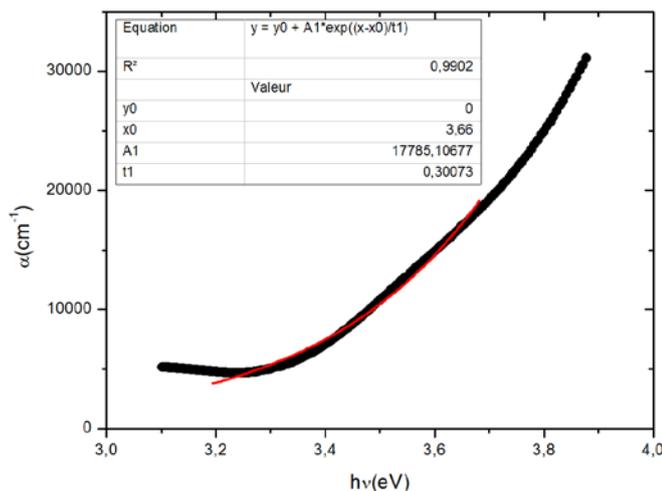


Figure 3-15: Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du rayonnement incident, pour un film de SnO₂ déposé en continu. La courbe rouge en trait plein correspond à une corrélation exponentielle de type $y=y_0 + \alpha_0 \exp(x-x_0/t_1)$, dont les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau en insert.

La loi d'Urbach pour un film d'oxyde d'étain non dopé a ainsi été déterminée à partir des données expérimentales comme étant :

$$\alpha(h\nu) = 1,78 \cdot 10^4 \exp\left(\frac{h\nu - 3,66}{0,301}\right)$$

L'énergie du gap direct calculée précédemment a été introduite dans l'équation de la courbe d'extrapolation. L'énergie d'Urbach est de 301 meV. Melsheimer et al. avaient étudié la variation du coefficient d'absorption pour des films d'oxyde d'étain amorphe, amorphe avec une proportion de SnO₂ polycristallin, et polycristallin [Mel85]. La validité de la loi d'Urbach a été démontrée pour des films amorphes, pour des énergies voisines du gap. La figure 3-15 montre une bonne corrélation pour des énergies inférieures au gap.

L'étude de Melsheimer montrait que plus le film était cristallisé et plus l'énergie d'Urbach diminuait, confirmant l'hypothèse selon laquelle cette énergie exprime le désordre du matériau. Pour des films complètement amorphes, E_u était égal à 530 meV, tandis que pour des films partiellement cristallisés, cette énergie diminuait jusqu'à 350 meV.

La même corrélation a été effectuée pour les films dopés, et les résultats sont exposés dans le tableau suivant.

Tableau 3-4 : Énergies d'Urbach, énergies des gaps directs et indirects et indice de réfraction obtenus à partir des mesures de transmission optique, pour des films d'oxyde d'étain dopé ou non dopé

Échantillon	Débit de SF ₆ introduit (sccm)	Épaisseur (nm)	Indice de réfraction n (λ=500nm)	E _g (eV) indirect	E _g (eV) direct	α ₀ (cm ⁻¹)	Énergie d'Urbach E _u (meV)
SnO ₂	0	480	1,86	3,07	3,66	1,78.10 ⁴	301
SnO ₂ :F	0,01 (0,06%)	620	1,90	3,13	3,67	1,63.10 ⁴	360
SnO ₂ :F	0,015 (0,09 %)	610	1,92	3,15	3,67	1,65.10 ⁴	415

Dans le cas de films d'oxyde d'étain dopés au fluor, l'énergie d'Urbach augmente avec l'augmentation du débit de SF₆ introduit dans la décharge, tandis que le paramètre α₀ semble rester constant, autour de 1,7.10⁴ cm⁻¹. Il est intéressant de noter que les mêmes tendances sont observées pour les films obtenus dans cette étude, et dans l'étude de Melsheimer. Les faibles valeurs de E_u obtenues semblent indiquer

- une cristallisation partielle des films d'oxyde d'étain,
- une augmentation du désordre suite à l'introduction de fluor.

Ainsi, l'amélioration de la mobilité μ constatée dans le tableau 3-3, ne s'explique pas par une cristallisation due au fluor, mais par une diffusion moins importante des porteurs libres, par rapport aux lacunes en oxygène.

2.2.4 CONCLUSIONS SUR L'ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE L'AJOUT DE SF₆ DANS LA DÉCHARGE

L'incorporation de 0,06 % de SF₆ dans le mélange plasmagène a permis l'amélioration de la conductivité des films d'oxyde d'étain déposés sur verre d'un facteur trois, grâce à une amélioration de la mobilité. Néanmoins, les valeurs obtenues sont inférieures à celles constatées pour un pourcentage de 0,6 %. Il semble que dans cette configuration, à température quasi-ambiante, et pour ces paramètres de dépôt, la résistivité minimale possible obtenue par un dopage au fluor soit de $3,2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Le tableau suivant compare les figures de mérite des films d'oxydes d'étain dopé fluor obtenues au cours de cette étude et des précédentes. Il semble qu'un optimum soit atteint en incorporant 0,6 % de SF₆ au mélange gazeux, pour ce procédé de dépôt.

Tableau 3-5 : Comparaison des figures de mérite de films d'oxyde d'étain dopé fluor

Échantillon	Débit de SF ₆ introduit (%)	$\Phi (\Omega^{-1}) = (\rho\alpha)^{-1}$
SnO ₂ :F, ce travail	0,06	$2 \cdot 10^{-2}$
SnO ₂ :F, Pulpytel	0,6	$7 \cdot 10^{-2}$
SnO ₂ :F, Donsanti	0,05	$6 \cdot 10^{-3}$

Il est à noter qu'entre ces études, le réacteur a subi des modifications (changement d'électrode, de géométrie, de système d'introduction du précurseur, composition du mélange). Néanmoins, il apparaît que dans les conditions actuelles de dépôt, le maximum de conductivité soit atteint avec une introduction de 0,6 % de SF₆ dans le mélange plasmagène.

La modélisation du coefficient d'absorption par la loi d'Urbach semble être une méthode intéressante pour l'étude des modifications de structures de l'oxyde d'étain. En effet, alors que l'énergie du gap direct n'est pas modifiée par le dopage, l'énergie d'Urbach augmente, révélant une augmentation du désordre.

L'étude des variations de la tension d'autopolarisation confirme le lien entre la croissance des poudres dans la phase plasma, et la morphologie des films (tableau 3-6). La cinétique de formation des poudres est globalement ralentie par l'introduction de fluor dans la décharge, ce qui pourrait s'expliquer par une diminution de la densité électronique causée par l'électronégativité du fluor. Les poudres pourraient donc séjourner plus longtemps dans la

décharge avant d'être expulsées. Les poudres ainsi créées sont ainsi plus nombreuses, et de diamètre plus grand.

Tableau 3-6: Récapitulatif des effets de la proportion de SF₆ introduit dans la décharge

	Proportion de SF ₆ dans la décharge (%)	0	0,06	0,09	Évolution	Interprétation
Propriétés du film	Épaisseur du film (nm)	480	620	610	↗	Densité de puissance diminue
	Quantité de poudres				↗	Les poudres restent piégées plus longtemps dans la décharge
	Granulométrie du film				↗	
	E _v (meV)	301	360	415	↗	Désordre augmente
Propriétés du plasma	Période des oscillations (s)	12	20	32	↗	Cinétique de formation des poudres ralentie
	Durée de la phase montante (± 1 s)	5	8	11	↗	Croissance des poudres ralentie
	Durée de la phase descendante (± 1 s)	7	12	21	↗	Formation du void ralentie
	R _t	0,42	0,4	0,35	↘	Vitesse de nucléation augmente ?

3. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES DU PROCÉDÉ SUR L'ÉVOLUTION DE LA TENSION D'AUTOPOLARISATION

Afin de comprendre l'origine de l'évolution de la V_{DC} et en particulier des différentes phases détaillées au chapitre 2, nous avons fait varier certains paramètres opératoires comme la pression, le débit de précurseur, ou encore la température de paroi du réacteur. En corrélant ces résultats avec les études faites lors des thèses précédentes, et dans la littérature pour d'autres systèmes de dépôt de couches minces par PECVD, nous allons ainsi pouvoir avancer dans la compréhension des dynamiques de croissances des poudres dans un système Ar/O₂/TME.

Le modèle de croissance des poudres couramment accepté dans la littérature comprend 4 étapes. La première correspond à la nucléation et l'accumulation des nanoparticules (d_p < 5 nm), et dure quelques centaines de millisecondes, pendant lesquelles la tension d'autopolarisation n'est pas modifiée. Un plateau caractérise généralement cette phase. Vient

ensuite une phase de coalescence des particules, pendant quelques secondes, entraînant une augmentation de la V_{DC} . Enfin, la croissance des poudres se poursuit par dépôt radicalaire, pendant quelques dizaines de secondes jusqu'à ce que les poudres atteignent un diamètre critique d'une centaine de nanomètres. La quatrième étape constitue la formation du *void* lors de l'expulsion des poudres du cœur du plasma, et amorce la formation de génération successive. La tension d'autopolarisation diminue alors fortement puis oscille régulièrement indiquant la formation des générations successives [Bou94].

En ce basant sur ce modèle, nous tenterons donc d'une part de vérifier sa validité dans un plasma ayant la particularité de contenir majoritairement de l'oxygène, et d'autre part d'établir le rôle des différents paramètres du procédé sur les phases de croissance des poudres identifiées.

3.1. VARIATION DES DÉBITS DE GAZ

La V_{DC} a été enregistrée en faisant varier les débits des différents gaz plasmagènes. Les conditions standards de dépôts sont rappelées dans le tableau 3-7.

Tableau 3-7 : Conditions standards de dépôt de SnO_2 par PECVD

Paramètres	Conditions usuelles
Pression	15 Pa
Puissance du générateur RF alimentant l'électrode douche, Pd	20 W
Puissance du générateur alimentant l'électrode porte-substrat, P_{ps}	20 W
Débits de gaz :	
Argon	3 sccm ¹⁶
Oxygène	13 sccm
Tétraméthylétain, TME	0,15 sccm
Hexafluorure de soufre, SF_6	0,02 sccm
Temps de traitement :	
Prétraitement	5 min
Dépôt	15 min

¹⁶ sccm : standard cubic centimeter per minute. 1 cm³/min à 0°C et à la pression atmosphérique. Soit 133 cm³/s à 15 Pa et 25°C.

3.1.1 VARIATION DU DÉBIT D'OXYGÈNE

Nous allons tout d'abord étudier l'effet de l'oxygène sur l'évolution de la tension d'autopolarisation. En effet, l'introduction d'oxygène dans notre procédé de dépôt par PECVD constitue une différence majeure avec les décharges réactives et poudreuses rapportées dans la littérature. Comme nous l'avons déjà mentionné, les plasmas les plus souvent étudiés sont générés à partir d'un mélange d'hydrocarbures (C_2H_2 , CH_4) ou de SiH_4 et d'un gaz inerte (Ar, N_2 , He ou encore H_2).

La sonde utilisée pour les mesures présentées dans ce paragraphe diffère de celle précédemment utilisée. Le signal apparaît donc moins bruité, et la valeur de la tension d'autopolarisation est atténuée d'un facteur 5 par rapport aux amplitudes précédemment mesurées. Rappelons que ces valeurs étaient déjà atténuées d'un facteur 2 par rapport à la valeur calculée à partir des données de l'oscilloscope recueillies avec une sonde de tension, sans filtre.

3.1.1.1. COMPARAISON ENTRE UN PLASMA AVEC ET SANS OXYGÈNE

Dans un premier temps, nous avons comparé les enregistrements de la V_{DC} de l'électrode douche, lors d'un plasma d' Ar/TME , et $Ar/O_2/TME$. Les conditions utilisées tant en termes de débit, de pression que de puissance sont toujours les conditions standards définies au chapitre 2§2.1.5.

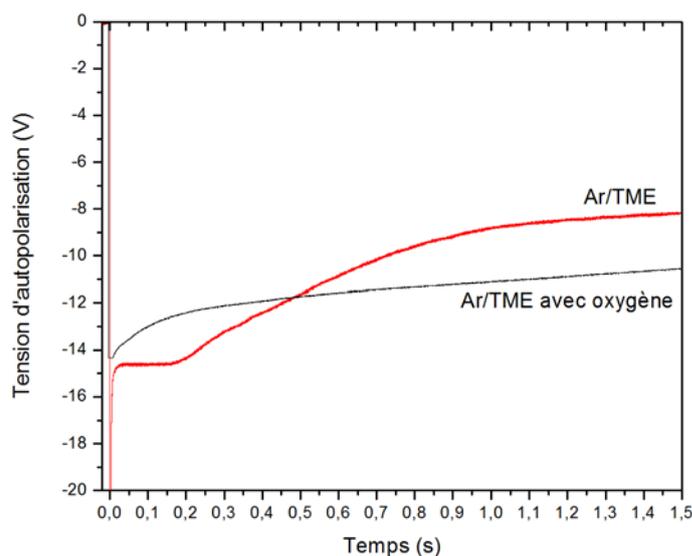


Figure 3-16: Évolution de la V_{DC} de l'électrode douche pendant 1,5 s après l'allumage de la décharge, dans un mélange Ar/TME et $Ar/O_2/TME$

La tension d'autopolarisation enregistrée dans un plasma d'Ar/TME présente un plateau d'une durée de 180 ms après l'allumage du plasma. Ce plateau n'a jamais été observé dans notre décharge en présence d'oxygène. En revanche, les études conduites dans des plasmas de silane par les équipes de Boufendi, et Cabarrocas, qui utilisent la technique de suivi électrique de la formation des poudres, ont permis d'observer ce plateau qui est dû à la nucléation et à l'accumulation de nanocristallites de diamètres trop faibles pour pouvoir attacher des électrons. Le plasma n'est donc que peu perturbé électriquement. Lorsque les nanocristaux atteignent une densité critique, la phase d'agglomération s'amorce, et la V_{DC} augmente (V_{DC} diminue en valeur absolue) en raison du piégeage des électrons libres par les agglomérats. La durée de la phase de nucléation mesurée notamment par le suivi de l'amplitude de la 3^{ème} harmonique de courant, est de l'ordre de 100 ms, dans le cas des plasmas de silane [Cav08].

Le même type de comportement de la 7^{ème} harmonique de tension en fonction du temps a été rapporté par Hong et al. dans un plasma Ar/C₂H₂ (figure 3-17) [Hon03]. Après l'allumage du plasma, la V_{DC} reste relativement stable pendant 2 minutes. Le diamètre des poudres collectées à des temps d'allumage correspondant à des phases différentes de l'évolution de la 7^{ème} harmonique de tension a été mesuré. Le diamètre des poudres collectées augmente fortement lorsque celles-ci sont collectées pendant la phase de plateau, confirmant le mécanisme couramment admis dans les plasmas de silane. Une étude de l'équipe de Winter sur les plasmas Ar/C₂H₂ confirme les temps rapportés par Hong et al., par des mesures optiques, et électriques (3^{ème} harmonique de tension et de courant) [Sch04]. La durée du plateau, identifié comme étant la phase de nucléation des particules, est d'environ 1,7 minutes. Ce paramètre est donc fortement dépendant du mélange de précurseur (100 ms dans une décharge SiH₄/H₂, 180 ms dans une décharge Ar/O₂/TME)

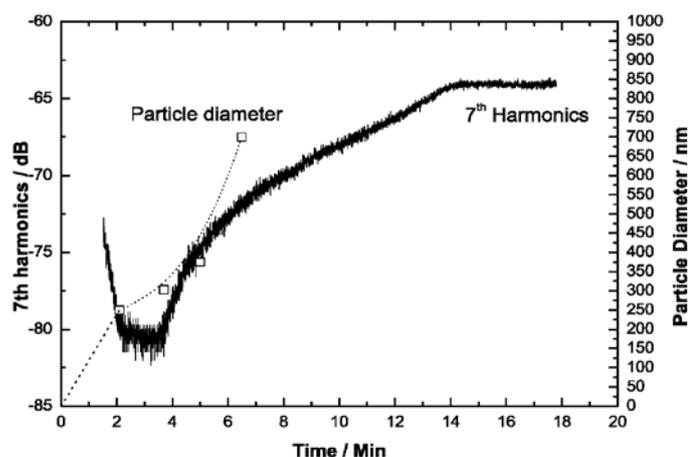


Figure 3-17: Évolution de la 7ème harmonique de tension et diamètre des particules en fonction du temps, d'après Hong et al.[Hon03]

Dans notre décharge d'Ar/TME, la durée de ce plateau est de l'ordre de 180 ms, indiquant une cinétique de la phase de nucléation/accumulation plus proche de celle des plasmas d'Ar/SiH₄ que des plasmas hydrocarbonés. Avec l'introduction d'oxygène dans la décharge, la cinétique des processus physico-chimiques est accélérée rendant la phase de nucléation/accumulation indifférenciable de la phase de croissance par agglomération des nanoparticules.

3.1.1.2. INFLUENCE DU DÉBIT D'OXYGÈNE SUR LA FORMATION DE LA PREMIÈRE GÉNÉRATION DE POUDRE DANS UNE DÉCHARGE O₂/TME

Nous avons ensuite généré un plasma sans ajouter d'argon dans le mélange plasmagène. La puissance fournie et la pression de travail ont été fixées selon les conditions standards. Le débit de TME a été fixé à 0,10 sccm, pour limiter la formation de poudre. Nous avons ensuite fait varier le débit d'oxygène introduit afin de visualiser clairement les oscillations de la V_{DC} dues à la formation des générations successives de poudres. La figure 3-18-a montre que pour un débit de 20 sccm d'oxygène, nous n'observons que la première oscillation. Ceci n'indique pas forcément qu'il n'y a pas d'autres générations, mais leur formation peut ne pas entraîner de perturbations suffisantes pour modifier la tension d'autopolarisation. Pour des débits d'oxygène de 13 et 15 sccm, les oscillations dues à la formation de générations successives sont bien visibles, et durent entre 5,2 et 7,2 s, respectivement pour 15 et 13 sccm d'O₂. Lorsque le débit d'oxygène est encore diminué, ces oscillations ne sont de nouveau plus visibles.

La figure 3-18-b montre que la valeur moyenne de la V_{DC} , prise lorsque les oscillations deviennent régulières, n'évolue pas linéairement avec l'augmentation du débit d'O₂ introduit dans la décharge. La valeur maximale ($|V_{DC}|$ minimum) est atteinte pour un débit de 13 sccm.

En ce qui concerne le facteur R_t défini précédemment, indiquant la position relative du maximum d'une oscillation, nous pouvons remarquer qu'en l'absence d'argon, il devient supérieur à 0,5. Ainsi, il est égal à 0,6 pour des débits d'oxygène de 13 et 15 sccm, ce qui indiquerait un ralentissement de la vitesse de nucléation en l'absence d'argon. Sans argon, la phase de croissance des poudres devient plus lente que leur expulsion lors de la formation du *void*. Ceci peut s'expliquer par le rôle d'intermédiaire que les espèces ioniques et métastables de l'argon pourraient jouer entre les électrons et les espèces issues de la dissociation du tétraméthylétain.

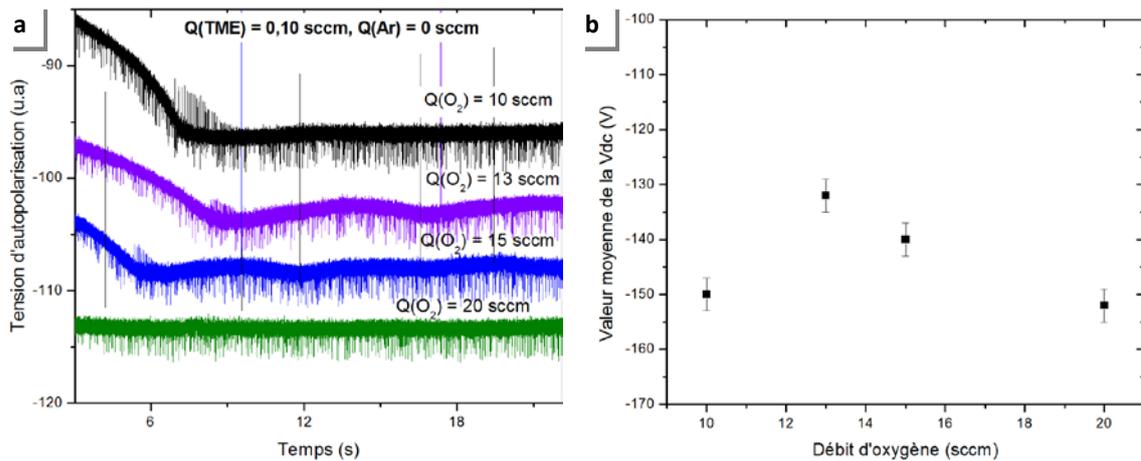


Figure 3-18: a) Évolution de la V_{DC} dans un plasma O_2/TME , en faisant varier le débit d'oxygène (courbes décalées verticalement) et b) Évolution de la valeur moyenne de la V_{DC} en fonction du débit d'oxygène

La figure 3-19-a montre les 10 premières secondes d'enregistrement de la tension d'autopolarisation, pour des débits d'oxygène variant de 10 à 20 sccm. Moins il y a d'oxygène dans la décharge, et plus la formation de poudre entraîne la diminution de la quantité d'électrons libres dans le plasma. Ceci peut-être une indication d'une diminution de la quantité de poudre formée lorsqu'on augmente le débit d'oxygène, ou à quantité de poudre égale, des poudres de diamètre plus faible.

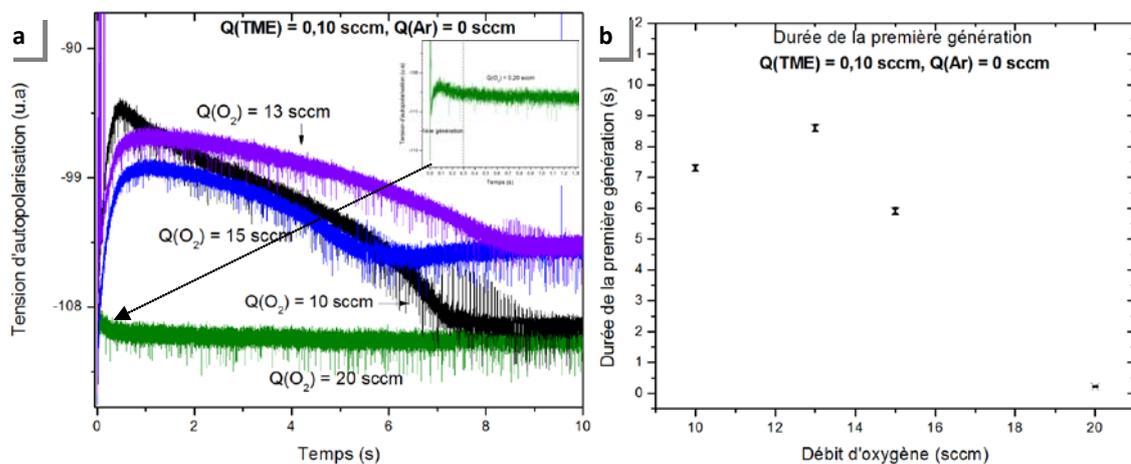


Figure 3-19 : a) Évolution de la V_{DC} dans un plasma $Ar/TME/O_2$, à débit d'oxygène variable. En encart, zoom sur la formation première génération de poudres à $Q(O_2) = 0,20$ sccm et b) Durée de la première génération en fonction du débit d'oxygène

La figure 3-19-b montre une variation non linéaire de la durée de cette première oscillation, lorsque le débit d'oxygène augmente. Tandis qu'à fort débit d'oxygène (20 sccm), cette phase ne dure que 300 ms, pour un débit de 13 sccm, la formation de la première génération de poudre est ralentie jusqu'à 8,5 s. La première génération de poudre semble

donc atteindre une durée maximale pour un débit de 13 sccm d'oxygène introduit dans le mélange plasmagène.

3.1.1.3. CONCLUSION SUR LE RÔLE DE L'OXYGÈNE DANS LA FORMATION DES POUDRES

Nous voyons donc que des poudres peuvent se former également en l'absence d'argon, bien que des analyses supplémentaires soient nécessaires pour récolter des particules dans ces conditions et confirmer ainsi leur formation. Il semblerait que dans un plasma O_2/TME , la phase de croissance des poudres soit ralentie. De plus, la variation du débit d'oxygène a montré qu'il existait un optimum de cinétique de formation des poudres, obtenu pour un débit de 13 sccm. Cet optimum pourrait s'expliquer par un équilibre entre les mécanismes de dépôt/ablation obtenu pour un certain débit d' O_2 introduit dans la décharge.

Tableau 3-8: Récapitulatif des effets du débit d' O_2 introduit dans une décharge O_2/TME

	Débit d' O_2 introduit (sccm)	10	13	15	20	Évolution/Remarque	Interprétation
Propriétés du plasma	Durée 1 ^{er} oscillation (s)	7,5	8,5	6	0,3	↗ ^{13 sccm} ↘	Formation de la première génération de poudre plus lente à 13 sccm
	V_{DC} moyen (V)	-150	-132	-140	-152	↗ ^{13 sccm} ↘	Minimum de n_e pour 13 sccm ?
	R_t		0,6	0,6		>0,5	Croissance des poudres plus lente que leur expulsion de la décharge

Le récapitulatif, donné dans le tableau 3-8, des variations des paramètres étudiés sur l'évolution de la V_{DC} permet de confirmer la présence d'un optimum de débit d' O_2 à 13 sccm, qui semble être corrélé à une baisse de la densité d'électrons libres dans la décharge. Le rôle des ions négatifs tels qu' O_2^- doit également être pris en compte dans l'étude de la croissance de poudre de SnO_x . P. Bryant et al. ont montré par des mesures de sondes de Langmuir dans une décharge radiofréquence d' O_2 , que la densité d'ions négatifs atteignait un maximum pour une pression donnée d' O_2 . L'explication quant à la présence d'une valeur optimale de débit d' O_2 pourrait donc impliquer la densité ionique. Plus il y a d'ions négatifs dans la décharge, et

plus la densité électronique diminue et T_e augmente. Nous pouvons donc suggérer que la charge des particules diminue et que les forces de répulsions coulombiennes sont minorées. Ceci expliquerait l'apparition plus tardive de la formation *void*.

3.1.2 VARIATION DU DÉBIT D'ARGON

3.1.2.1. EFFET DE L'ARGON SUR LA CINÉTIQUE DE CROISSANCE DE LA PREMIÈRE GÉNÉRATION DE POUDRE

Nous avons ensuite fixé les débits d'oxygène et de TME, respectivement à 13 et 0,10 sccm, conditions pour lesquelles les oscillations de la V_{DC} étaient les plus nettes, et fait varier le débit d'argon introduit. Les autres paramètres du procédé sont toujours réglés selon les conditions standards de dépôt (rappelées tableau 3-7).

La figure 3-20-a montre les dix premières secondes de l'enregistrement de la V_{DC} pour un débit d'argon nul, 1,5 sccm, et 6 sccm. Plus le débit d'argon est important et plus la durée de la première oscillation est courte. La formation de la première génération de poudres est donc accélérée par l'introduction d'argon. Ceci est confirmé par l'observation de la première seconde après l'allumage du plasma (figure 3-20-b). Les courbes ont été cette fois décalées verticalement pour améliorer la lisibilité. Plus le débit d'argon introduit augmente, et plus le temps t_1 , caractérisant la fin de la phase de diminution de $|V_{DC}|$, diminue. La phase de croissance des poudres est donc accélérée. Concernant la formation du void, l'effet de l'argon est le même. La cinétique de formation des poudres est donc accélérée dans son ensemble par l'argon.

En revanche, la formation des générations successives de poudres n'apparaît pas clairement sur les courbes de V_{DC} en présence d'argon. Globalement l'amplitude de variation de la V_{DC} diminue lorsqu'on augmente la quantité d'argon dans la décharge. Ceci indiquerait a priori une augmentation de la densité électronique lorsque de débit d'argon augmente. L'augmentation de la durée de la phase d'expulsion des poudres pourraient être liée à une modification de l'équilibre des forces agissant sur les poudres. Plus la phase d'expulsion est lente, et plus les poudres sont maintenues dans la décharge. Nous pouvons faire l'hypothèse que la charge des poudres change selon le débit d'argon introduit dans la décharge.

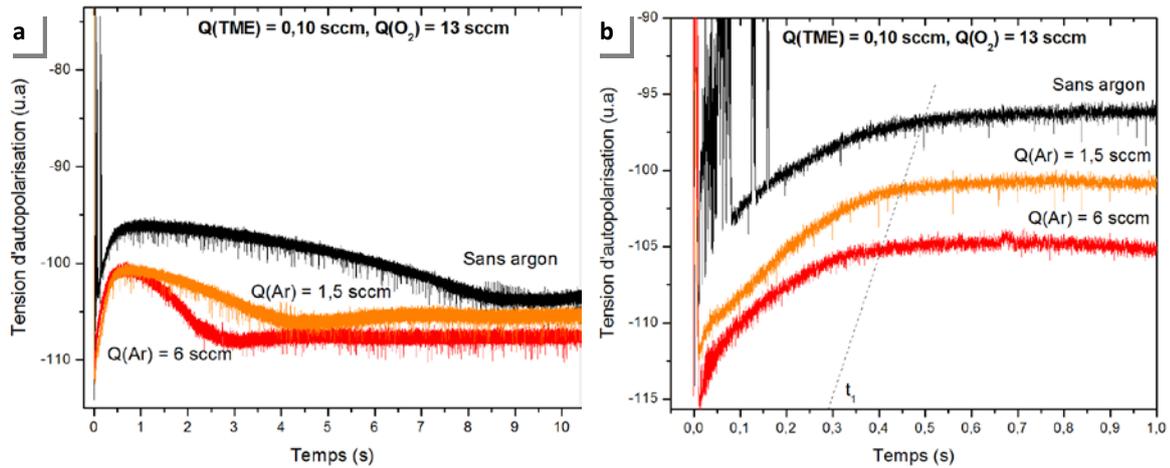
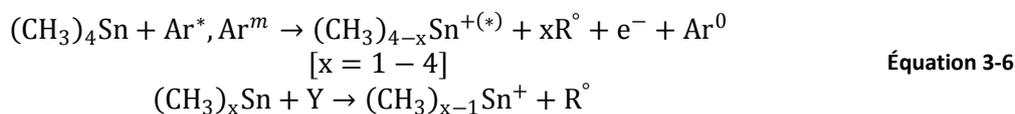


Figure 3-20: a) Évolution de la tension d'autopolarisation dans un plasma O_2/TME avec et sans argon, entre 0 et 10 s, et b) pendant la première seconde après l'allumage du plasma (courbes décalées verticalement).

3.1.2.2. CONCLUSION SUR LE RÔLE DE L'ARGON DANS LA FORMATION DES POUDRES

L'augmentation du débit d'argon introduit dans la décharge accélère la cinétique de formation des poudres. La première phase d'augmentation de la V_{DC} est également accélérée. Les ions et métastables de l'argon pourraient jouer un rôle d'intermédiaires énergétiques entre les électrons et les espèces issues de la dissociation du précurseur. Ainsi la croissance de poudre serait favorisée par la présence d'argon. Le tableau 3-9 montre aussi le rôle de l'argon sur la densité électronique. La formation d'ions positifs Ar^+ entraîne une augmentation de la densité électronique du plasma afin de conserver la neutralité électrique. Les métastables d'argon, $Ar(^3P_0)$ et $Ar(^3P_2)$, participent également activement à la fragmentation du précurseur $Sn(CH_3)_4$ et à la formation d'ions et molécules stanniques excités selon la réaction suivante [New05] :



Où l'exposant m indique une espèce métastable, l'exposant $*$, d'autres états excités et Y remplace un atome, une molécule, ou un électron du plasma.

Tableau 3-9: Récapitulatif des effets du débit d'Ar introduit dans une décharge Ar/O₂/TME

	Débit d'Ar introduit (sccm)	0	1,5	6	Évolution/ Remarque	Interprétation
Propriétés du plasma	Durée 1 ^{er} oscillation (±0,1 s)	8,8	4,5	3	↘	Accélération de la formation des poudres en présence d'Ar
	V _{DC} moyen (V)	-132	-142	-147	↘	n _e augmente avec Q(Ar)

3.1.3 VARIATION DU DÉBIT DE TÉTRAMÉTHYLÉTAIN

Les courbes de V_{DC} de l'électrode douche ont été enregistrées pendant des traitements par plasmas correspondants aux conditions standards, en introduisant un débit de TME variant entre 0,10 et 0,30 sccm. En regardant l'évolution de la V_{DC} au temps longs, pour deux débits différents de TME, 0,15 et 0,30 sccm, on constate une diminution de la période des oscillations lors de l'augmentation de la quantité de précurseur dans la décharge. Comme nous l'avons déjà mentionné, les oscillations de la V_{DC} sont dues aux générations successives de poudres dans la décharge. Lorsque le débit de précurseur introduit dans la décharge double, la période des générations secondaires passe de (7,2 ± 0,1) s à (5,0 ± 0,1) s.

Le facteur R_f a également été calculé pour les deux débits. Il est de 0,48 pour le débit standard, et de 0,44 lorsque le débit de TME double. Cela pourrait confirmer bien ce qui a été précédemment établi sur la signification de ce rapport. Lorsque la quantité de tétraméthylétain augmente en proportion dans la décharge, la vitesse de nucléation augmente, donc davantage de clusters se forment, et la quantité de poudre augmente.

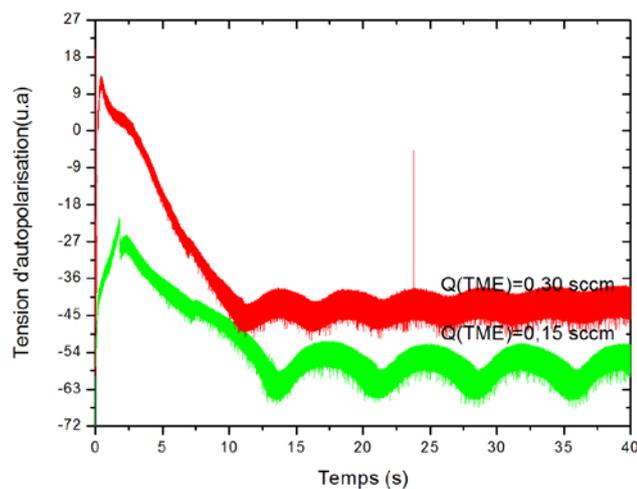


Figure 3-21: Évolution de la V_{DC} dans un plasma Ar/O₂/TME pour le débit standard de TME (0,15 sccm), et pour un débit double (0,30 sccm). Les courbes sont décalées verticalement.

Dans sa thèse, M. Cavarroc avait étudié l'évolution de la V_{DC} dans une décharge RF basse pression de N_2/CH_4 . A une puissance de 30 W, la période des oscillations observées était de l'ordre de la centaine de secondes, soit presque vingt fois plus longue que dans la décharge d' $Ar/O_2/TME$. La variation de la dilution du précurseur avait révélé d'une part que plus il y avait de méthane dans la décharge et plus la formation de poudre était ralentie, et d'autre part l'existence d'un pourcentage optimal de précurseur. Le comportement de la V_{DC} dans notre système semble très différent, puisqu'on constate une accélération de la formation de poudre avec l'augmentation de la quantité de précurseur dans la décharge.

On remarque également pour un débit de 0,30 sccm que les oscillations s'amortissent dans le temps. Johnson et al. ont également observé cet amortissement de la V_{DC} en fonction du débit de précurseur, dans des plasmas SiH_4/H_2 , $GeH_4/H_2/Ar$ et SiF_4/H_2 [Joh08]. Ils ont également pu les reproduire grâce au modèle qu'ils ont développé et ainsi pu établir que l'amortissement des oscillations avaient lieu lorsque la décharge ne parvenait pas à atteindre l'équilibre entre la création des particules et leur expulsion, c'est-à-dire que la nucléation des particules tendait à devenir continue.

3.1.3.1. ÉVOLUTION DES TEMPS CARACTÉRISTIQUES DE FORMATION DE LA PREMIÈRE GÉNÉRATION DE POUDRE

Afin de comparer les enregistrements de la V_{DC} en fonction du débit de précurseur, nous avons défini 5 zones distinctes (figure 3-22).

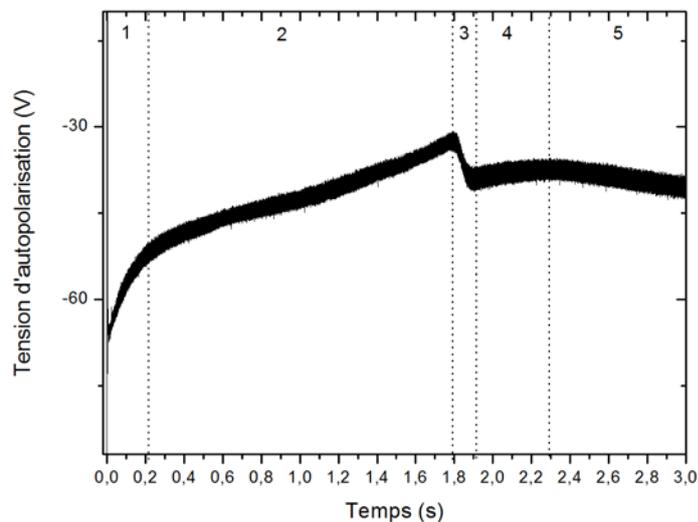


Figure 3-22: Définition des zones étudiées sur la courbe de V_{DC} . Ici la courbe correspond à une décharge dans les conditions opératoires habituelles ($Q(TME)=0,15$ sccm)

La figure 3-23, qui montre l'évolution de la V_{DC} sur les 3 premières secondes après l'allumage, pour cinq débits différents, permet de constater que la variation du débit de précurseur influe énormément sur les différentes phases de croissance de la première génération de poudres. Le tableau 3-10 résume les différents temps caractéristiques de la V_{DC} .

Tableau 3-10 : Récapitulatif des temps mesurés sur la courbes de V_{DC} pour un débit de TME variable

Débit de TME (sccm)	Durée de la première génération ($\pm 0,1$ s)	Période des générations successives ($\pm 0,1$ s)	Durée phase 1 ($\pm 0,01$ s)	Durée phase 2 ($\pm 0,01$ s)	Durée phase 3 ($\pm 0,01$ s)	Temps d'apparition du décrochement de V_{DC} ($\pm 0,01$ s)
0,1	4,2	3,29	0,43	-	-	-
0,15	13,6	7,2	0,25	1,79	0,06	2,04
0,2	-	-	0,2	1,33	0,04	1,53
0,25	-	-	0,04	0,16	0,02	0,2
0,3	11,2	5,0	0,04	0,12	0,08	0,16

Nous constatons sur la figure 3-23 que pour un débit de 0,10 sccm, seules deux zones sont visibles, et nous n'utiliserons que les caractéristiques de la première phase lors des comparaisons avec les autres débits. Pour chaque zone, nous avons défini des temps t_x , exprimant leur durée. Les résultats sont reportés sur la figure 3-24.

Les phases 4 et 5 ne feront pas l'objet d'une étude en raison des variations importantes de comportement pour les différents débits. La phase 5, de diminution de la tension d'autopolarisation, correspond à une augmentation de la densité électronique dans la décharge, et donc une diminution de la quantité de poudres. Cette phase constitue l'expulsion des poudres comme cela a été observé par Boufendi et al. dans une décharge d'Ar/SiH₄.

La phase 1 se caractérise par une durée de quelques centaines de millisecondes, et par une pente importante. Cette phase signifie donc que des modifications électriques rapides ont lieu dans la décharge. Nous pouvons dans un premier temps suggérer que cette phase correspond à une coalescence des nanoparticules, et donc à une croissance rapide de la taille des poudres. Leur charge étant fortement reliée à leur diamètre, la densité électronique diminue donc rapidement pendant cette phase.

Pendant la phase 2, la tension d'autopolarisation augmente toujours mais moins rapidement. La phase 2 pourrait être attribuée à une phase de croissance par dépôt radicalaire des clusters agglomérés pendant la première phase d'après le modèle de croissance rappelé au chapitre 1 paragraphe 4-2.

La V_{DC} chute ensuite brutalement de quelques volts pendant la phase 3 qui ne dure que quelques millisecondes. L'interprétation de cette phase est plus délicate. En effet, cette phase

n'apparaît pas toujours et dépend des conditions expérimentales. Nous pouvons supposer qu'elle correspond à une apparition brutale du *void*.

Les temps observés pour le plus faible débit de TME ne suivent pas l'évolution que nous constatons pour les débits supérieurs, soit une accélération globale de la cinétique lorsque la quantité de TME introduit dans la décharge augmente. Ceci pourrait s'expliquer par un mécanisme de formation des poudres différent à faible débit : nous ne distinguons par exemple pas les différentes phases de croissance pour ce débit.

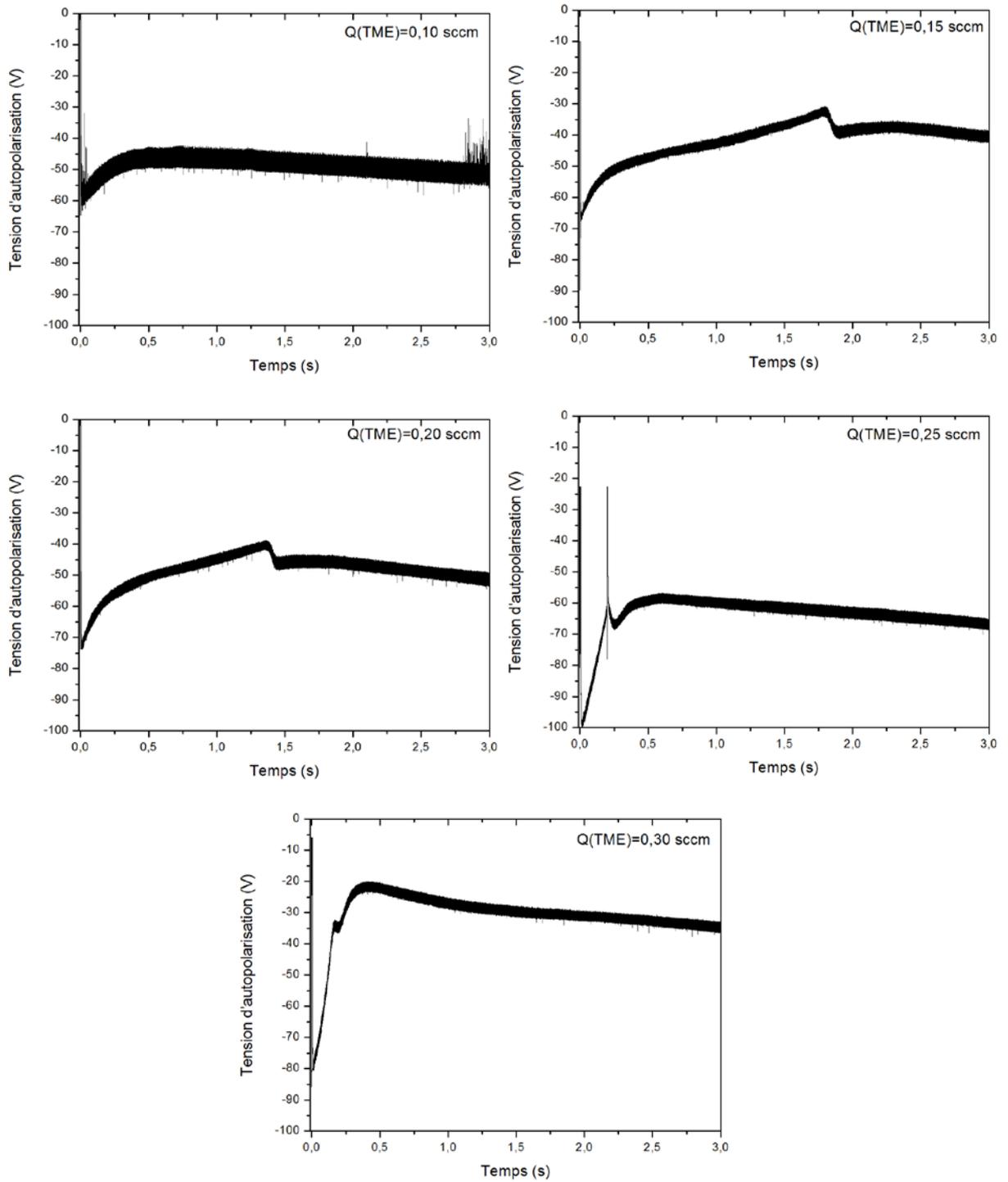


Figure 3-23: Évolution de la V_{DC} dans un plasma Ar/O₂/TME pour 5 débits de TME différents, pendant 3 s après l'allumage du plasma

Les graphiques suivants (figure 3-24) montrent une accélération de la cinétique globale de la première formation de poudre lorsque le débit de TME augmente. Les temps t_1 à t_3 diminuent tous avec l'augmentation du débit de précurseur. On note également une brusque accélération de la cinétique pour des débits de TME supérieurs à 0,25 sccm, sur les graphiques **a**, **b** et **d**. Seule la durée de la phase 3 semble diminuer linéairement. Le graphique **d** représente le temps d'arrivée de l'instabilité observée pour des débits supérieurs à 0,10 sccm. Plus le débit de TME est important, plus ce décrochage apparaît rapidement après l'allumage du plasma.

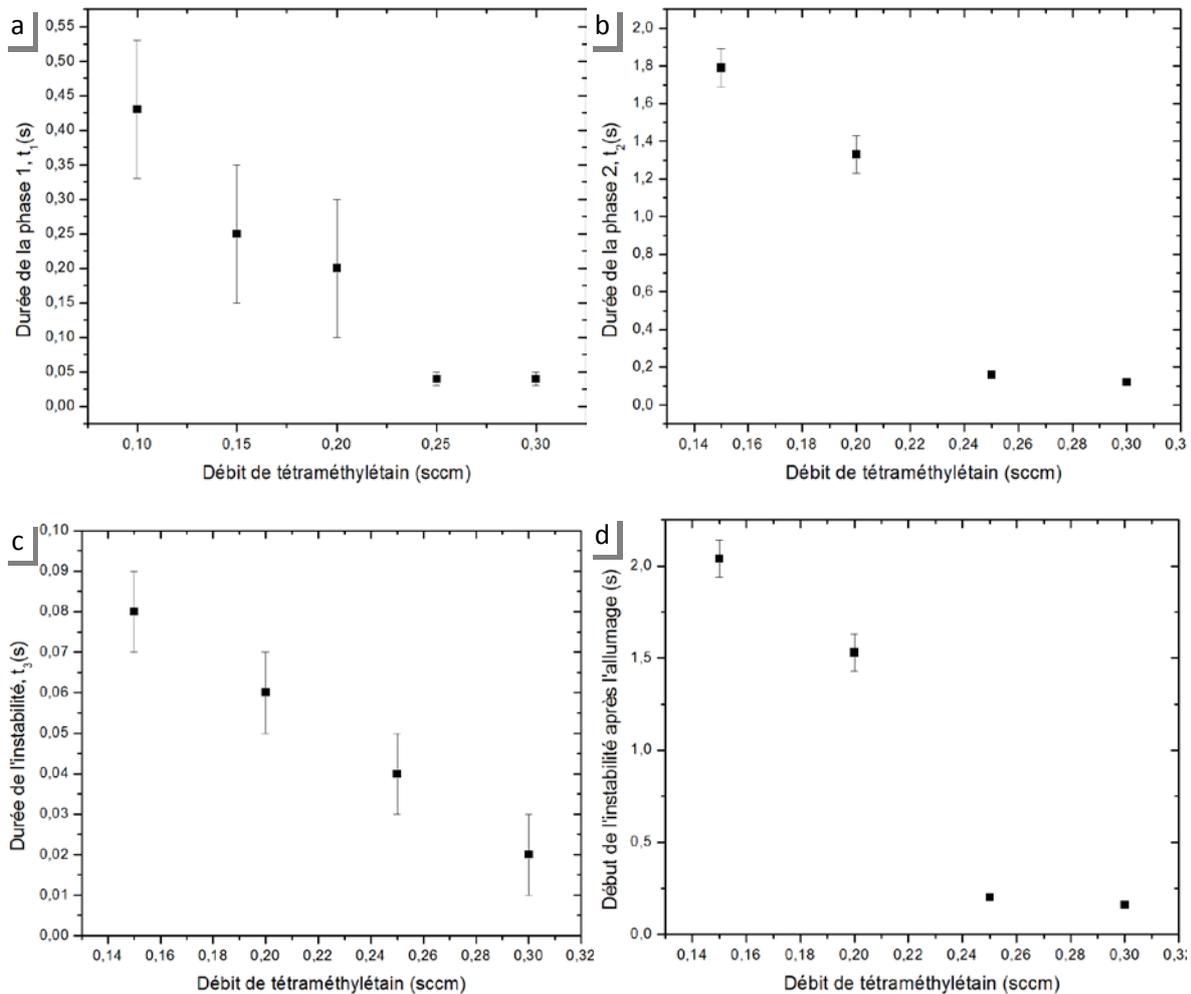


Figure 3-24-a-b-c-d: Variation des temps caractéristiques de l'évolution de la V_{DC} en fonction du débit de précurseur

La phase 3 est intéressante car le décrochage brutal de la V_{DC} n'est, à notre connaissance, pas observée dans la littérature. Il est difficile d'interpréter ce comportement, d'autant plus que cette phase, bien que visible sur chaque enregistrement de cette série, n'apparaît pas systématiquement dans les autres études paramétriques de ce travail, et apparaît donc dans certaines conditions particulières. Le fait que cette phase apparaisse plus tôt dans le cycle de

formation, à mesure que la quantité de précurseur introduit augmente, laisse également penser que ce décrochement est bien corrélé à la quantité totale de poudre dans la décharge.

3.1.3.2. CONCLUSION SUR L'INFLUENCE DU DÉBIT DE TME

L'analyse des premières secondes de la tension d'autopolarisation après l'allumage de la décharge pour différents débit de TME introduit dans le mélange plasmagène nous a permis de différencier au moins 4 phases. La première se caractérise par une augmentation rapide de la V_{DC} , probablement due à la nucléation et à la coalescence de clusters, dure entre 50 et 450 ms. S'ensuit un ralentissement de l'augmentation de la tension d'autopolarisation pendant la phase 2, causé par le fait que les nanoparticules ne s'agglomèrent plus en raison de l'attachement des électrons libres. Cette phase, pendant laquelle les poudres grossissent grâce à la contribution des radicaux, dure entre 0,1 et 1,8 secondes.

Vient ensuite un brusque changement de pente de la V_{DC} , initialement décrit comme une troisième phase, mais sur laquelle nous manquons de données pour pouvoir proposer une explication. Cela pourrait toutefois correspondre à la formation d'un *void* au cours de la croissance de la première génération de poudres.

Pendant la phase 4, la tension d'autopolarisation augmente de nouveau. Cette phase pourrait être la continuité de la phase 2, soit une agglomération des particules, ou la croissance d'une nouvelle génération de poudres dans le void généré en phase 3, expliquant la différence de pente entre les phases 2 et 4. L'augmentation de la charge des poudres est plus rapide lors de la phase 2 que lors de la phase 4. Ceci pourrait indiquer des poudres de diamètre inférieur.

Enfin la tension d'autopolarisation diminue, indiquant l'expulsion des poudres, et la fin de la croissance de la première génération de poudres pendant la phase 5.

Tableau 3-11 : Récapitulatif des effets du débit de TME introduit dans une décharge Ar/O₂/TME

	Débit de TME introduit (sccm)	0,15	0,20	0,25	0,30	Évolution/Remarque	Interprétation
Propriétés du plasma	Durée phase 1 (± 0,01 s)	0,25	0,2	0,04	0,04	↘	Accélération de la formation des poudres
	Durée phase 2 (± 0,01 s)	1,79	1,33	0,16	0,12	↘	

3.1.4 CONCLUSION SUR L'INFLUENCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE SUR LA FORMATION DES POUDRES

La variation de composition chimique du mélange plasmagène a permis de constater que toutes les phases d'évolution de la V_{DC} subissaient des modifications. Globalement la croissance des poudres et la formation du void semblent étroitement liés aux densités ioniques et électroniques. L'introduction d'un gaz produisant des ions électronégatifs tel que SF_6 a tendance à allonger la période des oscillations de la V_{DC} dues à la formation des poudres, indiquant un ralentissement de la cinétique. En revanche, l'ajout d'argon entraîne une accélération de la cinétique de formation des poudres, que nous pouvons probablement relier à une augmentation de la densité électronique. Concernant le rôle de l'oxygène, il est pour l'instant difficile de distinguer l'influence des ions et métastables formés, et prenant part aux réactions de formation de l'oxyde d'étain, de celle d'une variation de la densité électronique. Des mesures de sondes de Langmuir et spectroscopie d'émission optique permettrait d'éclaircir ce point.

3.2. VARIATION DE LA PUISSANCE APPLIQUÉES AUX ÉLECTRODES

3.2.1 ÉLECTRODE DOUCHE

Les courbes suivantes ont été enregistrées dans des décharges d'Ar/O₂/TME dans les conditions standards de dépôt (tableau 3-7), en faisant varier la puissance de l'électrode douche entre 10 et 20 W. L'augmentation de la puissance RF apportée à l'électrode douche est responsable de l'augmentation de $|V_{DC}|$. La sonde de mesure de tension utilisée dans ces expériences est différente de celle employée auparavant, ce qui explique les différences de valeur des V_{DC} enregistrées. En revanche, il est intéressant de voir que la durée de la première phase, est toujours d'environ 0,2 secondes (t_1), comme ce qui avait été mesurée précédemment dans un plasma Ar/O₂/TME, avec un débit de précurseur de 0,15 sccm. Le temps caractéristique de cette phase est très faiblement influencé par la puissance apportée au plasma. En revanche plus la puissance apportée est élevée et plus la pente est grande.

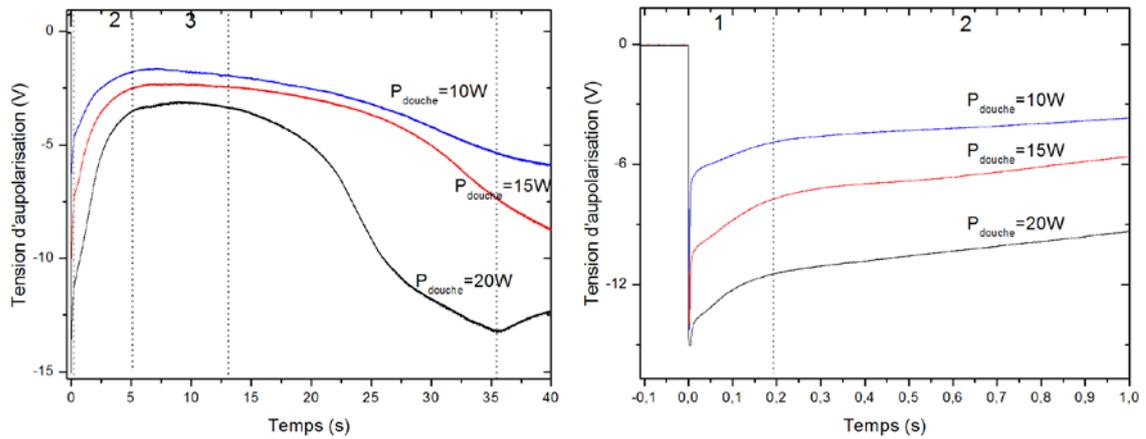


Figure 3-25 a et b: Évolution de la V_{DC} enregistrée dans une décharge Ar/O₂/TME dans les conditions standards de débit, en faisant varier la puissance de l'électrode douche

L'évolution de la V_{DC} à des temps plus longs montre que la croissance de la première génération de poudre est accélérée par l'augmentation de la puissance. La fragmentation plus rapide du précurseur, par collision électronique, créant des radicaux qui se recombinaient pourrait expliquer cette tendance lorsque la puissance augmente.

Les expériences précédentes, où la composition chimique du mélange plasmagène variait, a révélé que la durée de la phase de croissance de la première génération de poudres était fortement modifiée. Les graphiques présentés sur la figure 3-26 montrent l'évolution de la V_{DC} pendant les 5 premières secondes d'allumage d'un plasma généré dans deux mélanges de composition chimique différente. Ces figures permettent de confirmer que la durée de la phase de croissance de la première génération de poudre, se terminant au temps t_1 , est corrélée à la composition chimique du plasma, plus qu'à la puissance déposée dans celui-ci.

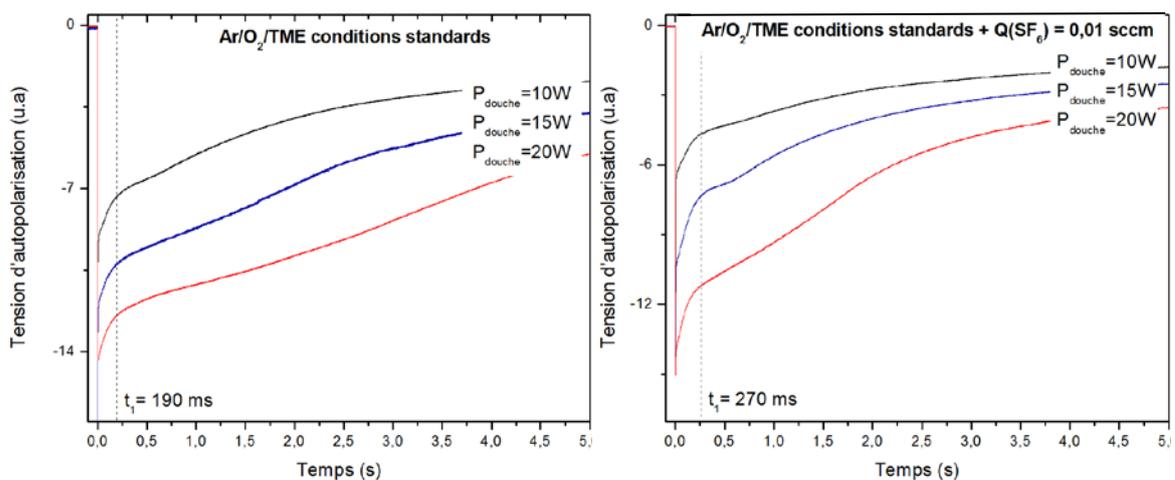


Figure 3-26: Évolution de la V_{DC} dans un plasma Ar/O₂/TME dans les conditions standards, à différentes puissances, avec et sans SF₆ (droite et gauche respectivement)

3.2.2 POLARISATION RF DE L'ÉLECTRODE PORTE-ÉCHANTILLON

L'influence de la polarisation du substrat sur les propriétés des films de SnO_2 déposés dans ce réacteur a été étudié. Nous avons ainsi déterminé qu'en l'absence de polarisation, la résistivité mesurée sur un film de $\text{SnO}_2:\text{F}$ était supérieure à $10 \Omega.\text{cm}$, tandis qu'en appliquant une polarisation de 20 W, elle était passée à $0,2 \Omega.\text{cm}$. Nous avons également noté une augmentation de la vitesse de croissance des films lors de l'augmentation de la polarisation : celle-ci est doublée lorsque l'on compare un film déposé à la masse, et un film ayant été polarisé à 20 W. Il paraissait donc important de déterminer si la polarisation de l'échantillon affecte également la formation des poudres dans la décharge.

Nous avons donc fait varier la puissance appliquée à l'électrode porte-substrat, en conservant constante la puissance appliquée à l'électrode douche à 20 W. Nous avons ainsi fait varier la tension de polarisation radiofréquence de l'échantillon entre 0 V, correspondant à l'échantillon à la masse, et 400 V (pic à pic). Les courbes de V_{DC} de l'électrode douche enregistrées sont reportées sur la figure 3-27. Les courbes ont été décalées verticalement pour une meilleure lisibilité.

Nous constatons que la valeur moyenne de la V_{DC} de l'électrode douche ne varie pas significativement. Nous notons aussi, comme pour les mesures précédentes, que l'utilisation de cette nouvelle sonde atténue très fortement le bruit, et pourrait engendrer une perte d'informations quant à certaines variations rapides de la tension d'autopolarisation. Il conviendra donc, en vue d'une utilisation de cette sonde comme outil de diagnostic, de choisir des filtres mieux adaptés à notre système.

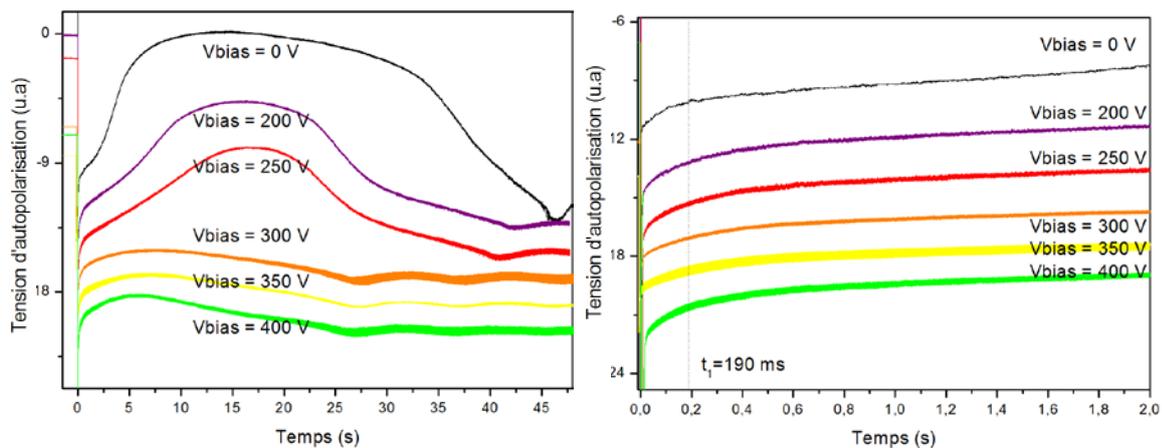


Figure 3-27 : Évolution de la tension d'autopolarisation de l'électrode douche dans le temps, pour différentes puissances appliquées à l'électrode porte-échantillon. Les courbes ont été décalées verticalement.

L'évolution de la tension d'autopolarisation suit des profils très différents selon que l'échantillon est à la masse, polarisé entre 200 et 250 V, ou polarisé à plus de 300 V. Lorsque l'échantillon est à la masse, la formation de la première génération de poudre s'étend sur une durée de 45 s, ce qui est beaucoup plus long que les temps mesurés en présence d'une polarisation. La durée de formation de la première génération est quasiment doublée sans polarisation de l'échantillon. Ceci peut s'expliquer par l'énergie apportée au plasma lorsque l'échantillon est polarisé, permettant une fragmentation plus rapide des molécules introduites dans le réacteur, ainsi qu'une accélération globale des cinétiques chimiques.

Une observation plus attentive des premières secondes après l'allumage de la décharge ne révèle pas de changement notable avec l'augmentation de la tension de polarisation de l'échantillon. La phase de nucléation/coalescence dure environ 190 ms Quelle que soit la puissance de polarisation appliquée.

Cette étude montre que la polarisation de l'échantillon mise en place pour attirer les ions vers la surface de l'échantillon, entraîne une augmentation globale de l'énergie apportée au plasma et une accélération de la cinétique de formation des poudres.

3.2.3 CONCLUSION SUR L'INFLUENCE DE LA PUISSANCE SUR LA FORMATION DES POUDRES

Les variations de la puissance apportée à la décharge ne semblent pas avoir d'influence sur la durée de la première phase de croissance des poudres, que nous avons interprétées comme étant une phase de croissance par agglomération des nanoparticules. En revanche nous avons observé une influence forte sur la deuxième phase de croissance des poudres, et la phase de formation du *void* et d'expulsion des poudres.

3.3. VARIATION DE LA TEMPÉRATURE DE PAROI DU RÉACTEUR

Afin d'examiner l'effet de la température sur la formation des particules, nous avons enroulé un ruban chauffant autour du réacteur et mesuré la température des parois à l'aide d'un thermocouple. Nous avons ensuite enregistré la tension d'autopolarisation pour cinq températures différentes. Les résultats sont présentés sur la figure 3-28-a. Pour plus de clarté, les courbes ont été décalées verticalement. Nous avons également reporté sur un graphique les temps de formation de la première génération de poudres, ainsi que des générations suivantes, pour chaque température (figure 3-28-b). Le calcul du facteur R_t , indicateur de la

vitesse de nucléation, ne montre pas de variation avec la température des parois. Il est égal à $(0,46 \pm 0,02)$ pour cette gamme de température.

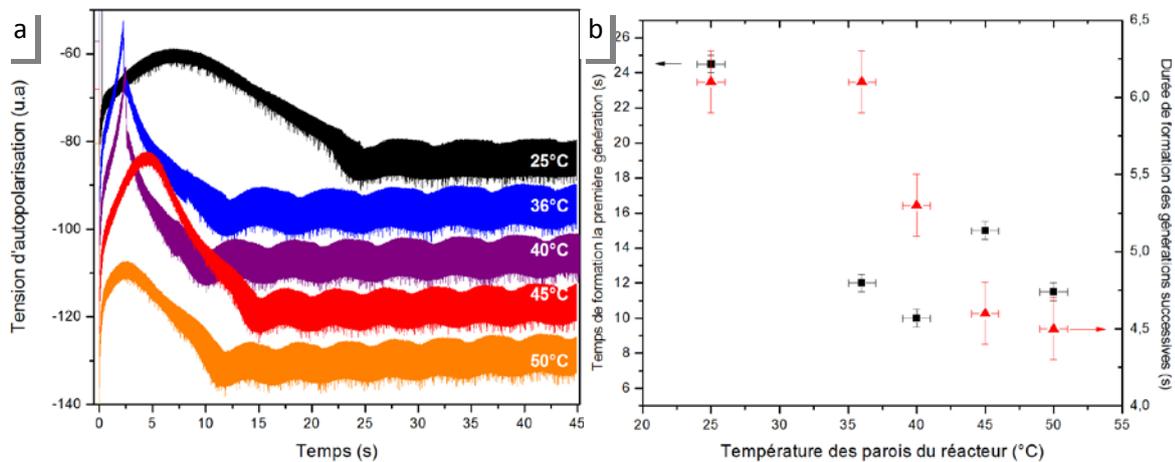


Figure 3-28 : a) Évolution de la tension d'autopolarisation de l'électrode douche, à différentes températures des parois du réacteur et b) Évolution des temps de formation (croissance + expulsion) de la première génération de poudres et des suivantes avec la température des parois.

Le signal apparaît de nouveau très bruité car ces mesures sont parmi les premières à avoir été réalisées, et nous utilisons donc la première sonde décrite. Nous observons la présence d'une instabilité (phase 3), décrite au paragraphe 3.1.3.1, à 36 et 40 °C.

Les courbes montrant les temps de formations de la première génération de poudre et des suivantes (figure 3-28-b), en fonction de la température des parois du réacteur révèlent une accélération brusque de la cinétique lorsque les parois sont chauffées, puis un ralentissement à partir de 45°C.

Nous pouvons émettre l'hypothèse qu'une augmentation de la température des parois, conduit à une désorption du précurseur (TME), et la croissance des poudres s'en trouve accélérée.

La durée et la forme de la première génération semble dépendre énormément des conditions initiales dans lequel se trouve le réacteur au moment de l'allumage. Le fait que dans le cas d'une augmentation de la température des parois, sa durée ne varie pas linéairement, comme ce que nous observons pour les générations successives, est révélateur de cette sensibilité aux conditions initiales.

Les études de la température des gaz rapportée dans les plasmas Ar/SiH₄, révèle un ralentissement de la formation des poudres [Ghi04] [Bou02]. En effet, les auteurs rapportent une diminution de la durée des différentes phases de croissance, que ce soit la nucléation, ou l'agglomération. De plus Ghidini et al. montrent une dépendance linéaire de la durée de la

nucléation avec la température, mais une dépendance exponentielle des autres phases. Ces résultats sont dus à une diminution de la quantité d'espèces lorsque la température du milieu augmente, à pression constante ($P=nk_bT$, avec n le nombre de mole de gaz par volume). Dans notre cas, l'effet prépondérant est plus probablement une désorption des espèces adsorbées aux parois, ce qui expliquerait pourquoi nos résultats sont en contradiction avec la littérature.

3.4. VARIATION DE LA PRESSION DE TRAVAIL

Il est généralement constaté que la pression influence énormément la vitesse de croissance du dépôt. Certains groupes de recherche rapporte une décroissance de la vitesse de dépôt avec l'augmentation de la pression, tandis que d'autre constate une augmentation, ou même une dépendance plus complexe [Kim05]. L'expansion du plasma, ainsi que le flux de matière traversant la zone de décharge, sont modifiés par les variations de pression. Kim et al. ont observé une augmentation de la vitesse de croissance dans une décharge radiofréquence de SiH_4/NH_3 , lors d'une augmentation de pression entre 80 et 160 Pa.

L'influence de la pression de travail sur la formation des poudres a été étudiée dans un plasma d'Ar/O₂/TME, dans les conditions classique de dépôt. Les courbes figure 3-29 montrent l'évolution de la V_{DC} de l'électrode douche pour des pressions allant de 10 à 25 Pa. Cette plage de pression correspond aux valeurs accessibles avec les débits et les vitesses de pompages du procédé. Dans sa thèse, N. Bauduin avait étudié l'influence de la pression sur le caractère énergétique et réactionnel de la décharge, par spectrométrie de masse et spectroscopie d'émission optique. Il avait ainsi pu conclure que dans cette plage de variation, la température électronique était peu modifiée : la dissociation du TME augmentait d'environ 10% lorsque la pression passait de 12 à 25 Pa, et la température électronique restait constante [Bau01].

Sur la figure 3-29-a, nous pouvons constater une augmentation en valeur absolue de la V_{DC} avec la diminution de la pression de travail. La variation de la pression dans notre procédé se fait en modifiant l'ouverture de la vanne reliant le réacteur à la pompe. Le temps de séjour des espèces est donc allongé lorsque la pression augmente. La puissance fournie au plasma restant constante, la densité de puissance augmente avec la diminution de la pression. La densité électronique est donc plus forte, et la V_{DC} plus importante.

Catherine et al. rapportent une dépendance de la tension d'autopolarisation avec la pression selon l'équation suivante [Cat86] :

$$V_{DC} = k \left(\frac{W_{abs}}{P} \right)^{1/2} \quad \text{Équation 3-7}$$

Où k est une constante, W_{abs} est la puissance absorbée, et P est la pression de travail. Cette loi de dépendance est largement référencée. Néanmoins, Hytry et al. ont observé une modification de cette loi selon la gamme de pression [Hyt96]. Ainsi, selon la puissance absorbée, V_{DC} varie selon $P^{-1/3}$ ou $P^{-1/2}$ pour $P > 15$ Pa, mais montre une dépendance moins forte pour des pressions plus faibles. La figure 3-29-b montre une rupture de pente à une pression de 20 Pa, sur la courbe $\log(|V_{DC}|) = f(\log(P))$. Pour des pressions inférieures, la pente est proche de $-1/3$. En revanche, pour des pressions supérieures à 25 Pa, la pente est proche de -3 . Des analyses complémentaires, à des pressions plus élevées, permettraient de confirmer cette relation.

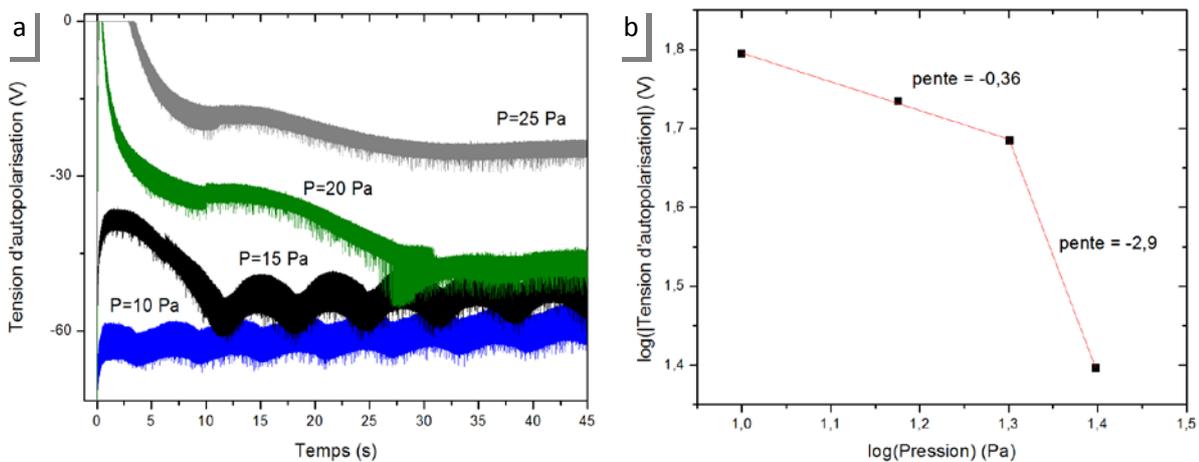


Figure 3-29 : Évolution de la tension d'autopolarisation de l'électrode douche dans le temps, pour des pressions de 10, 15, 20, et 25 Pa et de la V_{DC} moyenne, mesurée après « stabilisation », en fonction de la pression

On constate également que plus la pression est élevée et plus la fréquence des oscillations diminue. Cette tendance, également observée lors de l'ajout de SF_6 , semble entraîner une augmentation de l'épaisseur des films. Cabarrocas et al. ont également observé une augmentation de la vitesse de croissance avec l'augmentation de la pression dans un plasma RF de silane/hydrogène [Roc02]. Ils ont également pu montrer, en couplant leurs résultats expérimentaux avec ceux du modèle qu'ils ont développé, qu'une augmentation de la pression entraînait une augmentation du taux de nucléation, et que cela déplaçait le maximum des oscillations vers le début de celles-ci (diminution de R_t). Dans notre cas, on observe bien une variation de notre paramètre R_t de 0,56 à 0,46 lorsque la pression augmente de 10 à 15 Pa, qui confirme l'augmentation du taux de nucléation avec l'augmentation de la pression.

Ce résultat a été également observé expérimentalement : des films déposés avec des pressions de 25 Pa ou plus apparaissent blanc, composé de poudres de diamètre important. Ceci peut-être corrélé aux résultats obtenus par W. Morscheidt lors de sa thèse, effectuée au laboratoire, sur la modélisation d'un réacteur PECVD de dépôt d'oxyde d'étain dans des conditions similaires aux nôtres [Mor02]. Il a ainsi montré une augmentation de la densité de

puissance apportée au plasma lors d'une augmentation de la pression de travail. Ainsi, dans cette gamme de pression, plus la pression augmente, et plus l'énergie apportée au plasma est élevée, ce qui accélère la formation de poudres.

4. RÉSUMÉ DES PHASES DE CROISSANCE DES POUDRES ET SUGGESTION DE MÉCANISMES

L'observation de la tension d'autopolarisation dans des conditions variées nous a permis d'avancer dans l'interprétation de ces oscillations en termes de croissance de poudre. Nous avons ainsi pu établir que la présence d'oxygène dans notre décharge nous empêchait de visualiser la phase de nucléation/accumulation des nanoparticules habituellement rapportée dans les plasmas de silane.

En revanche, la phase de croissance des poudres s'effectue selon deux étapes. La première dure quelques centaines de millisecondes et se caractérise par une diminution rapide en valeur absolue de la tension d'autopolarisation. Cette phase peut-être reliée à l'agglomération des nanoparticules. En effet, il semble que sa durée soit essentiellement reliée à la composition chimique du plasma, puisqu'elle n'est que peu influencée par les variations de pression, puissance et température.

La transition entre cette première phase, et la seconde phase de croissance, se caractérise par une diminution de la pente de la V_{DC} , dont la valeur absolue continue à augmenter, en raison du piégeage des électrons libres par les poudres. Ce ralentissement pourrait indiquer une croissance plus lente des poudres, par attachement radicalaire, ou dépôt de matière à la surface des agglomérats de nanoparticules. La durée de cette phase varie énormément dès qu'un paramètre est modifié. Elle dure ainsi entre quelques centaines de millisecondes jusqu'à plusieurs seconde selon les conditions de traitement. En présence d'un gaz électronégatif notamment, nous avons vu que cette phase était ralentie. En effet, la formation d'ions électronégatifs piège les électrons du plasma, entraînant une diminution de la quantité d'électrons libres, et donc une diminution de la charge des poudres. La phase d'agglomération pourrait être contrôlée par les forces électrostatiques s'exerçant entre les poudres, et dues à des fluctuations de leur charge. Ainsi, une diminution de leur charge entraînerait une diminution des forces électrostatiques, et un ralentissement de cette phase d'agglomération. Une autre explication pourrait faire intervenir l'équilibre entre les poudres et les ions positifs/négatifs de la décharge. Kortshagen et al. estiment que si la densité des particules n'excède pas la densité d'ions positifs, la plupart des particules sont chargées négativement, et

la coagulation est empêchée principalement par les forces de répulsion électrostatiques. Dans ce cas, la croissance des poudres se poursuit par dépôt de surface. La transition entre les deux phases d'agglomération pourrait donc être révélatrice du ratio poudres/ions positifs.

Nous avons ensuite observé plusieurs cas de figure. Dans certaines conditions, la $|V_{DC}|$ augmente brutalement, signifiant une expulsion des poudres de la décharge. Ceci semble se produire lorsqu'une grande quantité de poudre s'est formée rapidement, déstabilisant le nuage de poudre. Ce phénomène est particulièrement visible à des pressions supérieures à 15 Pa. Il est suivi d'une courte stabilisation de la tension d'autopolarisation, puis d'une diminution plus lente, indiquant la fin de la formation de la première génération de poudre. La question qui se pose est de savoir si cet effet est causé par une participation de la matière adsorbée sur les parois à la formation des poudres, ou s'il est significatif de la croissance des poudres dans une décharge Ar/O₂/TME. Des mesures supplémentaires permettraient d'éclaircir ce point, notamment en effectuant des mesures dans un réacteur préalablement chauffé pour permettre une désorption de la matière présente sur les parois.

Dans la plupart des expériences en revanche, nous observons, après la deuxième phase de croissance, une phase de stabilisation de la V_{DC} . Cette phase pourrait s'expliquer par une période d'équilibre entre la quantité de poudres créées, et la quantité de poudres expulsées de la décharge. Lorsque le phénomène d'expulsion devient prépondérant, $|V_{DC}|$ chute à nouveau, pendant ce que nous considérons comme la formation du void. Les générations successives commencent alors à se former, entraînant des oscillations régulières, mais d'amplitude beaucoup plus réduite.

5. CONCLUSION SUR L'ÉTUDE DE LA CROISSANCE DE FILMS ET POUDRES D'OXYDES D'ÉTAIN PAR PECVD EN MODE CONTINU

Dans cette partie, nous avons étudié les dépôts de SnO₂ sur verre par plasma continu. Le dopage au fluor par l'ajout de débit très faible de SF₆ dans le mélange de gaz plasmagènes nous a permis d'obtenir des films très transparents (transmission > 85% dans le visible) et de faible résistivité ($3,2 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$). L'analyse de la variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon par la loi d'Urbach a révélé une énergie d'Urbach dont la valeur pour des films non dopés laissait penser qu'ils avaient une structure mixte amorphe/cristalline. Dans le cas de film dopé, cette énergie était augmentée, révélant une augmentation du désordre. Cette méthode rapide d'analyse pourrait constituer un moyen simple de suivi de la structure cristalline des films de SnO₂.

Le suivi de la tension d'autopolarisation de l'électrode douche par la sonde mise à disposition par L. Boufendi (GREMI), pour différentes compositions de la décharge, et en faisant varier les paramètres opératoires a permis d'identifier certaines différences avec les plasmas poudreux habituellement étudiés. La première phase de croissance, la nucléation, n'est pas clairement identifiable dans notre système en présence d'oxygène. Par contre, dans une décharge Ar/TME, nous avons pu observer un plateau sur la V_{DC} dans les premières millisecondes après l'allumage. Cette phase de stabilisation est révélatrice de la nucléation, et confirme donc le rôle de l'oxygène dans l'accélération de la dissociation du précurseur.

Il apparaît, d'après les deux comparaisons épaisseur du film/période des oscillations de la V_{DC} faites en incorporant du SF₆ dans le mélange plasmagène, et en modifiant la distance inter-électrode, que la fréquence à laquelle se produisent ces oscillations n'est pas directement reliée à la vitesse de croissance du film. Ces oscillations ayant été attribuées aux formations successives de générations de poudres, nous pouvons en conclure que dans ces conditions, celles-ci n'ont qu'un rôle mineur dans la croissance du film. De plus il est intéressant de constater que malgré une inhomogénéité de la surface des films dopés au fluor, due à la présence d'un grand nombre de poudres de tailles importantes ($\approx 300 \text{ nm}$), les propriétés optiques et électriques des films ne sont pas altérées.

Nous avons ensuite observé que la phase de croissance comportait deux étapes, dont les durées évoluaient en fonction des paramètres de la décharge. La première étape semblait essentiellement contrôlée par la composition chimique du mélange plasmagène, et pourrait être significative d'une agglomération des nanoparticules, tandis que la deuxième, fortement

influencée par les variations de pression, puissance ou débit, pourraient être due à une croissance par dépôt radicalaire.

Peu d'études ont été conduites sur l'influence de l'incorporation de particules sur les propriétés des films, en raison probablement de la difficulté à contrôler leur nombre. Une des méthodes permettant de modifier la quantité de poudres produites, sans modifier les paramètres opératoires, est d'avoir recours à un plasma pulsé. Dans le chapitre suivant de ce manuscrit, nous présenterons les améliorations apportées par la pulsation de notre décharge radiofréquence. L'étude de la V_{DC} en mode continu nous a en effet permis de formuler un certain nombre d'hypothèses concernant la formation des poudres dans un plasma Ar/O₂/TME. Nous avons ainsi une idée des temps d'allumage et d'extinction à utiliser dans le but de favoriser la formation de nanoparticules tout en évitant une croissance trop importante des poudres, afin d'améliorer les propriétés des films d'oxyde d'étain déposés. Nous allons à présent étudier les films déposés dans une décharge RF modulée par une fonction créneau, et analyser l'influence des différentes variables telles que le temps d'allumage, le temps d'extinction, ou encore la fréquence. Nous verrons ensuite les avantages de ce procédé pour le dépôt d'oxyde d'étain sur polycarbonate.

6. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 3

- [Akd03] Akdim, M., & Goedheer, W. (2003). Modeling of dust in a silane/hydrogen plasma. *Journal of Applied Physics*, 94 (1), pp. 104-109.
- [Ama02] Amanatides, E., Mataras, D., & Rapakoulias, D. (2002). Combined effect of electrode gap and radio frequency on power deposition and film growth kinetics in SiH₄/H₂ discharges. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 20 (1), pp. 68-75.
- [And04] Anders, A. (2004). Fundamentals of pulsed plasmas for materials processing. *Surface Coatings Technology*, 183, pp. 301–311.
- [Bau01] Bauduin, N. (2001). *Dépôt de couches minces d'oxyde d'étain pur ou dopé par procédé plasma CVD basse pression : caractérisation énergétique et réactionnelle de la décharge par techniques spectroscopiques et modélisation*. Paris VI: Université Pierre et Marie Curie.
- [Bel90] Bellingham, J., Phillips, W., & Adkins, C. (1990). Electrical and optical properties of amorphous indium oxide. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2 (28), pp. 6207-6221.
- [Bou02] Boufendi, L., & Bouchoule, A. (2002). Industrial developments of scientific insights in dusty plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 11, pp. A211-A218.

-
- [Bou94] Boufendi, L., & Bouchoule, A. (1994). Particle nucleation and growth in a low-pressure argon-silane discharge. *Plasma Sources Science and Technology*, 3, pp. 262-267.
- [Cat86] Catherine, Y., & Couderc, P. (1986). Electrical characteristics and growth kinetics in discharges used for plasma deposition of amorphous carbon. *Thin Solid Films*, 144, pp. 265-280.
- [Cav08] Cavarroc, M., Mikikian, M., Tessier, Y., & Boufendi, L. (2008). Nanostructured silicon thin films deposited under dusty plasma conditions. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 36 (4), pp. 1016-1017.
- [Che00] Chen, M., Pei, Z., Wang, X., Yu, Y., Liu, X., Sun, C., et al. (2000). Intrinsic limit of electrical properties of transparent conductive oxide films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33, pp. 2538-2548.
- [Che96] Chen, X., Rajeshwar, K., Timmons, R., Chen, J., & Chyan, O. M. (1996). Pulsed Plasma Polymerization of Tetramethyltin: Nanoscale Compositional Control of Film Chemistry. *Chemistry of Materials*, 8 (5), pp. 1067-1077.
- [Che07] Cheng, Q., Fu, Y., Pang, H., Zhang, Y., & Zhang, G. (2007). SiO_x Ink-Repellent layer deposited by RF plasmas in continuous wave and pulse Mode. *Plasma Science and Technology*, 9 (6), pp. 713-716.
- [Don03] Donsanti, F. (2003). *Comparaison de procédés de dépôt de couches minces semi-conductrices à partir de précurseurs organométalliques. Cas des réacteurs à flux alternés en phase vapeur (ALCVD) et réacteur plasma diode hors équilibre (PACVD)*. Thèse Génie des procédés. Université Pierre et Marie Curie: Paris VI.
- [Fri96] Fridman, A., Boufendi, L., Hbid, T., Potapkin, B., & Bouchoule, A. (1996). Dusty plasma formation: Physics and critical phenomena. Theoretical approach. *Journal of Applied Physics*, 79 (9), p. 1303.
- [Fuj00] Fujimoto, T., Okuyama, K., Shimada, M., Fujishige, Y., Adachi, M., & Matsui, I. (2000). Particle generation and thin film surface morphology in the tetraethylorthosilicate/oxygen plasma enhanced chemical vapor deposition process. *Journal of Applied Physics*, 88 (5), pp. 3047-3052.
- [Gal00] Gallagher, A. (2000). Model of particle growth in silane discharges. *Physical Review E*, 62, pp. 2690-2706.
- [Gal02] Gallis, M., Rader, D., & Torczynski, J. (2002). Thermophoresis in rarefied gas flow. *Aerosol science technology*, 36, pp. 1099-1117.
- [Ghi04] Ghidini, R., Groothuis, C. H., Sorokin, M., Kroesen, G. M., & Stoffels, W. W. (2004). Electrical and optical characterization of particle formation in an argon-silane capacitively

coupled radio-frequency discharge. *Plasma Sources Science and Technology*, 13 (1), pp. 143-149.

[God92] Godyak, V., Piejak, R., & Alexandrovich, B. (1992). Measurements of electron energy distribution in low-pressure RF discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 1 (1), pp. 36-58.

[Gor00] Gordon, R. G. (2000). Criteria for choosing transparent conductors. *MRS Bulletin*, 25 (8), pp. 52-57.

[Gra94] Graves, D., Daugherty, J., Kilgore, M., & Porteous, R. (1994). Charging, transport and heating of particles in radiofrequency and electron cyclotron resonance plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 3 (3), pp. 433-441.

[Hel98] Hellegouarc'h, F. (1998). *Procédé plasma CVD de dépôt de couches d'oxyde d'étain pour l'élaboration de capteurs chimiques. Etude comparative des réacteurs diode et triode sur les propriétés physico-chimiques des films*. Paris VI: Université Pierre et Marie Curie.

[Hon03] Hong, s., Berndt, J., & Winter, J. (2003). In-situ study of dust particle formation in Ar/CH₄ and Ar/C₂H₂ mixtures. *Surface and coatings technology*, 174-175, pp. 754-757.

[Hua06] Huang, H., Tan, O., Lee, Y., & Tse, M. (2006). Preparation and characterization of nanocrystalline SnO₂ thin films by PECVD. *Journal of Crystal Growth*, 288, pp. 70-74.

[Hyt96] Hytry, R., & Boutard-Gabillet, D. (1996). Pressure and power dependence of self-bias, sheath thickness, and deposition rate in confined methane plasmas at 13.56 MHz. *Applied Physics Letter*, 69 (6), p. 752.

[Joh08] Johnson, E. V., Djeridane, Y., Abramov, A., & Roca i Cabarrocas, P. (2008). Experiment and modelling of very low frequency oscillations in RF-PECVD : a signature for nanocrystal dynamics. *Plasma Sources Science and Technology*, 17 (035029), pp. 1-12.

[Kad07] Kaddouri, F. (2007). *Etude de la formation de nanoparticules de SnO₂ dans un plasma rf capacitif d'argon – oxygène – tétraméthyle étain*. Stage de Master 2: UPMC.

[Kim05] Kim, B., Park, K., & Lee, D. (2005). Use of neural network to model the deposition rate of PECVD-silicon nitride films. *Plasma Sources Science and Technology*, 14, pp. 83-88.

[Kim08] Kim, H., Auyeung, R., & Piqué, A. (2008). Transparent conducting F-doped SnO₂ thin films grown by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 516, pp. 5052-5056.

[Kus88] Kushner, M. (1988). A model for the discharge kinetics and plasma chemistry during plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous silicon. *Journal of Applied Physics*, 63, pp. 2532–2551.

[LiS07] Li, S., Wu, Z., Li, W., Liao, N., & Jiang, Y. (2007). Investigation of the microstructure and optical properties of hydrogenated polymorphous silicon films prepared with pure silane. *Philosophical Magazine*, 87 (35), pp. 5539-5549.

- [LiW95] Li, W., & Davis, E. (1995). The effects of gas and particle properties on thermophoresis. *Journal of Aerosol Science*, 26, pp. 1085-1099.
- [MaH96] Ma, H., Zhang, D., Win, S., Li, S., & Chen, Y. (1996). Electrical and optical of F-doped textured SnO₂ films deposited by APCVD. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 34, pp. 371-380.
- [Man77] Manificier, J. C., De Murcia, M., & Fillard, J. P. (1977). Optical and electrical properties of SnO₂ thin films in relation to their stoichiometric deviation and their crystalline structure. *Thin Solid Films*, 41, p. 127.
- [Mar05] Martinez, A., & Acosta, D. (2005). Effect of the fluorine content on the structural and electrical properties of SnO₂ and ZnO-SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 483, pp. 107-113.
- [Mat95] Matsoukas, T., & Russel, M. (1995). Particle charging in low-pressure plasmas. *Journal of Applied Physics*, 77 (9), p. 4285.
- [Mel85] Melsheimer, J., & Ziegler, D. (1985). Band gap energy and Urbach tail studies of amorphous, partially crystalline, and polycrystalline tin dioxide. *Thin Solid Films*, 129, pp. 35-47.
- [Mor02] Morscheidt, W. (2002). *Modélisation d'un réacteur RF à couplage capacitif en mélange Ar-O₂ dans les conditions utilisées pour le procédé de dépôt par voie plasma d'oxyde d'étain*. Paris VI: Université Pierre et Marie Curie.
- [Nag69] Nagasawa, M., & Shionoya, S. (1969). Urbach's rule exhibited in SnO₂. *Solid State Communications*, 7, pp. 1731-1733.
- [New05] Newman, K., & Mason, R. (2005). Organotin speciation using fast flow glow discharge mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20, pp. 830-838.
- [Pul05] Pulpytel, J. (2005). *Etude des mécanismes élémentaires du dépôt de couches minces d'oxyde d'étain par le procédé PACVD*. Paris VI: Université Pierre et Marie Curie.
- [Ras09] Rasband, W. (1997-2009). *ImageJ*. (B. M. U.S. National Institutes of Health, Éditeur) Récupéré sur <http://rsbweb.nih.gov/ij>
- [Roc02] Roca i Cabarrocas, P., Fontcuberta i Morral, A., Lebib, S., & Poissant, Y. (2002). Plasma production of nanocrystalline silicon particles and polymorphous silicon thin films for large-area electronic devices. *Pure and Applied Chemistry*, 74 (3), pp. 359-367.
- [San93] Sanon, G., Rup, R., & Mansingh, A. (1993). Optical properties and effective carrier mass in degenerate tin-oxide (SnO₂) films prepared by chemical vapour deposition. *Physica Status Solidi (a)*, 135, pp. 581-587.

- [Sch04] Schauer, J.-C., Hong, S., & Winter, J. (2004). Electrical measurements in dusty plasmas as detection method for the early phase of particle formation. *Plasma Sources Science and Technology*, 13, pp. 636-645.
- [Set75] Seto, J. Y. (1975). *Journal of Applied Physics*, 46.
- [Sha99a] Shanthi, S., Subramanian, C., & Ramasamy, P. (1999). Investigations on optical properties of undoped, fluorine doped, and antimony doped tin oxide. *Crystalline Researches and technologies*, 34 (8), pp. 1037-1046.
- [van05] van den Donker, M. N., Hamers, E. G., & Kroesen, G. W. (2005). Measurements and semi-empirical model describing the onset of powder formation as a function of process parameters in an RF silane-hydrogen discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38, pp. 2382-2389.
- [Van87] Vancea, J., Reiss, G., & Hoffmann, H. (1987). Comment on "reinterpretation of the thickness-dependent conductivity of thin platinum films". *Journal of Materials Science Letters*, 6 (8), pp. 985-986.
- [Wal59] Waldmann, L. (1959). Über die Krafteines inhomogenen gases auf kleine suspendierte Kugeln. *Zeitschrift fur Naturforschung*, 14 (a), pp. 589-599.
- [Woo72] Wooten, F. (1972). *Optical properties of solids*. New-york: Academic.
- [Wyc63] Wyckoff, R. W. (1963). *Crystal Structures 1*. New-York: Interscience Publishers.

CHAPITRE 4

ÉTUDE DU DÉPÔT D'OXYDE D'ÉTAIN PAR PECVD EN MODE PULSÉ ET APPLICATION AU POLYCARBONATE

1. INTRODUCTION.....	183
2. ENREGISTREMENT DE LA V_{DC} EN PLASMA PULSÉ	184
3. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES TEMPS D'ALLUMAGE ET D'EXTINCTION DE LA DÉCHARGE SUR LES PROPRIÉTÉS DES FILMS D'OXYDE D'ÉTAIN	185
3.1. Influence sur la vitesse de croissance des films.....	186
3.2. Modification de la morphologie des films en fonction des temps d'allumage et d'extinction	197
3.3. Influence sur les propriétés électriques des films déposés	201
3.4. Étude de la composition chimique des films de SnO ₂	204
4. ANALYSE DE LA CRISTALLINITÉ DES FILMS OBTENUS PAR PLASMA PULSÉ ET CONTINU.....	213
4.1. Caractérisations des dépôts de SnO ₂ déposé par PECVD	213
5. DÉPÔT DE FILMS D'OXYDE D'ÉTAIN SUR POLYCARBONATE	221
5.1. Dépôt par plasma continu	222
5.2. Dépôt par plasma pulsé et influence du prétraitement	223
6. COMPARAISON DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX AVEC UN MODÈLE	229
6.1. Présentation du modèle développé au laboratoire.....	229
6.2. Estimation des différentes forces agissant sur les particules	233
7. CONCLUSION DU CHAPITRE 4	235
8. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 4.....	236

1. INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, nous avons observé la formation des poudres dans notre décharge, et déterminé la durée de leurs différentes phases de croissance, grâce à une étude paramétrique. Nous allons, dans ce chapitre, étudier l'influence des nanoparticules sur les propriétés des films d'oxyde d'étain. En effet, en modulant les temps d'allumage et d'extinction de la décharge, nous allons théoriquement pouvoir stopper la croissance des poudres à différentes étapes de leur formation.

Dans une première partie, nous présenterons succinctement l'enregistrement de la tension d'autopolarisation dans une décharge pulsée, en plasma d'Ar/O₂ et en plasma d'Ar/O₂/TME, dans le but de déterminer si la formation des poudres entraîne également des modifications des propriétés électriques de la décharge sur des temps courts.

Nous corrélons ensuite les propriétés électriques et optiques des films de SnO₂ déposés, avec les variations des paramètres de la décharge pulsée. La composition chimique de la décharge sera en revanche maintenue constante. Seuls les temps d'allumage, d'extinction, la fréquence, le rapport cyclique, et la puissance de la décharge pulsée seront étudiés. Des analyses XPS permettront de déterminer les modifications engendrés par l'utilisation du mode pulsé, tant au niveau électronique que chimique. A partir des images obtenues par MEB, nous établirons un lien entre la morphologie des films et leurs propriétés.

Ces données expérimentales nous permettront dans un second temps de vérifier les hypothèses formulées au chapitre précédent, quand à la formation des poudres dans la décharge. Ainsi, nous verrons l'évolution de leur taille et de leur cristallinité en fonction des différentes conditions opératoires, et pourrons déterminer si l'utilisation d'un plasma pulsé permet réellement une augmentation de la cristallinité des films d'oxyde d'étain.

Un autre avantage à utiliser un plasma pulsé est d'empêcher l'élévation de la température du substrat, permettant ainsi les dépôts sur des substrats thermosensibles tel que le polycarbonate. Dans ce chapitre, nous effectuerons donc une comparaison entre les dépôts obtenus par plasma continu, avec l'électrode refroidissante, et les dépôts obtenus par plasma pulsé. Nous verrons notamment l'effet de différents prétraitements sur l'adhérence du film au substrat de polycarbonate. Grâce à l'imagerie MEB, nous étudierons également les différents modes de croissance engendrés par le PECVD, utilisé en mode pulsé, ou continu.

Enfin, dans une dernière partie, nous décrirons brièvement le code de calcul actuellement à l'étude dans notre laboratoire, permettant une simulation de la dynamique des poudres dans notre réacteur PECVD. En utilisant les résultats préliminaires, et par le calcul des forces

appliquées sur les poudres, nous vérifierons la cohérence de la théorie avec nos résultats expérimentaux, notamment en terme de formation du void.

2. ENREGISTREMENT DE LA V_{DC} EN PLASMA PULSÉ

Nous avons enregistré la tension d'autopolarisation dans une décharge pulsée ayant un temps d'allumage de 400 ms et un temps d'extinction de 1200 ms ($f = 0,6$ Hz et $DC = 25\%$), dans un plasma Ar/O_2 et dans un plasma $Ar/O_2/TME$ (figure 4-1). Les courbes ont été décalées verticalement pour une meilleure lisibilité. Bien qu'il ne figure pas ici, l'enregistrement de la tension d'autopolarisation à des temps plus longs révèle une excellente reproductibilité de ces courbes.

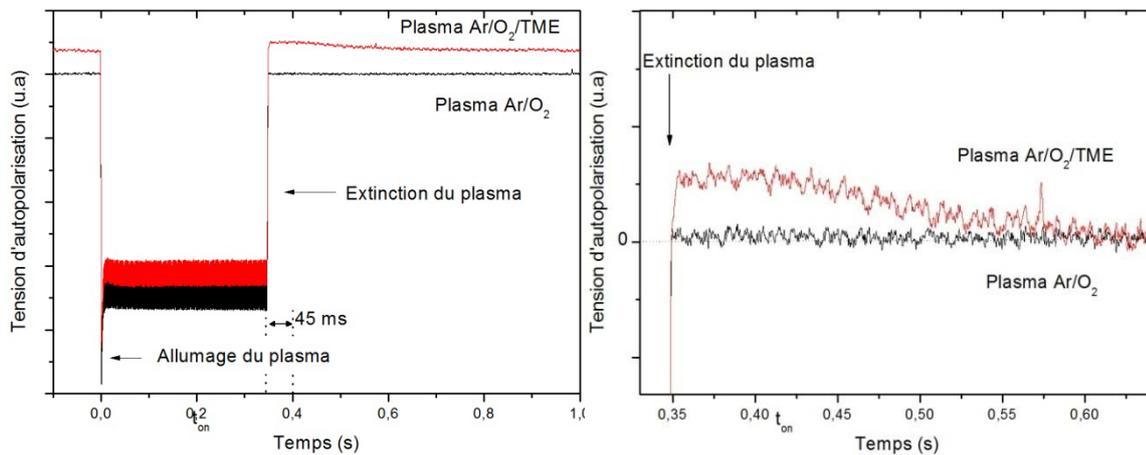


Figure 4-1 : Évolution de la tension d'autopolarisation pendant un plasma Ar/O_2 et un plasma $Ar/O_2/TME$ pulsé à une fréquence de 0,6 Hz et avec un rapport cyclique de 25 % ($t_{on} = 400$ ms et $t_{off} = 1200$ ms)

Nous pouvons tout d'abord constater sur cette figure que le temps effectif d'allumage du plasma est inférieur de 45 ms par rapport à la valeur de consigne du générateur de fonction. Nous avons étudié ce décalage en temps pour plusieurs fréquences et rapports cycliques et établi une relation linéaire entre le temps effectif et le temps de consigne ($t_{on, \text{effectif}} = t_{on, \text{fixé}} - 45$ ms). Ce décalage est donc probablement dû au temps de réponse du générateur radiofréquence.

En dehors de ces considérations techniques, nous pouvons observer une différence de variation de la V_{DC} lorsque la décharge contient du tétraméthylétain, au moment de l'allumage du plasma, mais également après l'extinction. Dans le cas d'une décharge Ar/O_2 , la tension d'autopolarisation reste complètement linéaire pendant toute la phase d'allumage du plasma, ainsi que pendant le t_{off} . En revanche, l'introduction de TME entraîne une diminution plus importante de la V_{DC} en valeur absolue, confirmant la formation de poudre en plasma pulsé.

Néanmoins l'amplitude des variations est suffisamment faible pour nous permettre de penser que seules des nanoparticules se forment. Le fait que la V_{DC} montre également une variation pendant le t_{off} semble confirmer la présence de poudres pendant au moins 200 ms après l'extinction de la décharge.

3. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES TEMPS D'ALLUMAGE ET D'EXTINCTION DE LA DÉCHARGE SUR LES PROPRIÉTÉS DES FILMS D'OXYDE D'ÉTAIN

Un générateur de fonction a été relié au générateur radiofréquence afin de pouvoir l'utiliser en mode pulsé, comme nous l'avons décrit au chapitre 2. En programmant la fonction « impulsion » du générateur de fonction, le réglage de l'allumage du générateur RF s'effectue en fixant une fréquence f_p , un rapport cyclique DC et un *level*¹⁷, qui permet de modifier la puissance fournie au plasma.¹⁸

A partir de l'étude de la V_{DC} en mode continu, nous avons fait l'hypothèse qu'à partir de 150-200 ms, la croissance des nanoparticules se faisait par des mécanismes de dépôt radicalaire. En faisant varier les temps d'allumage dans une gamme de 0 à 1 s, nous devrions donc pouvoir discerner les différentes phases de croissance des poudres. De plus, les temps d'extinction doivent être de l'ordre de la seconde, afin d'être supérieur au temps de séjour des gaz ($\tau_{gaz} \approx 0,5$ s), pour s'assurer que les poudres formées soient d'une part, entraînées par les gaz vers le groupe de pompage, et d'autre part, redéposées dans le réacteur. De cette façon, nous pouvons espérer nous placer dans les conditions optimales de formation de nanoparticules, et donc potentiellement de nanocristaux, permettant ainsi une amélioration des propriétés des films d'oxydes d'étain.

Dans cette première partie, nous allons étudier l'influence du temps d'allumage à temps d'extinction fixe et réciproquement, sur les propriétés optiques, électriques et structurales des films de SnO_2 , afin de déterminer si le mode pulsé peut permettre une amélioration significative des couches minces déposées. Les paramètres que nous avons gardés constant au cours de cette étude sont rappelés dans le tableau 4-1.

¹⁷ Le réglage du *level* sur le générateur de fonction permet de régler la puissance délivrée par le générateur radiofréquence, lorsque les dépôts se font en mode RF pulsé.

¹⁸

Tableau 4-1 : Conditions standards de dépôt de SnO₂ par PECVD

Paramètres	Conditions usuelles
Pression	15 Pa
Puissance du générateur RF alimentant l'électrode douche, Pd	20 W
Puissance du générateur alimentant l'électrode porte-substrat, P _{ps}	20 W
Débits de gaz :	
Argon	3 sccm ¹⁹
Oxygène	13 sccm
Tétraméthylétain, TME	0,15 sccm
Temps de traitement :	
Prétraitement	5 min
Dépôt	15 min

3.1. INFLUENCE SUR LA VITESSE DE CROISSANCE DES FILMS

L'épaisseur des films d'oxyde d'étain déposés par plasma pulsé a été déterminée par la méthode des enveloppes appliquées aux mesures de transmission optique (voir chapitre 2 §4.2.1). Pour discuter de l'influence des conditions opératoires en mode pulsé sur la vitesse de croissance des films, plusieurs approches ont été proposées afin de rendre compte au mieux de l'influence de chaque phase du traitement plasma (phase d'allumage du plasma, et phase d'extinction). La première méthode consiste à calculer la vitesse moyenne de dépôt, définie selon l'équation suivante :

$$V_m = \frac{\text{épaisseur}}{\text{temps total de traitement}} \quad \text{Équation 4-1}$$

Le temps total de traitement a été fixé à 15 minutes,, afin de comparer la vitesse moyenne de croissance d'un traitement pulsé, et d'un traitement continu.

Néanmoins, cette méthode ne permet pas de rendre compte de l'efficacité de chaque traitement, en terme d'énergie. En effet, en plasma pulsé, la puissance apportée au plasma doit être pondérée du rapport cyclique. Cette puissance moyenne est calculée en utilisant l'expression suivante :

$$\langle P \rangle = P_{\text{pic}} \frac{t_{\text{on}}}{t_{\text{on}} + t_{\text{off}}} \quad \text{Équation 4-2}$$

¹⁹ Sccm: standard cubic centimeter per minute. 1 cm³/min à 0°C et à la pression atmosphérique. Soit 133 cm³/s à 15 Pa et 25°C.

Où $\langle P \rangle$ est la puissance moyenne et P_{pic} est la puissance appliquée à l'électrode douche par le générateur RF. Elle est fixée à 20 W pour cette série d'expériences. Nous avons donc tracé la vitesse de croissance en fonction de la puissance moyenne appliquée à la décharge. Dans notre cas, la puissance pic étant fixée, cette étude revient à étudier le rôle du DC. Néanmoins, en l'exprimant en termes de puissance moyenne, nous pourrions avoir une idée de l'efficacité énergétique de la décharge en mode pulsé.

Dans notre démarche d'étude du dépôt par plasma pulsé, nous avons également cherché à déterminer la part de dépôt ayant lieu pendant la phase où le substrat est soumis au plasma, et pendant la phase d'extinction de la décharge. Nous avons donc défini une vitesse de dépôt rapportée au temps total d'exposition du substrat à la décharge. En effet, pour les deux séries d'échantillons que nous allons présenter, ce temps n'est pas constant. Pour un temps de traitement de 15 minutes, si le temps d'allumage est gardé constant, mais que le temps d'extinction augmente, le substrat sera soumis au plasma moins longtemps. En divisant l'épaisseur du film déposé par le temps d'exposition total (équation 4-3), nous pouvons ainsi estimer si, pour un même temps d'exposition au plasma, la vitesse de croissance reste la même au cours des différents traitements.

$$t_{exp,T} = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \times \text{temps de traitement} \quad \text{Équation 4-3}$$

Dans le cas extrême où il n'y aurait pas de dépôt pendant la phase d'extinction de la décharge, cette vitesse serait constante. Bien que cette hypothèse soit peu probable, il est intéressant de discuter des cas correspondant aux situations extrêmes, afin de mieux rendre compte de l'influence de chaque paramètre.

Nous avons donc calculé les vitesses de croissances des films, selon ces différentes définitions, pour les séries d'échantillons déposés à temps d'extinction fixe, puis à temps d'allumage fixe. Nous avons ensuite tenté de découpler le rôle des phases on et off, sur la croissance du film.

3.1.1 RÔLE DU T_{ON}

Dans cette première série, les films d'oxyde d'étain sont déposés sur verre, en utilisant les conditions standards de dépôt, et en fixant un t_{off} à 100 ms (série t_{on1}). Ce temps a ensuite été allongé à 1000 ms (série t_{on2}), afin de favoriser l'élimination des poudres de la décharge, mais également un renouvellement du flux gazeux. Le temps de passage des espèces a en effet été estimé comme étant inférieur à la seconde (chapitre 2 §2.1.5). Le temps d'allumage varie entre

100 et 1000 ms. Les conditions de rapports cycliques et fréquences pour la série t_{on1} sont résumées dans le tableau 4-2.

Tableau 4-2 : Fréquences et rapports cycliques utilisés pour la série t_{on1}

t_{on} (ms)	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
t_{off} (ms)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Fréquence de l'impulsion (Hz)	5	3,3	2,5	2	1,7	1,4	1,3	1,1	1	0,9
Rapport cyclique (%)	50	67	75	80	84	86	88	89	90	91

Nous avons donc dans un premier temps tracé l'évolution de la vitesse de croissance moyenne en fonction de l'augmentation du temps d'allumage, en calculant le rapport de l'épaisseur estimée par transmission optique et du temps de dépôt de 15 minutes. Sur la figure 4-2, nous constatons que la vitesse de croissance moyenne du film reste à peu près constante autour d'une valeur de 0,35 nm/s, lorsque le temps d'allumage du plasma passe de 100 ms à 1000 ms. La vitesse de croissance d'un film déposé en continu est reportée sur la figure. Celle-ci est du même ordre de grandeur que les valeurs calculées dans ces conditions de dépôt en mode pulsé. Néanmoins, ces valeurs ne tiennent pas compte de la diminution de la puissance moyenne appliquée au substrat lorsque le temps d'allumage diminue.

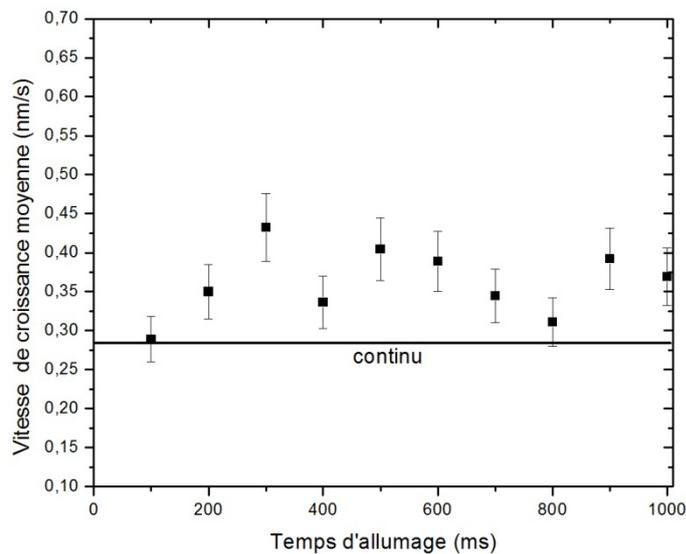


Figure 4-2 : Variation de la vitesse de croissance moyenne de film d'oxyde d'étain déposé pendant 15 minutes par plasma pulsé, avec $t_{off} = 100$ ms, en fonction du temps d'allumage.

Nous avons donc tracé la vitesse de croissance moyenne en fonction de la puissance moyenne apportée (figure 4-3). La vitesse de croissance passe ainsi de 0,28 à 0,45 nm/s, lorsque la puissance moyenne déposée passe de 10 à 15 W puis semble diminuer lorsque la puissance augmente davantage. La vitesse de croissance moyenne calculée pour un film déposé en continu, donc avec une puissance 20 W, correspond à la vitesse de croissance obtenue en plasma pulsé avec une puissance d'environ 10 W. Ce graphique permet de rendre compte de l'efficacité du plasma pulsé en termes de croissance. La dispersion des résultats ne permet toutefois pas de conclure sur une éventuelle puissance optimale de fonctionnement en mode pulsé.

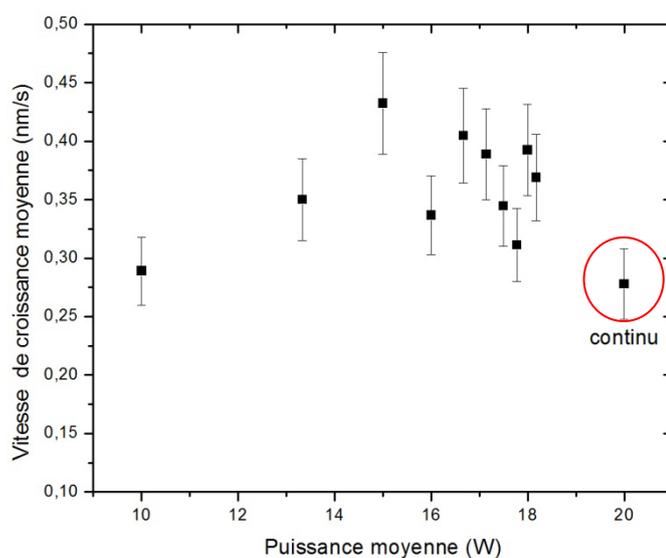


Figure 4-3 : Variation de la vitesse de croissance moyenne des films d'oxyde d'étain en fonction de la puissance moyenne apportée à la décharge, pour un temps d'extinction constant de 100 ms.

Nous avons également calculé la vitesse de croissance rapportée au temps total d'exposition. La figure 4-4 montre que la vitesse de croissance rapportée au temps d'exposition total diminue lorsque le temps d'allumage augmente. Cela signifie que pour 1 seconde d'exposition au plasma, la quantité de film déposée sur le substrat diminue à mesure que le temps d'allumage augmente. Lorsque le temps d'allumage augmente, mais que le temps de dépôt reste fixé à 15 minutes, la durée pendant laquelle le substrat est dans la phase d'extinction diminue. Cette courbe pourrait donc indiquer qu'une partie du dépôt a lieu pendant la phase d'extinction.

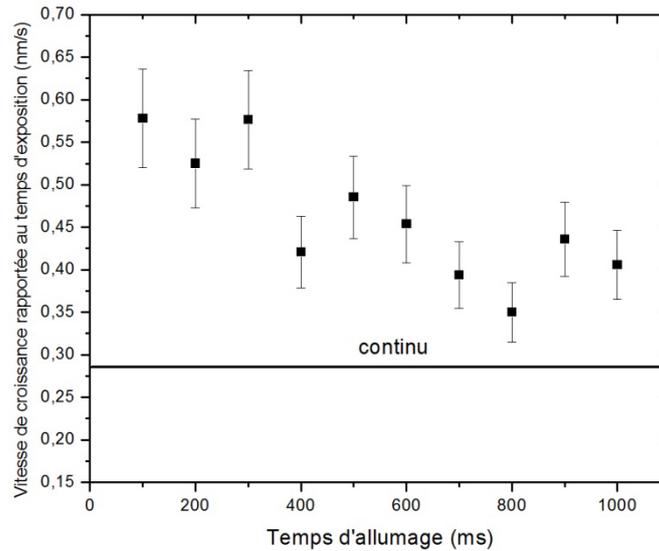


Figure 4-4: Variation de la vitesse de croissance calculée en fonction du temps d'exposition total, pour des films déposés pendant 15 minutes, avec un temps d'extinction de 100 ms, en fonction du temps d'allumage

Cette variation de la vitesse de croissance rapportée au temps d'exposition total pourrait également signifier que l'équilibre dépôt/ablation du film est modifié par la diminution du temps d'allumage. Plus le substrat est soumis au plasma, et plus les processus d'ablation sont favorisés. L'utilisation d'un plasma pulsé avec des temps d'allumage court permet donc une diminution des temps de traitements pour l'obtention d'une même épaisseur d'oxyde d'étain. Cela démontre un des avantages du recours à une décharge pulsée pour le dépôt sur polymère.

Le peu de variations observées sur la vitesse de croissance moyenne en fonction du t_{on} sur cette première série d'échantillon pourrait refléter un temps d'extinction trop court : le but initial de stopper la croissance des poudres à leurs premiers stades par l'utilisation d'une décharge pulsée ne serait pas atteint. Nous verrons plus loin (§3.2) l'effet sur la morphologie des films de ces conditions de pulsation. Afin de vérifier le rôle du t_{on} , nous avons effectué une deuxième série t_{on2} , en allongeant le temps d'extinction à 1 s, pour des temps d'allumage faibles (<400 ms). La figure 4-5-a montre que malgré une augmentation de la puissance moyenne appliquée à la décharge, la vitesse de croissance moyenne diminue, à l'exception du dépôt réalisé avec un t_{on} de 50 ms. Comme précédemment, ceci peut indiquer une diminution des processus d'ablation pendant les phases d'allumage. Cette courbe peut aussi être le signe que la puissance apportée au plasma est suffisante pour amorcer les réactions responsables de la croissance du film de SnO_2 et que la diminution de la puissance moyenne n'a pas d'influence sur la vitesse de croissance, dans cette gamme de puissance.

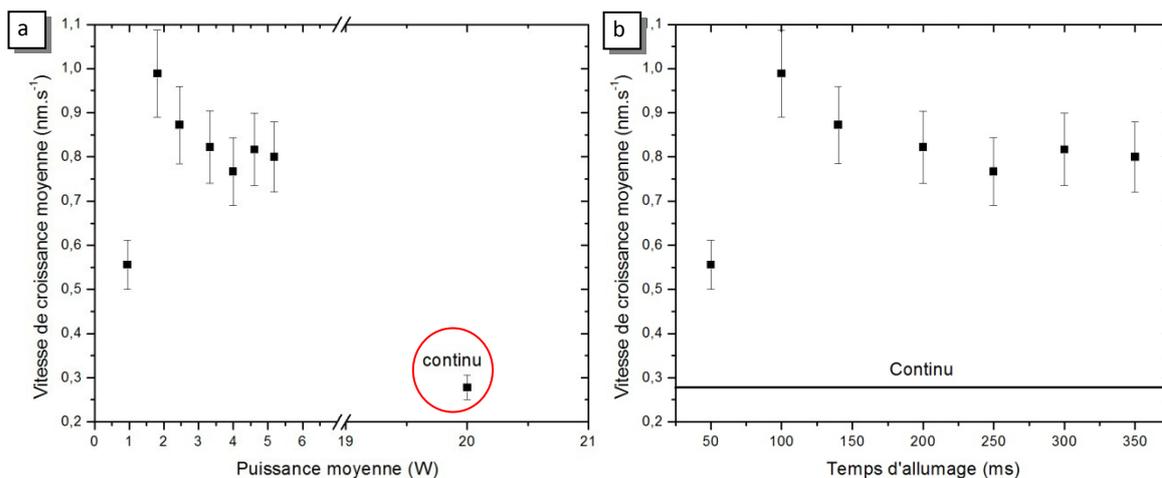


Figure 4-5 : Variation de la vitesse de croissance moyenne des films déposés pendant 15 minutes par plasma pulsé, a) en fonction de la puissance moyenne appliquée et b) en fonction du temps d'allumage du plasma, pour un temps d'extinction de 1000 ms

La figure 4-5-b montre que pour cette série, la vitesse de croissance moyenne est 3 fois plus importante lorsqu'on la compare à celle obtenue en mode continu, ou à la série t_{on1} . Cela souligne le rôle du t_{off} sur la croissance du dépôt. La différence de vitesse de croissance constatée entre le film obtenu pour un t_{on} de 50 ms et les films obtenus avec des t_{on} supérieures pourraient être due au rôle des poudres formées dans la phase plasma. Nous avons donc reporté sur un même graphique, l'évolution de la V_{DC} pendant un plasma continu, dans les conditions standards, et la vitesse de croissance moyenne en fonction du temps d'allumage de la décharge, pour un temps d'extinction constante de 1000 ms.

La figure 4-6 semble montrer une corrélation entre les modifications de pentes de la V_{DC} dues aux différentes phases de croissance des poudres, et les vitesses de croissance mesurées à partir de films déposés par plasma pulsé à différents temps d'allumage. Le changement de pente observé sur la V_{DC} autour de 200 ms, coïncide avec la stabilisation observée sur l'évolution de la vitesse de croissance en fonction du t_{on} . L'observation de la morphologie des films permettra de vérifier cette hypothèse.

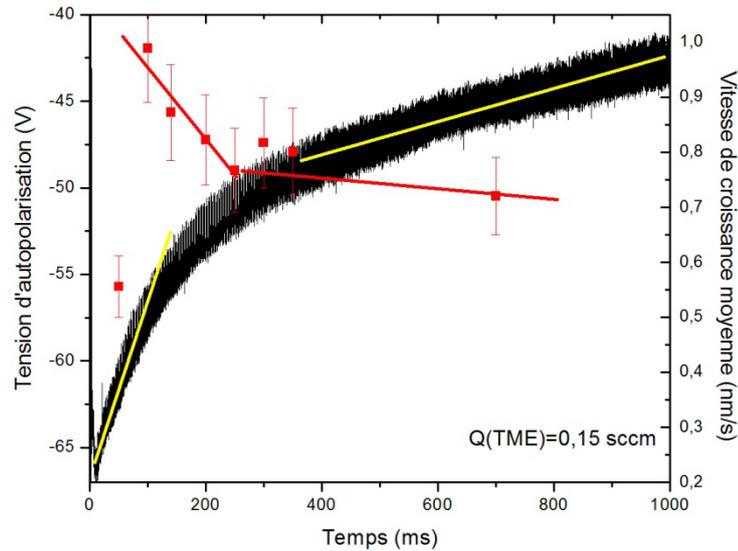


Figure 4-6 : Évolution de la V_{DC} mesurée pendant un plasma continu dans les conditions standards, et de la vitesse de croissance de films déposés par plasma pulsé avec un temps d'allumage variable et un temps d'extinction de 1000 ms

3.1.2 RÔLE DU T_{OFF}

Nous avons ensuite préparé une série d'échantillon en fixant le temps d'allumage de la décharge à 100 ms, puis nous avons fait varier le temps d'extinction entre 100 et 1000 ms, en se plaçant dans les conditions standards de dépôt. Le tableau suivant résume les conditions de fréquences et rapports cycliques utilisés.

Tableau 4-3 : Fréquences et rapports cycliques utilisés pour la série t_{off}

t_{off} (ms)	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
t_{on} (ms)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Fréquence de l'impulsion (Hz)	5	3,3	2,5	2	1,6	1,4	1,3	1,1	1	0,9
Rapport cyclique (%)	50	33	25	20	16	14	13	11	10	9

Comme précédemment, nous avons reporté la vitesse de croissance moyenne des films déposés dans ces conditions, en fonction du temps d'allumage (figure 4-7). La vitesse de croissance moyenne d'un film obtenu en mode continu apparait sur la courbe pour un temps d'extinction nul. Contrairement à ce que nous avons observé sur les séries t_{on} précédentes, l'augmentation du temps d'extinction a une influence importante sur la vitesse de croissance moyenne des films. Sa valeur est quadruplée lorsque t_{off} passe de 100 à 800 ms. Les films

déposés par plasma pulsé dans ces conditions ont tous une vitesse de croissance supérieure au film obtenu en mode continu.

Nous remarquons également qu'à partir de 800 ms, la vitesse de croissance semble atteindre un palier, à $1,2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$.

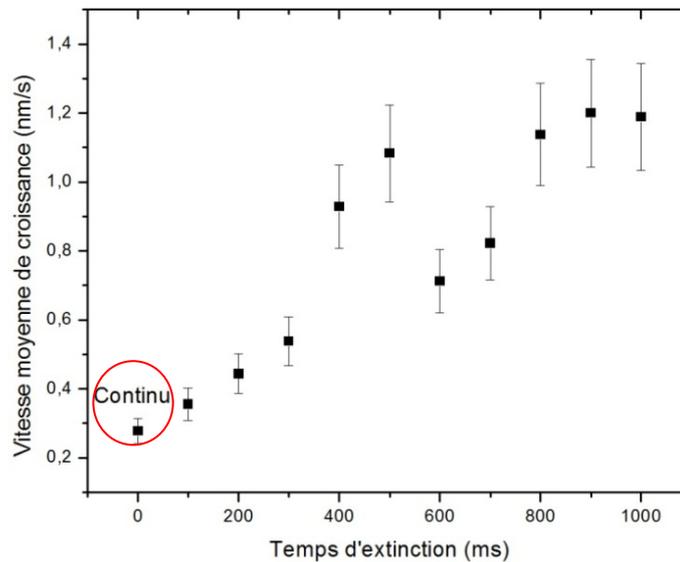


Figure 4-7 : Variation de la vitesse de croissance moyenne des films déposés pendant 15 minutes par plasma pulsé, avec l'augmentation du temps d'extinction du plasma, pour un temps d'allumage de 100 ms

La croissance des films pendant le t_{off} peut être liée au temps de passage des gaz dans la décharge. En effet, en considérant notre réacteur comme un modèle de réacteur idéal de type piston, nous pouvons estimer que selon le temps pendant lequel la décharge est éteinte, une quantité plus ou moins importante de mélange précurseur non décomposé aura été introduite.

W. Morscheidt et al. ont modélisé les réactions chimiques ayant lieu dans notre plasma, et déterminé les espèces présentes majoritairement (figure 4-8) [Mor07].

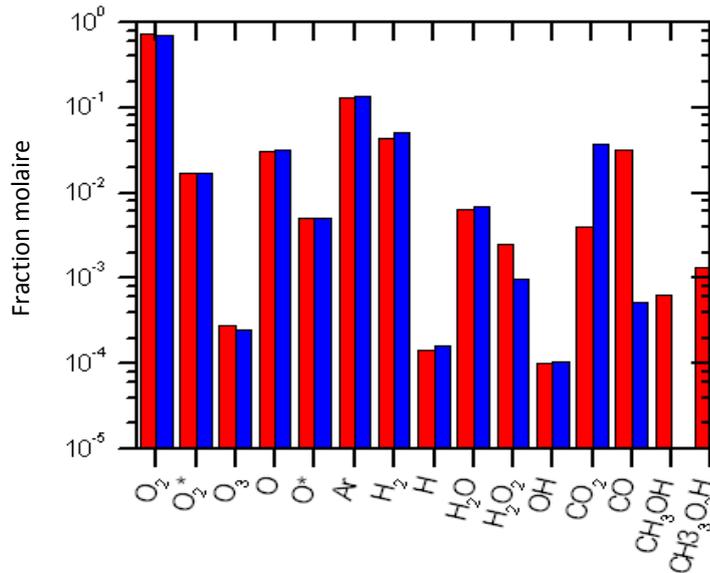
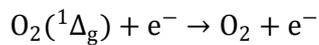


Figure 4-8: Espèces présentes dans un plasma de dépôt d'oxyde d'étain par PECVD, selon le modèle développé par W. Morscheidt et al.

L'oxygène est présent sous deux formes métastables : O_2^* et O^* . L'oxygène singulet O_2^* est présent dans deux états : $^1\Delta_g$ et $^1\Sigma_g^+$ dont les durées de vie sont respectivement de 45 minutes et 7 secondes. Ils sont créés par impact électronique, mais également consommés à 85 % par les électrons, selon l'équation 4-4.



Équation 4-4

Lorsque la décharge est éteinte, la densité électronique chute rapidement, et l'oxygène singulet, très réactif, peut être à l'origine de l'augmentation de la vitesse de croissance du film observée pendant le t_{off} . Plus le t_{off} est long, et plus il y a de précurseur introduit dans la décharge pour réagir avec l'oxygène métastable.

Nous avons également calculé la vitesse de croissance des films en fonction du temps d'exposition au plasma.

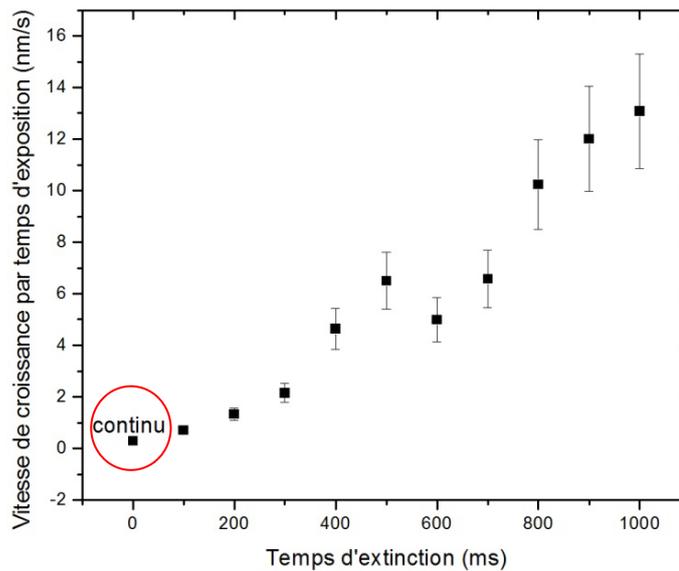


Figure 4-9: Variation de la vitesse de croissance calculée par rapport au temps d'exposition total au plasma, pour des films déposés pendant 15 minutes, avec un temps d'allumage de 100 ms, en fonction du temps d'extinction

La figure 4-9 montre une augmentation linéaire de la vitesse de croissance rapportée au temps d'exposition total du film. Cette vitesse est quasiment multipliée par 10 lorsqu'on passe de 100 ms à 1000 ms de t_{off} . Cette tendance peut s'expliquer de deux façons :

- 1) Soit la vitesse de croissance pendant le t_{on} (fixé à 100 ms) est indépendante de la durée du t_{off} et cela indiquerait donc une forte croissance du film en « post-décharge »,
- 2) Soit la vitesse de croissance du film pendant le t_{on} augmente proportionnellement à la durée de la phase d'extinction.

Les séries $t_{\text{on}1}$ et $t_{\text{on}2}$ précédentes montrent que pour un même t_{on} plus le t_{off} est élevé, et plus la vitesse de croissance moyenne calculée est grande. Les deux mécanismes peuvent donc être responsables de l'augmentation du dépôt de film lorsque le t_{off} augmente.

Comme pour les séries précédentes, la figure 4-10 permet de rendre compte de l'effet de l'augmentation de la puissance moyenne transmise à la décharge, sur la vitesse de croissance des films. Lorsque celle-ci augmente, la vitesse de croissance diminue, jusqu'à atteindre la vitesse de croissance calculée pour un film déposé en plasma continu, avec une puissance de 20 W. La même conclusion que dans le cas de la série $t_{\text{on}2}$ peut être tirée. La diminution de la vitesse de croissance lorsque la puissance moyenne augmente, c'est-à-dire lorsque le temps d'extinction augmente, peut aussi être attribué à une diminution du nombre de cycle on/off. Néanmoins B. Kim et S. Kim rapportent également une augmentation de la vitesse de croissance de films de SiN, déposés par PECVD pulsé, lorsque la puissance moyenne diminue, indépendamment du rapport cyclique [Kim09]. Des mesures in-situ par IEA (Ion Energy

Analyser) leur ont permis de lier cette augmentation de la vitesse de croissance, au rapport entre la densité d'ions de haute énergie et la densité d'ions de basse énergie.

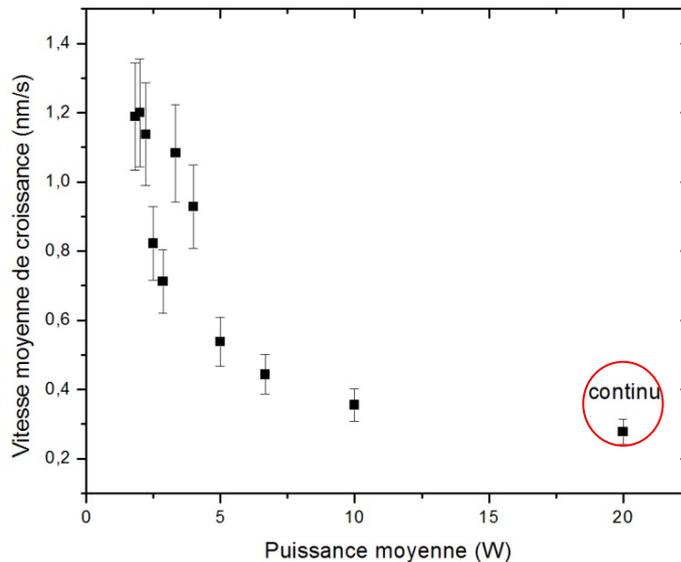


Figure 4-10 : Variation de la vitesse de croissance moyenne des films d'oxyde d'étain en fonction de la puissance moyenne apportée à la décharge, pour un temps d'allumage constant de 100 ms.

3.1.3 CONCLUSION SUR L'INFLUENCE DES t_{ON} ET t_{OFF} SUR LA VITESSE DE CROISSANCE DES FILMS DE SnO_2

Pendant le t_{on} , les électrons soumis au champ électrique acquièrent une énergie élevée et entraînent la formation d'ions et de radicaux par des collisions avec les molécules de gaz. Dès que la décharge est éteinte, et pendant une dizaine de microsecondes dans le cas d'un plasma de silane, la plupart des électrons sont rapidement consommés par des réactions de recombinaisons avec les ions positifs et des réactions d'attachements aux neutres [And04] [Kus88]. Pendant la phase d'extinction du plasma, il n'y a plus de créations de radicaux et d'ions par collisions électroniques.

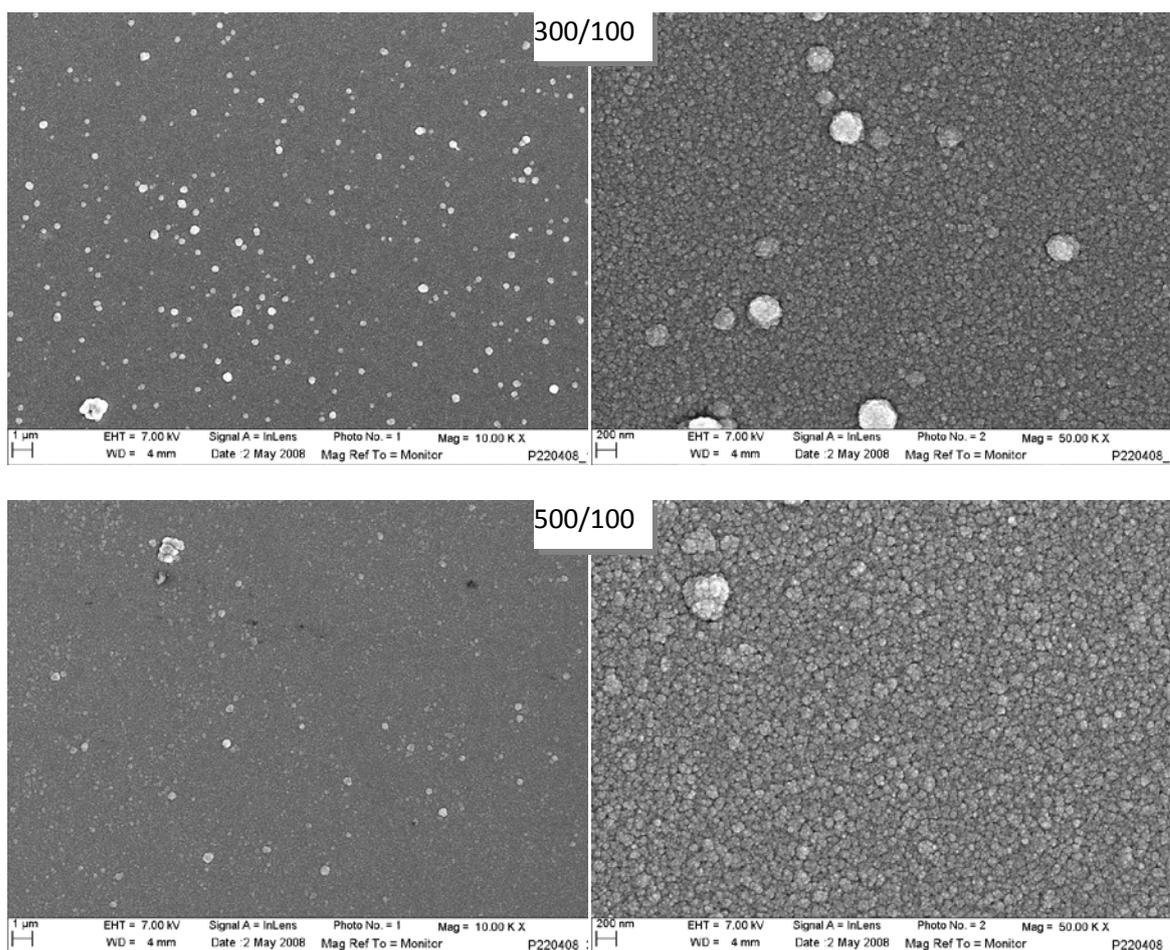
En revanche, les espèces métastables telles que l'oxygène singulet, ainsi que des espèces neutres peuvent participer activement à la croissance du film pendant le t_{off} . Les gaz plasmagènes qui continuent à circuler dans le réacteur, vont également participer aux réactions radicalaires conduisant à la formation d'oxyde d'étain.

Les variations de t_{on} pour des t_{off} supérieurs au temps de séjour des gaz nous ont permis de mettre en évidence un lien entre la vitesse de croissance moyenne, et l'évolution de la V_{DC} .

3.2. MODIFICATION DE LA MORPHOLOGIE DES FILMS EN FONCTION DES TEMPS D'ALLUMAGE ET D'EXTINCTION

3.2.1 EN FONCTION DU t_{on}

Les images MEB des films d'oxyde d'étain déposés avec un temps d'extinction fixe de 100 ms et un temps d'allumage de 300, 500 et 1000 ms permettent de constater la présence d'un grand nombre de poudre pour les films déposés à 300 et 500 ms de temps d'allumage (figure 4-11). Pour un temps d'allumage de 1000 ms, le film semble beaucoup plus homogène et les poudres sont absentes de la surface analysée. La première conclusion que nous pouvons en tirer est qu'il apparait qu'un contrôle des poudres peut être fait en modifiant le plasma pulsé. En revanche, nous voyons que dans ces conditions de décharge, le fait de pulser le plasma à des temps courts ne signifie pas forcément que moins de poudres arriveront sur le dépôt d'oxyde d'étain, contrairement à ce que nous pouvions présupposer.



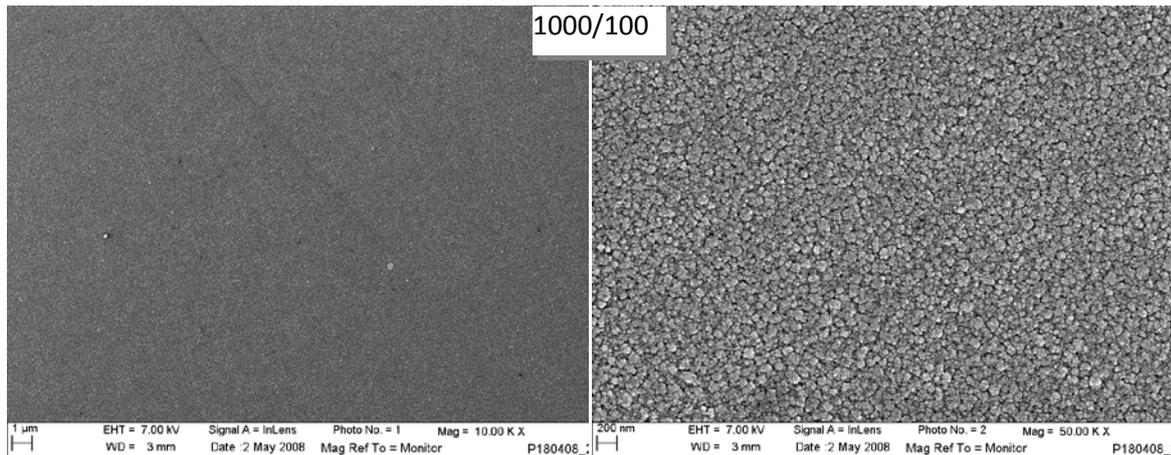


Figure 4-11: Images MEB-FEG de films de SnO₂ déposés par plasma pulsé avec un t_{off} de 100 ms et un t_{on} de 300, 500 et 1000 ms, à une échelle de 1 µm et 200 nm.

L'absence de poudre à la surface du film déposé avec un t_{on} de 1000 ms pourrait être due à une taille de poudre trop importante. En effet, bien que les forces électriques, et ioniques, soient prépondérantes pour des poudres nanométriques, la force de pesanteur ne peut plus être négligée à partir d'une certaine taille. Nous reviendrons sur le calcul des forces au paragraphe 4, lorsque nous aborderons le modèle développé en parallèle au laboratoire, dans le cadre de la thèse de G. Golshiri.

En comparant la vitesse de croissance des films de la série $t_{\text{on}2}$ et l'évolution de la V_{DC} , nous avons établi un parallèle entre les différences de pentes observées sur les deux graphiques. La diminution de la vitesse de croissance avec l'augmentation du t_{on} dans ces conditions de pulse semblerait être corrélée aux phases de croissance des poudres. En effet, si l'on fait l'hypothèse que le flux de précurseur introduit dans la décharge est consommé soit par la croissance de poudre, soit par la croissance du film, en dehors des pertes par le pompage ou par absorption aux parois, la vitesse de croissance du film est directement liée à la formation des poudres. Lorsque les poudres grossissent par dépôt radicalaire, la vitesse de croissance du film diminue. En observant les images MEB de films d'oxyde d'étain déposés par plasma pulsé en fixant le t_{off} à 1000 ms, pour 3 t_{on} différents (50, 100 et 700 ms), nous constatons une modification de la quantité de poudres accumulées à la surface (figure 4-12).

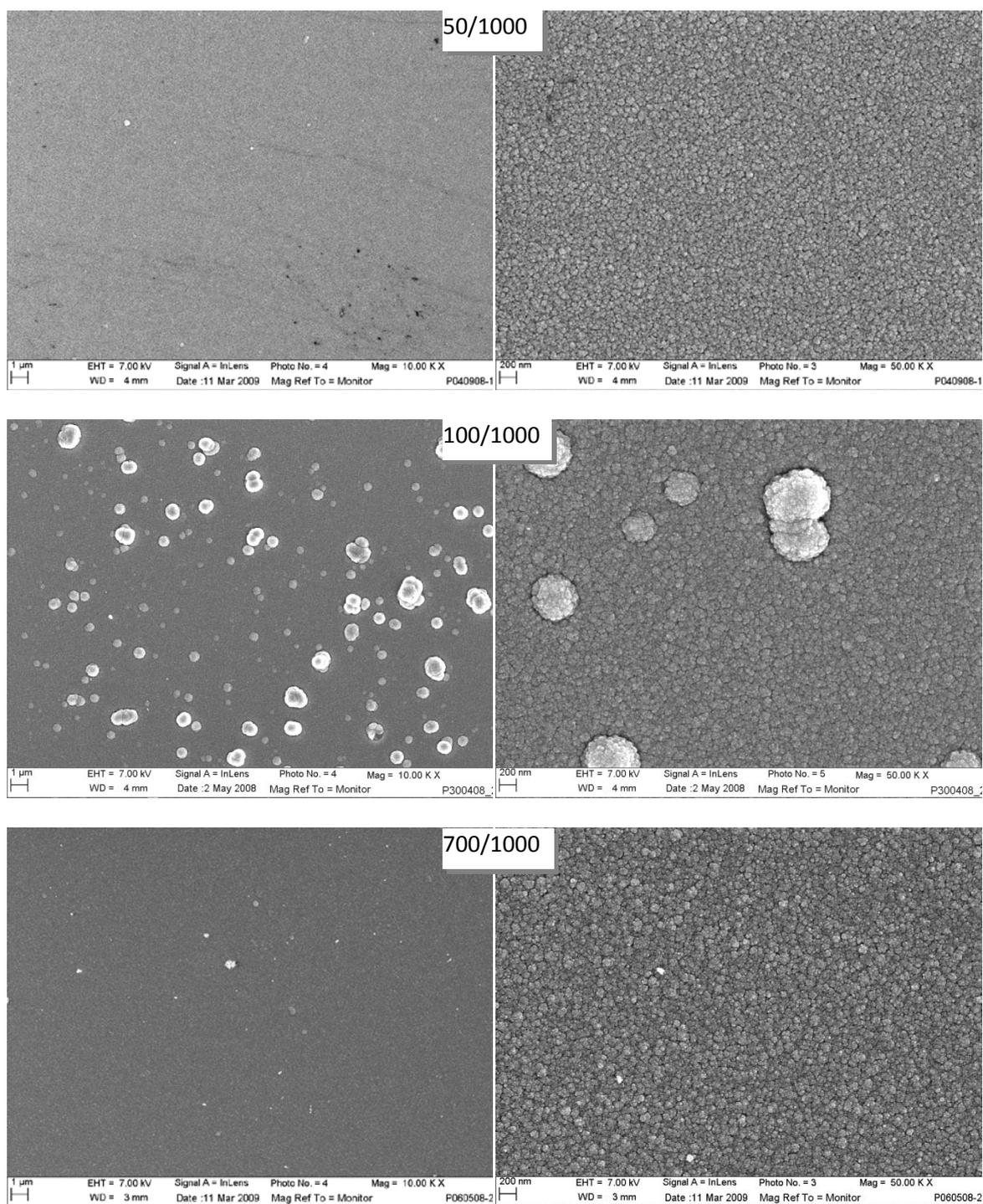


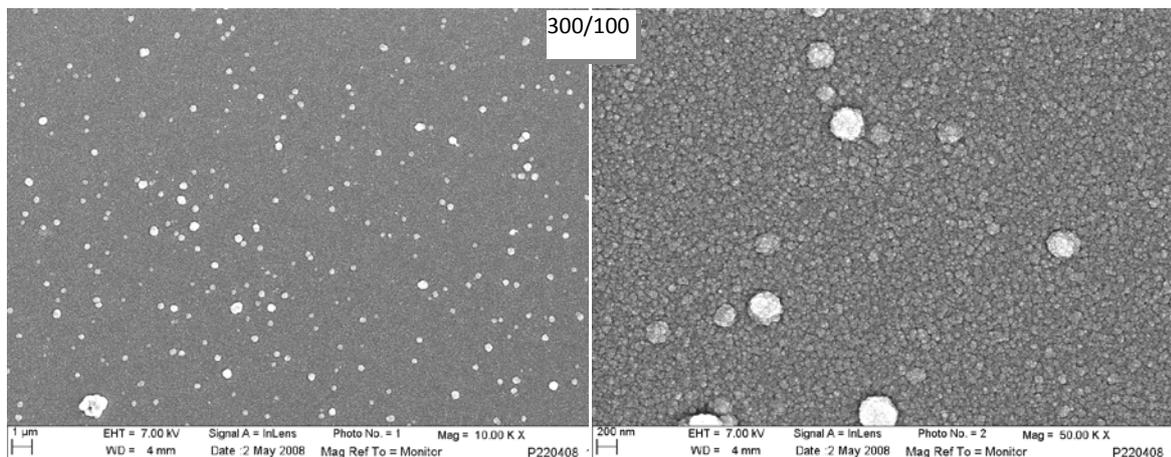
Figure 4-12: Images MEB-FEG de films de SnO₂ déposés par plasma pulsé avec un t_{off} de 1000 ms et un t_{on} de 50, 100 et 700 ms, à une échelle de 1 μm et 200 nm. Les vitesses de croissances moyennes sont respectivement égales à 0,55 nm.s⁻¹, 1 nm.s⁻¹ et 0,72 nm.s⁻¹

Les poudres visibles sur le film déposé avec un t_{on} de 100 ms sont agglomérées et atteignent des diamètres supérieurs au micromètre. Dans les deux autres cas, il n'y a pas de poudres visibles sur la surface analysée. L'agglomération des poudres pour un t_{on} de 100 ms semble confirmer l'hypothèse que nous formulions au chapitre précédent (§4), sur les mécanismes de croissance des particules.

3.2.2 EN FONCTION DU t_{off}

En termes de formation de poudres, l'extinction du plasma permet de stopper la croissance des poudres. Celles-ci ne subissent alors plus les forces électrostatiques de la décharge. Leurs mouvements en post-décharge ne sont dus qu'aux forces de gravité, d'entraînement par les gaz, et de thermophorèse. Les poudres vont ainsi pouvoir se déposer entre autres sur les parois du réacteur. Lors du cycle de pulsation suivant, la croissance des poudres recommence ainsi à partir de la phase de fragmentation du précurseur. Dans l'hypothèse où le temps d'extinction n'est pas assez long pour permettre aux poudres de quitter totalement la décharge, les poudres préalablement formées peuvent reprendre leur croissance, en même temps qu'une nouvelle génération commence. Ainsi, l'observation de la morphologie des films déposés dans ces conditions pourrait révéler une distribution granulométrique très dispersée.

Les images MEB de films déposés avec un temps d'allumage fixe de 300 ms et un temps d'extinction de 100 et 1000 ms sont reportées sur la figure 4-13, à une échelle de 1 micromètre et 200 nm. La présence de nombreuses poudres sur le film déposé avec un temps d'extinction de 100 ms pourrait confirmer l'hypothèse que nous venons de formuler.



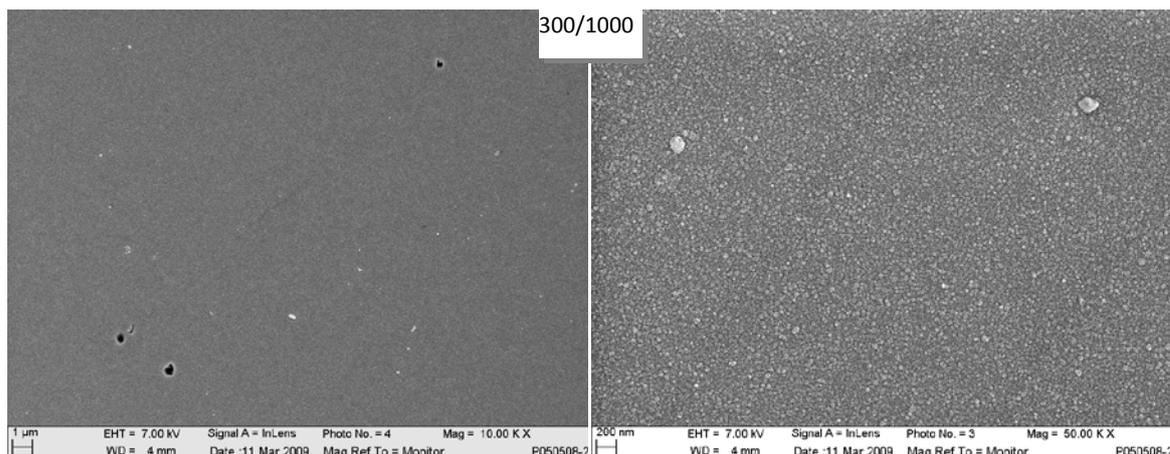


Figure 4-13: Images MEB-FEG de films d'oxyde d'étain déposés par plasma pulsé avec un temps d'extinction variable. Sur les figures sont indiqués t_{on}/t_{off} . Les vitesses de croissance moyenne sont respectivement de $0,57$ et $0,8 \text{ nm.s}^{-1}$

L'absence de poudres visibles sur l'image du film déposé avec un temps d'extinction de 1000 ms pourrait indiquer, comme nous l'avons déjà mentionné, que la croissance des poudres a été stoppée. Ainsi à chaque phase d'allumage de 300 ms, la croissance des poudres reprend à la première étape de leur formation. Le fait qu'aucune poudre ne soit visible sur cette image n'exclue pas le fait qu'il puisse y avoir des particules déposées à d'autres endroits du substrat. Néanmoins, par comparaison avec la figure 4-12, cela laisse penser qu'une faible densité de poudre s'est accumulée sur le substrat. Nous pouvons également constater une diminution de la granulométrie du film de SnO_2 déposé, avec l'augmentation du t_{off} , qui ne peut s'expliquer par la différence d'épaisseur des deux films observés. En effet, le film déposé avec un t_{off} étant plus épais, la tendance inverse aurait dû être observée si la croissance des poudres avaient lieu sur le film. Cette tendance semblerait donc bien confirmer l'élimination des poudres de plus gros diamètres pendant la phase d'extinction de la décharge.

3.3. INFLUENCE SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES FILMS DÉPOSÉS

Dans un premier temps, nous avons mesuré par la méthode 4 pointes, la résistance carrée des films déposés. Nous avons ensuite, pour les 3 séries déposés, tracés les résistivités des films en fonctions des t_{on} ou t_{off} . Afin de comprendre les variations observées, nous avons également dans certain cas, réalisé des mesures par effet Hall, afin de suivre les modifications de la densité de porteurs et de leur mobilité. Les variations de l'énergie du gap, ainsi que de la position du niveau de Fermi ont aussi été étudiées.

3.3.1 RÔLE DU t_{on}

La résistance carré des films de la série de dépôt t_{on1} a été mesurée par la méthode 4 pointes. La résistivité a ensuite été calculée en multipliant la valeur de la résistance carrée, à l'épaisseur déterminée précédemment (environ 300 nm). Les résultats sont reportés sur la figure 4-14, en fonction du temps d'allumage. La résistivité des films obtenus à des temps d'allumage faibles est 2 à 3 fois plus élevée que la résistivité des films obtenus à des temps plus longs. Aucune tendance ne se dégage distinctement de ce graphique. La dispersion des mesures peut s'expliquer par la présence des poudres à la surface de certains films, pouvant entraîner une inhomogénéité de la conductivité des films en surface. La comparaison avec la résistivité du film déposé en continu dans les conditions standards montrent que, dans ces conditions de plasma pulsé, soit avec une t_{off} de 100 ms, les propriétés électriques des films d'oxyde d'étain sont améliorées lorsque le temps d'allumage est supérieur à 200 ms.

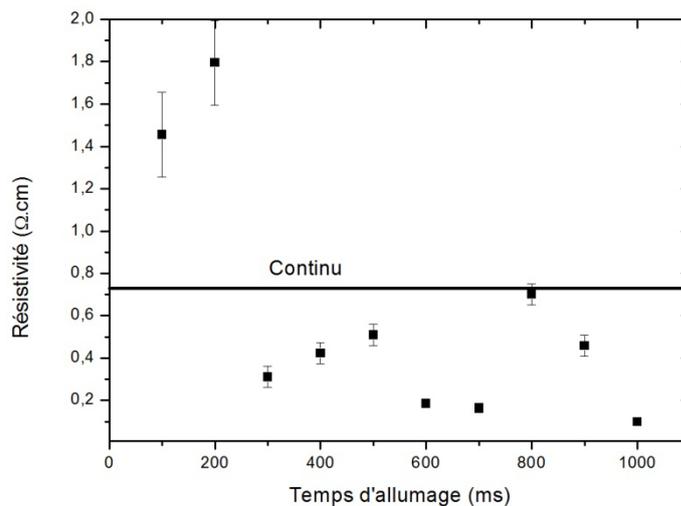


Figure 4-14 : Variation de la résistivité moyenne de films d'oxyde d'étain déposés par plasma pulsé, en fonction du temps d'allumage

Afin de vérifier cette tendance, nous avons ensuite mesuré la résistance carré des films de la série d'échantillons t_{on2} (figure 4-15). Les films obtenus dans ces conditions ont une épaisseur comprise entre 680 et 780 nm. La résistivité est divisée par 3 lorsque le temps d'allumage passe de 150 à 350 ms. La forte diminution de la résistivité observée figure 4-14 lors de l'augmentation du temps d'allumage semble donc se confirmer. Les résistivités obtenues dans ces conditions de plasma pulsé sont en moyenne 6 fois plus faibles que celle obtenue en mode continu. Les propriétés électriques des films d'oxyde d'étain sont également nettement améliorées par l'utilisation d'un temps d'extinction long.

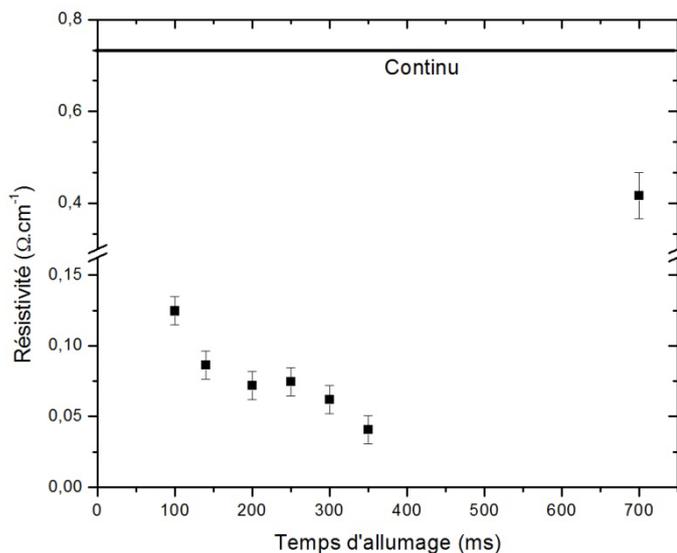


Figure 4-15 : Variation de l'épaisseur et de la résistivité des films déposés pendant 15 min par plasma pulsé, avec l'augmentation du temps d'allumage, pour un $t_{\text{off}} = 1000$ ms

Nous avons ensuite réalisé des mesures d'effet Hall sur cette série, afin de déterminer si cette diminution était due à une augmentation de la densité de porteurs ou à une augmentation de leur mobilité. La figure 4-16 montre que la mobilité des films diminue lorsque le temps d'allumage augmente, passant de 4,6 à 2,8 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. En revanche, la densité de porteurs triple lorsque le t_{on} passe de 150 à 350 ms (jusqu'à $6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Pour mémoire, les valeurs obtenues dans le cas d'un film déposé par plasma continu étaient de 1,2 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ pour la mobilité et de $8,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour la densité de porteurs. L'utilisation d'un plasma pulsé, dans ces conditions de traitement, permet donc d'améliorer considérablement les propriétés électriques des films d'oxydes d'étain, par l'augmentation de la densité de porteurs.

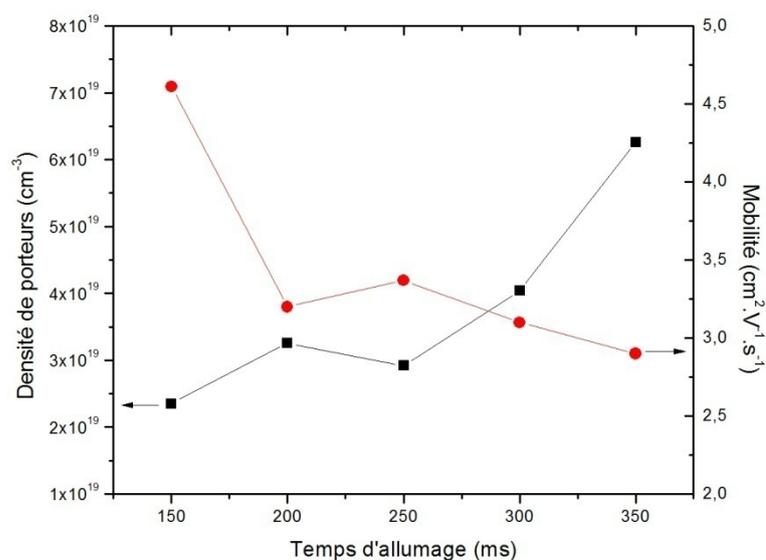


Figure 4-16 : Variation de la densité de porteurs et de la mobilité des films, avec l'augmentation du temps d'allumage du plasma, pour un t_{off} fixé à 1000 ms

3.3.2 RÔLE DU t_{off}

Sur la figure 4-17, nous avons reporté la résistivité des films, calculée en multipliant leur résistance carré par leur épaisseur moyenne estimée précédemment. La résistivité des films d'oxyde d'étain déposés avec un t_{on} de 100 ms chute brutalement lorsqu'on passe de 100 à 200 ms de t_{off} , puis diminue jusqu'à atteindre une valeur limite vers 700 ms, autour de 0,2 $\Omega.cm$. La résistivité est ainsi divisée par 7 lorsque le temps d'extinction passe de 100 à 1000 ms. La résistivité du film déposé en continu est supérieure à la résistivité atteinte par les films d'oxyde d'étain obtenus dans ces conditions, à partir d'un t_{on} de 200 ms.

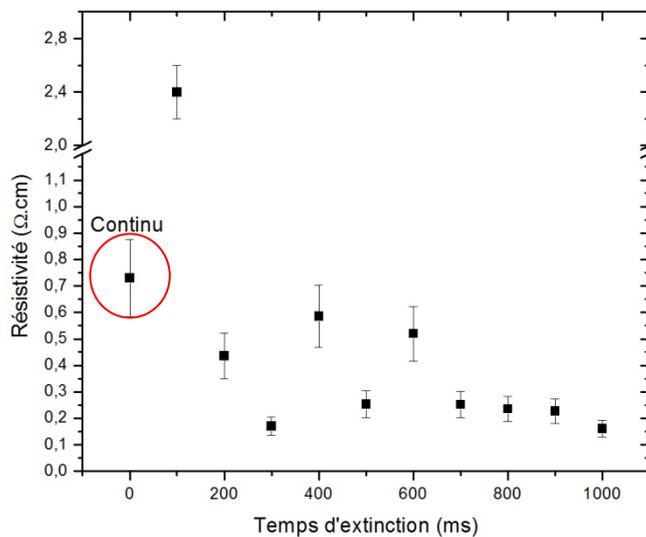


Figure 4-17: Variation de la résistivité moyenne de films d'oxyde d'étain déposés par plasma pulsé, en fonction du temps d'extinction

Les modifications de la conductivité des films en plasma pulsé pourraient être dues à un changement de composition chimique. En effet, si la croissance des films en mode pulsé est essentiellement due à des phénomènes ayant lieu lors des phases d'extinction de la décharge, nous pouvons supposer que les espèces participant à la croissance sont différentes. Nous avons donc effectué des analyses XPS des films, afin d'en déterminer la composition, ainsi que la position de la bande de valence par rapport au niveau de Fermi, selon la méthode décrite au chapitre 2 (§4.2.3).

3.4. ÉTUDE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES FILMS DE SnO_2

L'étude de la composition chimique des films obtenus par PECVD pulsé a été réalisée par des mesures XPS, et Auger dynamique. Ces analyses ont été réalisées en collaboration avec G.

Gottardi, V. Micheli, et N. Laidani, de la division FCS (Physico-chimie des Surfaces et Interfaces) de la Fondation Bruno Kessler, à Trente (Italie).

3.4.1 ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE AUGER DYNAMIQUE

Dans le but de s'assurer que le recours à une décharge pulsée, avec des temps d'extinction de plusieurs centaines de millisecondes, n'induisait pas une contamination des films par du carbone venant d'une décomposition incomplète du précurseur $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, nous avons procédé à des analyses par spectroscopie Auger en profondeur. V. Micheli, par cette technique, a pu déterminer le profil de composition chimique d'un film déposé avec un $t_{\text{on}}=100$ ms et $t_{\text{off}}=500$ ms. Connaissant l'épaisseur du film, les profils ont pu être établis en fonction de la profondeur d'analyse. L'interface SnO_2 /substrat a été déterminée en suivant les éléments calcium et silicium, les films étant déposés sur du verre sodocalcique.

La figure 4-18 montre l'évolution de la concentration des éléments présents dans le film et dans le substrat, sur toute l'épaisseur du film d'oxyde d'étain.

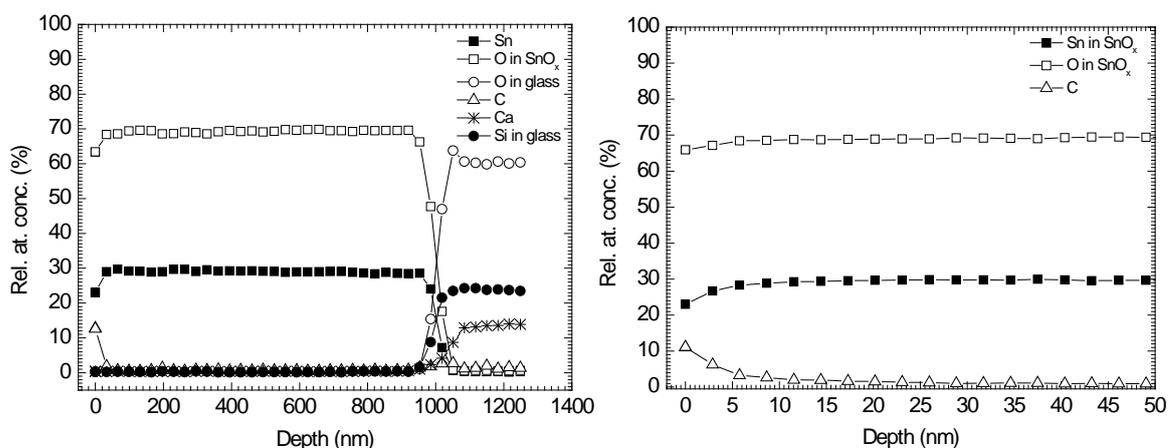


Figure 4-18: Évolution de la concentration relative de l'étain, de l'oxygène, et du carbone, dans un film d'oxyde d'étain déposé sur verre par plasma pulsé

Nous pouvons voir que le carbone n'est présent que dans les 10 premiers nanomètres de la couches, et que la contamination n'est donc que surfacique. Sur ce spectre d'Auger dynamique, nous pouvons constater une excellente homogénéité du film sur toute l'épaisseur du dépôt.

3.4.2 ANALYSES PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉLECTRONS X (XPS) DES FILMS DÉPOSÉS PAR PLASMA PULSÉ

3.4.2.1. INFLUENCE DU t_{on} SUR LA COMPOSITION CHIMIQUE ET LA STœCHÉIOMÉTRIE DES FILMS

Nous avons procédé à l'analyse XPS des films déposés avec un temps d'extinction de 100 ms, et un temps d'allumage de 200, 400, 800 et 1000 ms. Les raies des spectres de photoélectrons de Sn 3d et O 1s, émises par la surface d'un échantillon de cette série, sont présentés sur la figure 4-19.

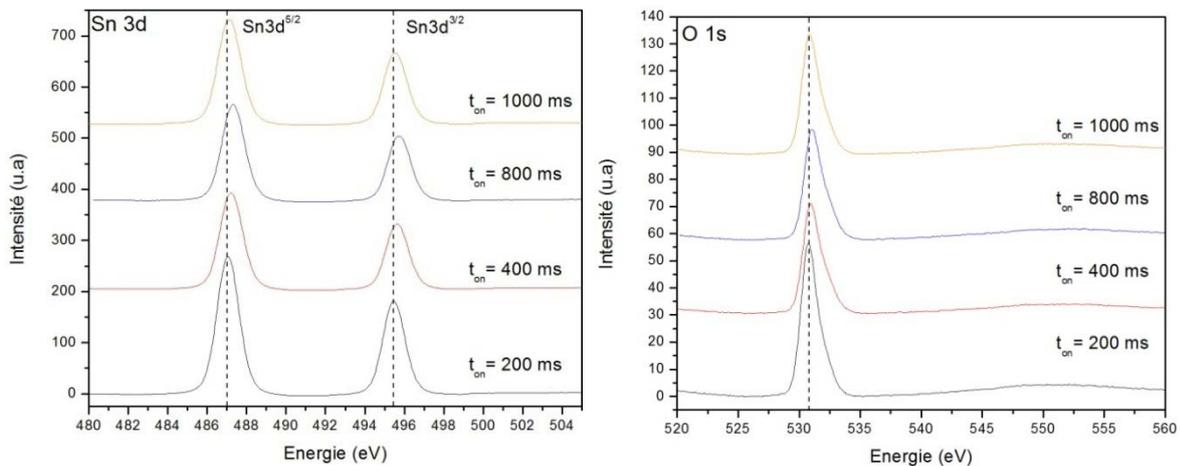


Figure 4-19: Spectres XPS des films de SnO₂ élaborés sur verre par plasma pulsé, avec un temps d'allumage variable et un t_{off} =100 ms

Le pic du carbone de contamination à 285 eV a été utilisé comme référence pour s'affranchir des déplacements des raies dus par exemple, à des effets de charge de l'échantillon. Les raies de photoémission de l'étain sous forme SnO₂ sont situées à 487 eV (Sn 3d 5/2) et 495,4 eV (Sn 3d 3/2). La raie la plus intense, Sn 3d 5/2, a été ensuite déconvoluée afin d'établir la présence d'une ou plusieurs composantes, venant d'étain oxydé à l'état +IV ou +II. Pour tous les spectres, nous avons établi que la raies de Sn 3d 5/2 ne possédait qu'une composante, la largeur à mi-hauteur (FWHM) étant de l'ordre de 1,4. La distinction par XPS entre l'étain oxydé +II (SnO) et l'étain oxydé +IV (SnO₂) est délicate, en raison du faible déplacement de l'énergie de liaison du niveau Sn 3d. Différents groupes de recherche rapportent que les énergies de liaison de Sn 3d 5/2 dans SnO₂ et dans SnO sont quasiment confondues [WuQ07] [Sch05] [The90]. La détermination de leur contribution respective est donc particulièrement difficile à établir. Themlin et al. ont établi que la différence entre SnO et

SnO₂ était plus marquée lors de la comparaison des raies attribuées à la bande de valence. Notamment, une composante supplémentaire due à des niveaux dérivés de Sn 5s, apparaissait sur le spectre de SnO (figure 4-20), vers les plus faibles énergies.

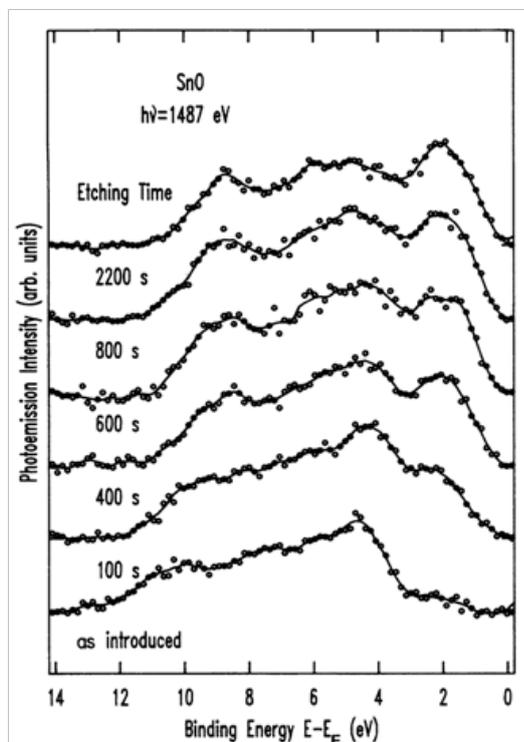


Figure 4-20: Spectres XPS expérimentaux de la bande de valence d'un film de SnO recouvert d'une couche de SnO₂ progressivement ablatée, d'après Themlin et al.[The92]

Les spectres XPS de la bande de valence des films de SnO₂ de cette série (figure 4-21) ne montrent pas de différence de structure significative lorsque le t_{on} augmente. La composante supplémentaire visible pour des films de SnO est totalement absente.

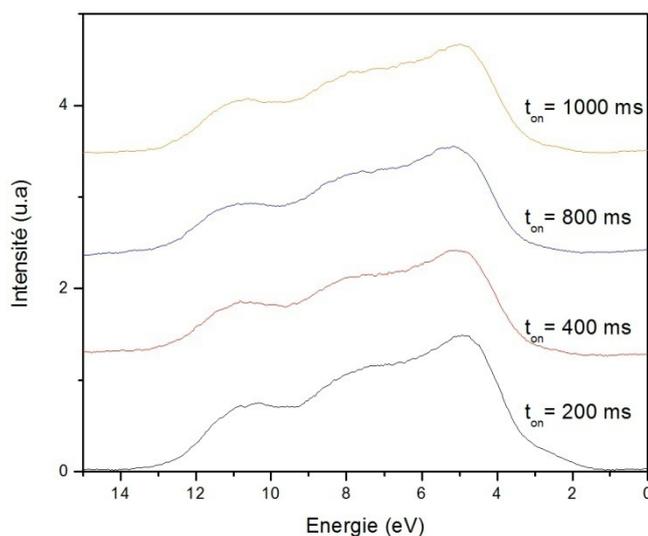


Figure 4-21: Spectres XPS de la bande de valence de films de SnO₂ élaborés sur verre par plasma pulsé, avec un temps d'allumage variable et un t_{off} =100 ms. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

Nous ne pouvons donc pas discerner différents états oxydés de l'étain. Néanmoins, un déplacement chimique de 0,3 eV vers les plus hautes énergies apparaît sur les raies Sn 3d des films déposés avec un t_{on} de 400 et 800 ms (figure 4-19). Shcherba et al. rapportent un déplacement semblable entre deux films d'oxyde d'étain d'épaisseurs différentes (250 nm et 700 nm), qu'ils attribuent à un changement de la position du niveau de Fermi, dû à une modification de la quantité de lacunes d'oxygène. Ce déplacement se retrouvait également sur le spectre de l'O 1s. Ils ont observé, pour le film le plus mince, dont les raies Sn 3d et O 1s étaient décalées de 0,7 eV vers les énergies plus élevées, un déplacement du niveau de Fermi dans le gap, vers le niveau de valence. Dans notre cas, nous observons bien un déplacement de 0,3 eV sur les raies de l'O 1s.

Nous avons par ailleurs déconvolué le spectre de l'O 1s. La raie la plus intense, située à 531 eV correspond à l'oxygène lié à l'étain. La composante d'énergie 532,3 eV correspond à l'oxygène lié au carbone de contamination (liaisons C-O).

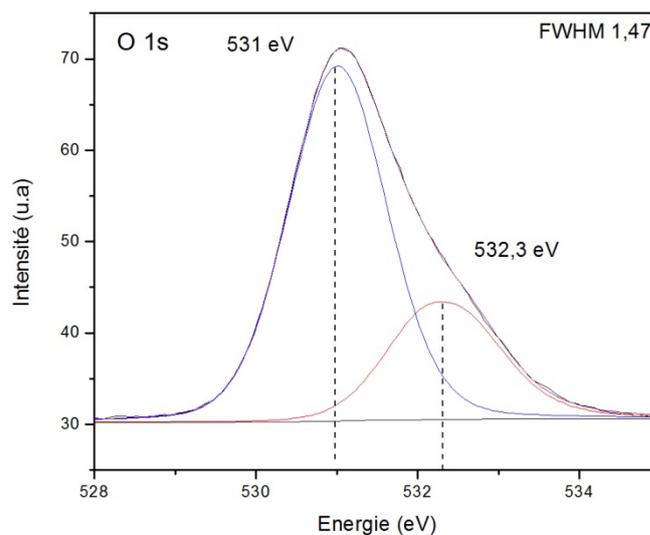


Figure 4-22: Spectre de l'oxygène 1s déconvolué, pour un film d'oxyde d'étain déposé par plasma pulsé avec $t_{on} = 800$ ms et $t_{off} = 100$ ms.

L'énergie de la raie de l'O 1s lié à l'étain dans SnO_2 est habituellement compris entre 530,1 et 530,6 eV selon la littérature [Ben09]. Le déplacement vers des énergies plus élevées dans le cas des dépôts obtenus à $t_{on} = 400$ et 800 ms peut être attribué à l'augmentation de la quantité de lacune d'oxygène. La détermination de la position du niveau de Fermi nous permettra de confirmer ces hypothèses (§1.1.4.3).

Après avoir déconvolué les spectres de l'oxygène 1s, et de l'étain 3d, les proportions relatives de ces éléments ont pu être calculées pour chaque échantillon. Les rapports de pourcentages d'aires, tenant compte de la sensibilité des éléments R_{sf} , de la raie Sn 3d, sur la raie O 1s attribuée aux liaisons Sn-O ont ensuite été calculés.

Les facteurs de sensibilité utilisés sont :

- $R_{sf}(\text{Sn } 3d^{5/2}) = 4,095$
- $R_{sf}(\text{O } 1s) = 0,711$
- $R_{sf}(\text{C } 1s) = 0,296$

La figure 4-23 permet de constater que l'augmentation du t_{on} n'a pas d'influence notable sur la stœchiométrie des films, qui est de l'ordre de 1,2 pour cette série d'échantillon.

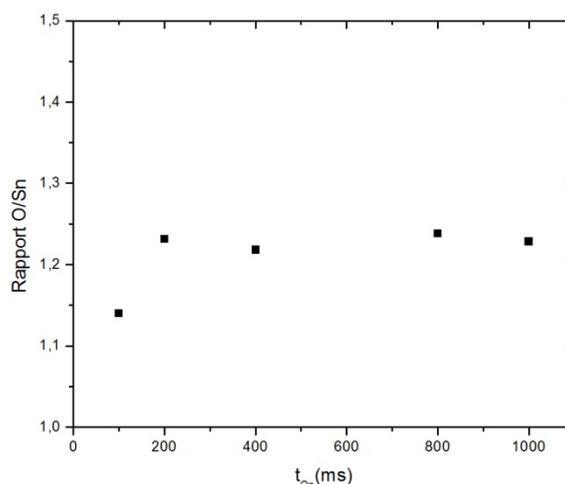


Figure 4-23: Évolution de la concentration relative [O]/[Sn], déterminée par analyse XPS, en fonction du t_{on}

En ce qui concerne la série t_{on2} , pour laquelle le temps d'extinction est fixé à 1000 ms, nous avons montré une amélioration significative de la résistivité, due à une augmentation de la densité de porteurs. Cette augmentation peut signifier une augmentation du dopage intrinsèque des couches d'oxyde d'étain, notamment par une augmentation des lacunes d'oxygène. Nous avons donc calculé le gap optique direct et l'énergie d'Urbach à partir des données de spectrophotométrie. Les valeurs sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 4-4 : Énergie du gap et d'Urbach des films d'oxyde d'étain déposés par plasma pulsé à $t_{off} = 1$ s

Temps d'allumage	100 ms	150 ms	200 ms	250 ms	300 ms	350 ms	Continu
Gap direct ($\pm 0,02$ eV)	4,01	4,12	4,04	4,13	4,03	4,07	3,65
Énergie d'Urbach (meV)	420	412	400	393	395	398	301

Les valeurs de gap obtenues sont nettement supérieures aux valeurs précédemment mesurées, que ce soit pour les séries d'échantillon déposés en continu, dopés, ou les échantillons déposés par plasma pulsé avec des t_{off} ou des t_{on} fixés à 100 ms. L'élargissement du gap peut être le résultat d'une augmentation de la densité d'états localisés, dans la bande

d'énergie interdite, causée par l'augmentation des lacunes d'oxygène. Des mesures d'XPS permettraient de confirmer cette hypothèse. L'énergie d'Urbach, bien que supérieure à la valeur obtenue en continu, reste relativement faible pour un film déposé à basse température, et donc potentiellement amorphe. En effet, Melsheimer et Ziegler ont montré que l'énergie d'Urbach pour un film d'oxyde d'étain amorphe était de l'ordre de 540 meV, et que cette énergie diminue avec l'augmentation de la fraction cristalline du film [Mel85]. La diminution de E_u au sein de cette série, avec l'augmentation du t_{on} semble contradictoire avec une augmentation du nombre de lacune, et donc du désordre dans le matériau, mais pourrait indiquer une augmentation de la quantité de nanocristaux incorporés à la phase amorphe de SnO_2 .

3.4.2.2. INFLUENCE DU t_{off} SUR LA COMPOSITION CHIMIQUE ET LA STœCHIOMÉTRIE DES FILMS

Nous avons ensuite analysé les échantillons de la série t_{off} . Les spectres XPS de Sn 3d et O 1s sont reportés sur la figure 4-24. Comme précédemment, nous n'observons qu'une composante pour la raie Sn 3d_{5/2}. La déconvolution des raies indique des valeurs de FWHM de l'ordre de 1,4. Nous observons néanmoins un déplacement de cette raie vers les énergies plus élevées pour certains échantillons. La raie est ainsi centrée autour de 487,7 eV pour le film déposé avec un t_{off} de 100 ms. Ces déplacements peuvent être attribués à la présence d'un plus grand nombre de lacune d'oxygène. Les spectres XPS de l'oxygène révèlent des structures assez différentes en fonction des conditions opératoires. Néanmoins, le pic attribué à l'oxygène lié à l'étain reste centré autour de 530,8 eV. Les différences de la forme du pic de l'O 1s sont essentiellement dues aux composantes attribuées à l'oxygène lié aux carbones de contamination.

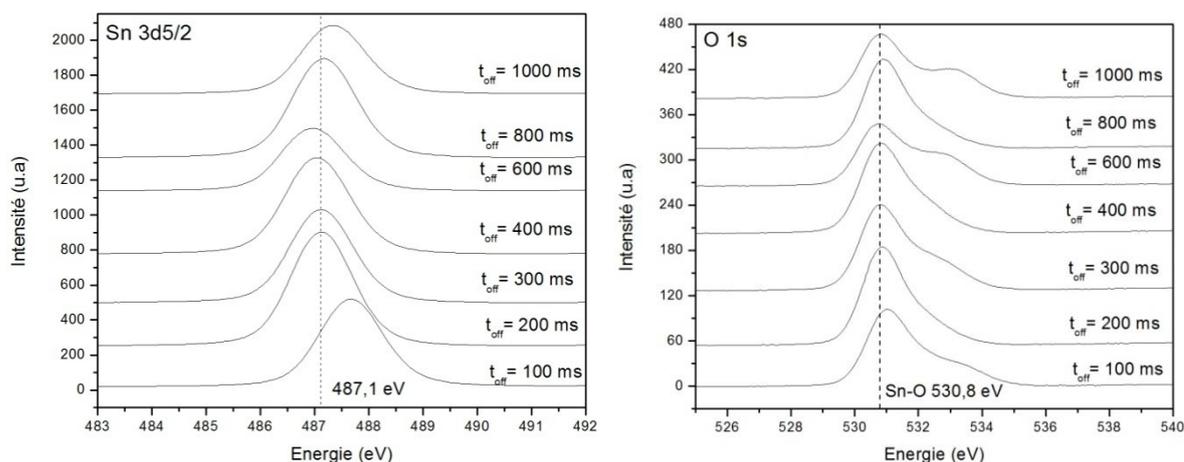


Figure 4-24: Spectres XPS des films de SnO_2 élaborés sur verre par plasma pulsé, avec un temps d'extinction variable et un $t_{\text{on}}=100$ ms

Nous avons également étudié le spectre XPS de la bande de valence des films de cette série, mais comme pour la série précédente, nous n'observons pas de modifications de l'intensité des différentes composantes.

Nous avons ensuite déterminé la composition chimique des films d'oxyde d'étain, afin d'établir si la stœchiométrie des films de cette série étaient affectée par l'augmentation du t_{off} .

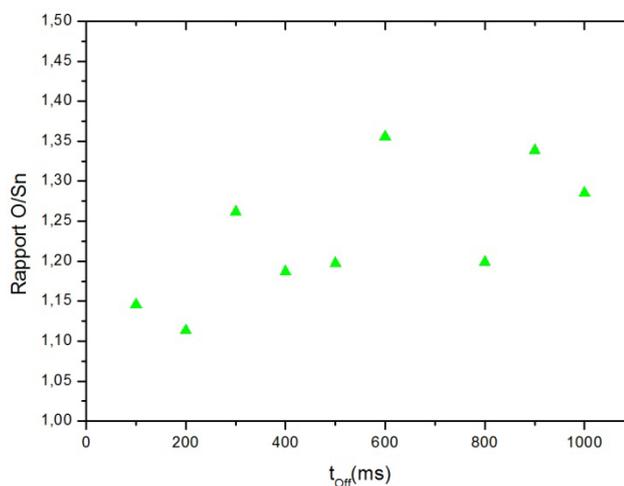


Figure 4-25: Évolution de la concentration relative $[\text{O}]/[\text{Sn}]$, déterminée par analyse XPS, en fonction du t_{off}

Comme précédemment, les films d'oxyde d'étain déposés par plasma pulsé avec un temps d'allumage de 100 ms, et un temps d'extinction variable sont largement sous-stœchiométriques. Le rapport $[\text{O}]/[\text{Sn}]$ est compris entre 1,1 et 1,35, et semble croître avec l'augmentation du temps d'extinction. Cette augmentation du rapport $[\text{O}]/[\text{Sn}]$ devrait entraîner une diminution de la quantité de lacune, et donc une diminution de la densité d'électrons libres. La résistivité des films devraient donc diminuer avec l'augmentation du t_{off} .

Cependant, nous avons vu que l'effet inverse était observé (figure 4-17). Une augmentation de la mobilité des porteurs de charge pourrait expliquer cette amélioration des propriétés électriques des films d'oxyde d'étain.

3.4.2.3. REMARQUE

Les films obtenus lors de travaux antérieurs dans ce réacteur par plasma continu étaient du type $\text{SnO}_{1,05}$ dans le cas de couches déposés en configuration triode. Fabienne Hellegouarc'h avait montré dans sa thèse l'influence de la polarisation de l'échantillon sur la stœchiométrie des films. L'utilisation d'une polarisation de 30 W faisait diminuer le rapport $[\text{O}]/[\text{Sn}]$ de 2,36 à 1,05 [Hel98]. Cette série a été déposée avec une polarisation de l'échantillon, ce qui pourrait expliquer en partie les valeurs obtenues.

3.4.3 ANALYSE DE LA STRUCTURE DE BANDE DES FILMS DE SnO_2

L'énergie du gap direct a été calculée par la méthode des enveloppes, à partir des mesures de transmission optique (chapitre 2 §4.2.1). Sa valeur évolue peu dans cette gamme de variation des temps d'allumage et d'extinction, et oscille autour de 3,65 eV. La position du niveau de Fermi par rapport au maximum de la bande de valence a été établie à partir de l'étude de la bande de valence obtenue par XPS. Le couplage de ces deux informations nous a permis, de tracer la figure 4-26.

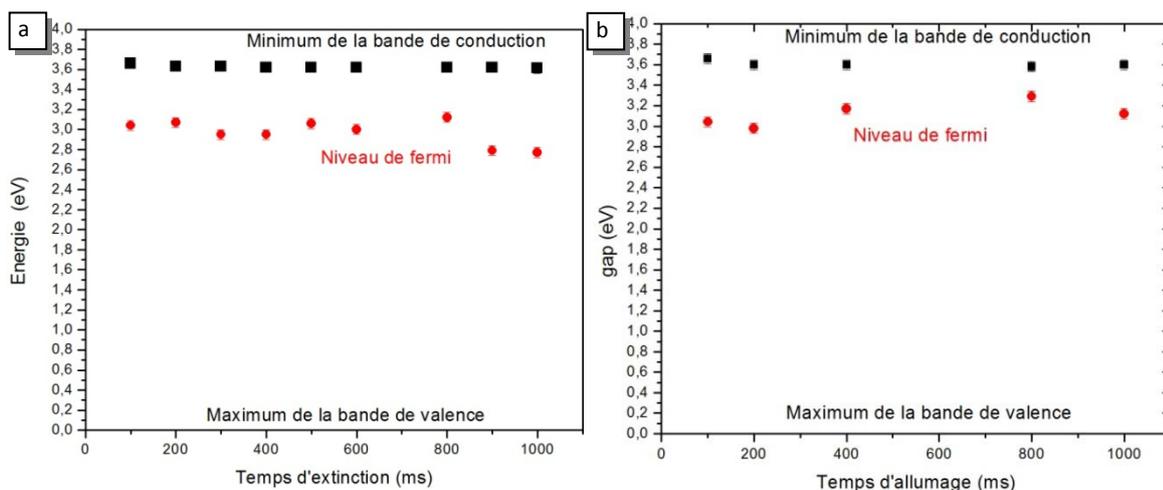


Figure 4-26: Position relative du niveau de Fermi de films d'oxyde d'étain des séries d'échantillons a) t_{off} et b) $t_{\text{on}1}$ déposés par plasma pulsé.

Le gap direct des films de ces deux séries n'est pas modifié par l'augmentation du t_{off} , et oscille autour d'une valeur de 3,63 eV. Cette valeur est comparable aux films déposés par plasma continu étudiés au chapitre précédent. Le niveau de Fermi se situe à environ 0,6 eV de la bande de conduction. Pour des films déposés avec un t_{off} de 900 et 1000 ms, le niveau de Fermi se déplace vers la bande de valence. La diminution de la position du niveau de Fermi dans le gap peut être attribué à une diminution du nombre de lacune et donc de la densité électronique. C'est bien ce qui est observé en regardant l'évolution du rapport [O]/[Sn] (figure 4-25)

Dans le cas de la série $t_{on,1}$, nous constatons un déplacement du niveau de Fermi vers la bande de conduction, pour les films déposés avec des t_{on} de 400 et 800 ms, comme nous l'avions supposé d'après les énergies des raies O 1s et Sn 3d (figure 4-19). L'hypothèse selon laquelle le déplacement de ces raies vers des énergies plus élevées étaient lié à une augmentation de la quantité de lacune, et donc à une augmentation du niveau de Fermi est donc confirmée. En effet, l'ajout d'électrons supplémentaires engendrés par l'augmentation du nombre de lacunes, provoque un déplacement du niveau de Fermi vers la bande de conduction.

4. ANALYSE DE LA CRISTALLINITÉ DES FILMS OBTENUS PAR PLASMA PULSÉ ET CONTINU

Dans cette partie, nous rapportons les résultats d'analyses par microscopie électronique en transmission (MET) et MEB, sur des films et des poudres obtenues par plasma pulsé, et par plasma continu. Nous verrons ainsi l'influence de la modulation en temps de la décharge, sur la formation de nanoparticules cristallines. Nous serons ainsi à même de déterminer si les poudres formées sont cristallisées dans le plasma, et si elles s'amorphisent ou non en arrivant sur le substrat.

4.1. CARACTÉRISATIONS DES DÉPÔTS DE SnO_2 DÉPOSÉ PAR PECVD

4.1.1 ANALYSES DES POUDRES RÉCOLTÉES PENDANT UN PLASMA CONTINU

Dans un premier temps, nous avons récolté sur une grille, les poudres formées pendant un plasma continu de 60 minutes, dans les conditions standard de dépôt.

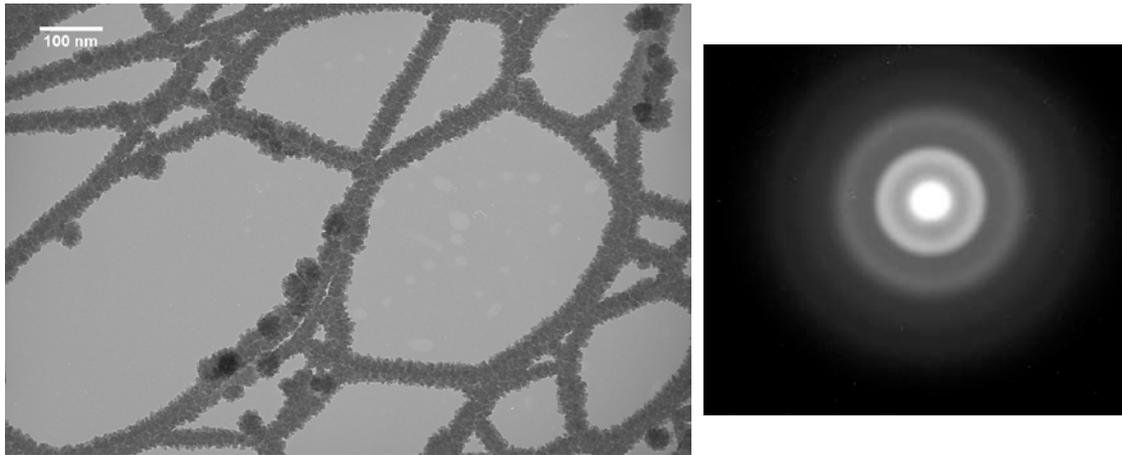


Figure 4-27 : Image MET et cliché de diffraction des poudres récoltées pendant un traitement continu de 30 minutes

Malgré le temps de dépôt relativement long, peu de poudres ont pu être récupérée sur le porte-grille. La matrice de carbone est très endommagée, peut-être en raison du bombardement ionique dû à la décharge. Les poudres restantes ont un diamètre de l'ordre de 40 nm, et une structure dendritique. Le cliché de diffraction obtenu montre une succession d'anneaux diffus concentriques. Les poudres récoltées semblent donc amorphes. Néanmoins, étant donné le peu de matière dont nous disposons pour l'analyse, nous ne pouvons être péremptoires sur la nature amorphe des poudres créées en plasma continu. En effet, étant donné qu'un film d'oxyde se dépose également sur la grille, le cliché de diffraction pourrait s'expliquer par la nature amorphe du film d'oxyde d'étain, et par le fait que la quantité de poudres potentiellement nanocrystallines, est beaucoup plus faible que la quantité de film.

Des poudres récoltées directement sur les parois du réacteur, après un certain nombre de dépôts effectués en mode continu, ont été observées par MEB. La figure 4-28 permet de constater que les poudres formées dans la décharge sont tout d'abord très sphériques, mais également peu dispersées en taille. Le diamètre moyen est de l'ordre de 100 ± 20 nm.

Ces deux analyses des poudres récoltées pendant ou après un plasma Ar/O₂/TME montrent qu'au moins deux populations sont produites dans la décharge. La croissance des poudres semblent s'arrêter à un diamètre inférieur à 150 nm. Nous verrons dans la dernière partie de ce chapitre le calcul des charges agissant sur des particules de diamètre compris entre 50 et 150 nm piégées dans un plasma.

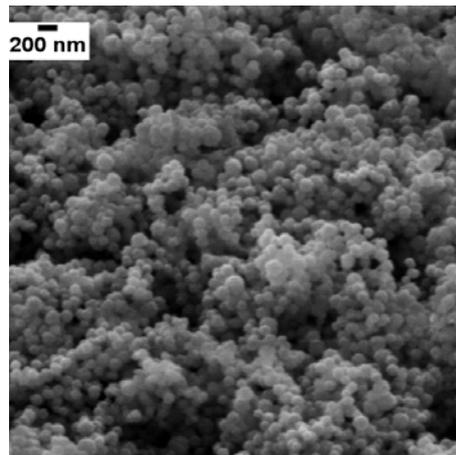


Figure 4-28 : Image MEB des poudres récoltées après plusieurs cycles de dépôt par plasma continu

4.1.2 ANALYSES DE POUDRES RÉCOLTÉES PENDANT UN PLASMA PULSÉ

L'image suivante montre un film, constitué de particules de très petite taille, sur lequel sont agglomérés des grains de diamètres polydisperses et de forme sphérique. Ces poudres ont été recueillies lors d'un traitement de 15 minutes en plasma pulsé à 0,8 Hz, avec un rapport cyclique de 9% ($t_{\text{on}} = 100$ ms, $t_{\text{off}} = 1100$ ms).

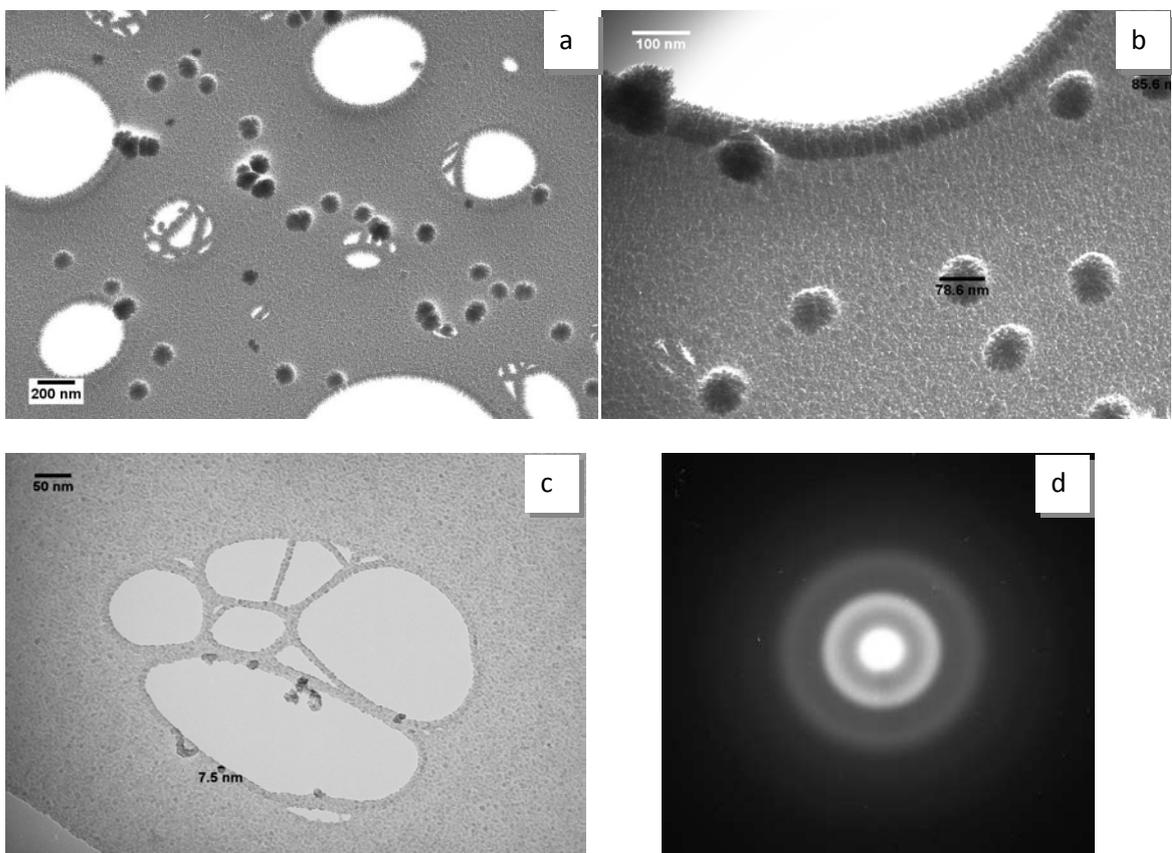


Figure 4-29 : Micrographie MET de poudres récoltée in-situ pendant un traitement PECVD pulsé à 0,8 Hz avec un DC = 9% a) échelle de 200 nm, b) 100 nm et c) 50 nm d) cliché de diffraction

Les images MET des poudres à différents grossissement permettent de déterminer leur répartition en taille, ainsi que la morphologie du film. Sur la première image, la distribution semble assez homogène. Le diamètre moyen des poudres est de 80 nm. Le cliché suivant permet de confirmer cette répartition en taille, et montre des grains très sphériques, et de morphologie type dendritique. Des poudres de plus faibles diamètres ont également été recueillies pendant le traitement, comme le montre la figure 4-29-c, où les diamètres mesurés sont compris entre 5 et 10 nm. Sur ces images, nous pouvons constater que ces nanoparticules sont regroupées en agglomérat. Des forces électrostatiques peuvent expliquer ces colonnes de poudres. Le cliché de diffraction, constitué d'anneaux concentriques diffus, est révélateur d'un matériau amorphe. Néanmoins, la présence de plusieurs anneaux distincts indique que la structure de l'oxyde d'étain est relativement ordonnée.

La présence de plusieurs tailles de poudres, produites pendant un plasma pulsé, semble confirmer que la phase de croissance dans laquelle se trouvent les poudres à 100 ms après l'allumage, est bien une phase d'agglomération des nanoparticules, comme nous l'avions supposé au chapitre précédent.

4.1.3 OBSERVATION D'UN FILM DÉPOSÉ PAR PLASMA PULSÉ SUR GRILLE IN-SITU

Nous avons ensuite analysé la grille placée sur un substrat de verre positionné sur l'électrode porte-échantillon pendant un dépôt par plasma pulsé à 0,6 Hz avec un rapport cyclique de 25 % ($t_{on}=400$ ms et $t_{off}=1200$ ms). La figure 4-30 montre le cliché de diffraction obtenu par MET.

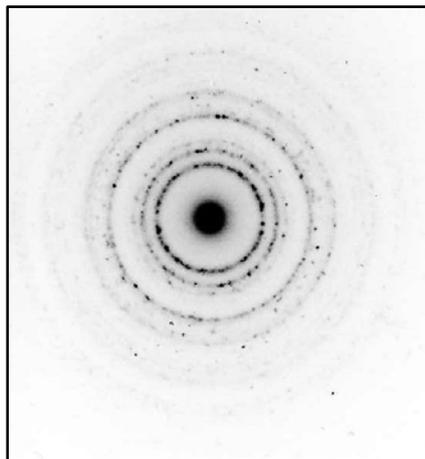


Figure 4-30 : Cliché de diffraction inversé d'un film de SnO_2 déposé par plasma pulsé ($t_{on}= 400$ ms et $t_{off}=1200$ ms)

Sur le cliché de diffraction, outre un halo correspondant à la diffusion de la matrice amorphe, de nombreuses tâches de diffraction sont visibles, situées sur des cercles correspondant aux différentes familles de plans réticulaires. Ce cliché est représentatif d'un matériau polycristallin, et met en évidence l'orientation indépendante des cristallites. De nombreuses cristallites sont en condition de diffraction, mais avec des orientations cristallographiques différentes. L'indexation des anneaux permet de calculer les d_{hkl} reportés dans le tableau 4-5. Pour rappel, l'oxyde d'étain SnO_2 cristallise dans la structure tétragonale de groupe d'espace $P42/mnm$. Les distances inter-réticulaires théoriques et expérimentales sont indiquées dans le tableau 4-5 [Wyc63].

Tableau 4-5 : Distances réticulaires théoriques et expérimentales de l'oxyde d'étain rutile

Plans réticulaires	110	101	200	111	210	211	220	002	310	112	301
d_{hkl} théorique (Å)	3,35	2,64	2,37	2,31	2,12	1,76	1,67	1,59	1,50	1,44	1,41
d_{hkl} expérimentaux (Å)	3,35	2,68	2,39	-	-	1,79	-	-	-	1,46	-

Nous constatons que les distances calculées à partir du cliché de diffraction électronique de l'oxyde d'étain déposé par PECVD pulsé, sont très proches des valeurs théoriques de l'oxyde d'étain sous forme rutile. Ce résultat confirme la cristallinité partielle de l'échantillon.

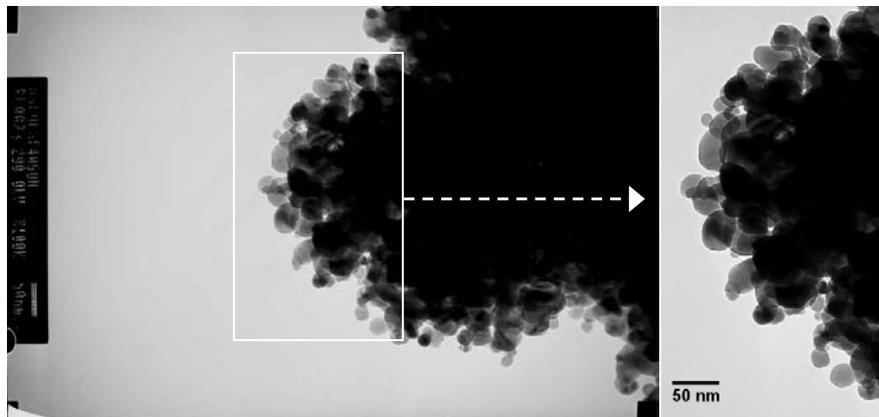


Figure 4-31 : Micrographie MET obtenue à partir d'un échantillon de SnO_2 déposé sur grilles de cuivre par PECVD pulsé à 0,6 Hz DC=25%. L'échelle indiquée sur la gauche représente 50 nm.

La figure 4-31 montre une image MET en champ clair correspondant au cliché de diffraction décrit plus haut. Compte tenu de l'épaisseur du dépôt, le centre de l'échantillon apparaît très foncé. Les bords plus fins du films permettent néanmoins de distinguer les particules cristallines de forme arrondie, avec des bords très lisses. Elles sont relativement dispersées en tailles : leur diamètre varie entre 10 et 50 nm.

Ces résultats constituent une première mise en évidence que les films d'oxyde d'étain déposés par PECVD pulsé peuvent être partiellement cristallisés, même à basse température.

4.1.4 OBSERVATION DE POUDRES DE STRUCTURES ORTHORHOMBIQUES

Les poudres récoltées pendant le traitement précédent, avec un t_{on} de 400 ms, ont également été analysée par MET. Le cliché de diffraction obtenu révèle une structure fine mais différente du cliché de diffraction obtenu dans le cas de l'oxyde d'étain de type rutile, obtenu sur la grille placée sur le porte-substrat (figure 4-32). Les tâches de diffraction correspondent en réalité à l'oxyde d'étain sous sa forme orthorhombique. La faible densité de poudres récoltées rend difficile l'indexation des anneaux. Le tableau 4-6 révèle néanmoins un bon accord entre les d_{hkl} théorique et calculé.

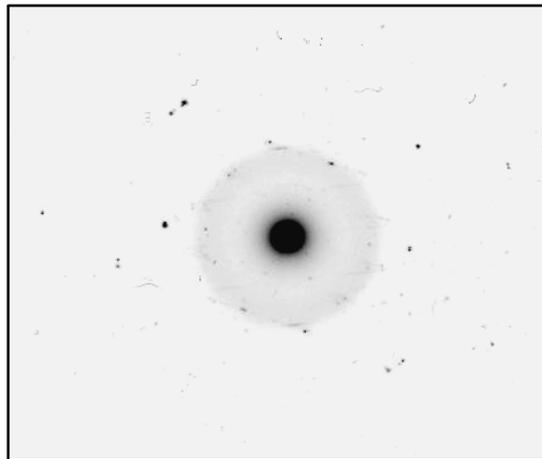


Figure 4-32 : Cliché de diffraction inversé des poudres récoltées sur le porte-grille, pendant un traitement pulsé ($t_{on} = 400$ ms et $t_{off} = 1200$ ms)

Tableau 4-6 : Distances réticulaires théoriques et expérimentales de l'oxyde d'étain orthorhombique,

classé par intensité

Plans réticulaires	211	020	022	231	420	411
d_{hkl} théorique (Å)	2,75	2,45	1,70	1,46	1,68	1,92
d_{hkl} expérimentaux (Å)	2,76	2,44	-	-	-	1,93

L'oxyde d'étain orthorhombique est une forme généralement synthétisée à haute température et haute pression [Shi06]. Néanmoins, Chen et al. ont rapporté sa formation par PLD (pulsed-laser deposition), à basse pression (0,03 Pa) et relativement basse température (320°C) [Che06]. En pulvérisant une cible de SnO_2 en phase rutile, par un laser KrF pulsé à 10 Hz, ils ont ainsi obtenu un film dont le diffractogramme RX indiquait que les réflexions les plus intenses étaient dues à la présence de SnO_2 orthorhombique.

Les propriétés physiques de la phase orthorhombique de SnO₂ sont mal connues, car il est très difficile d'obtenir cette phase à l'état pur, et en pratique elle s'obtient souvent mélangée à du SnO₂ sous forme rutile. Cependant, les travaux de Das et al. ont montré que la formation de SnO₂ orthorhombique passait par la formation de SnO orthorhombique, et donc par un déficit en oxygène [Das08]. Ils ont également mis en évidence que la proportion de SnO₂ orthorhombique augmentait lorsque la taille des particules diminuait. Cette étude nous permet de conclure que, comme dans les travaux de Chen et al., le mécanisme d'obtention de cette phase est contrôlé par des échanges d'oxygène (O₂, O₂⁻, O, O⁻) à la surface des grains ; ainsi, plus les particules sont petites et plus la surface prend de l'importance par rapport au volume du grain. Nos résultats permettent d'aboutir à la même conclusion car la phase orthorhombique n'est détectable dans nos échantillons qu'en pulsant la décharge, c'est-à-dire, en obtenant des particules plus petites qu'en mode continu.

Bien qu'en quantité réduite, la présence de cette phase cristalline métastable dans les poudres formées dans le plasma pendant un dépôt d'oxyde d'étain en mode pulsé, pourrait nous permettre d'avancer dans la compréhension des processus de cristallisation en phase gazeuse, dans les procédés PECVD.

4.1.5 CARACTÉRISATION DE LA NANOSTRUCTURE DES FILMS PAR SPECTROSCOPIE MICRO-RAMAN

La technique de microscopie électronique à transmission nous a permis de confirmer que les films d'oxyde d'étain déposés par PECVD pulsé étaient constitués de nanocristaux inclus dans une matrice amorphe. Cependant, la préparation des échantillons, et les procédures d'analyses s'avèrent relativement lourdes. Nous avons ainsi tenté de caractériser les films d'oxyde d'étain par une technique ne nécessitant pas de préparation particulière de l'échantillon. Les films d'oxyde d'étain déposés par plasma en mode continu, et pulsé, ont donc été analysés par spectroscopie micro Raman, par Marie-Claude Bernard du Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques. La spectroscopie Raman permet l'observation des états vibrationnels des réseaux cristallins (ions, molécules). Son principe repose sur la diffusion inélastique de la lumière par la matière. Lors de l'interaction des photons du laser monochromatique incident avec la matière, la fréquence de l'onde diffusée est modifiée par des interactions avec des phonons optiques. Les décalages de fréquences observés entre la fréquence initiale du faisceau incident, et les fréquences du spectre de diffusion Raman sont caractéristiques d'une liaison donnée. Elles correspondent aux fréquences de vibration de ses atomes constitutifs.

Le spectroscopie Raman utilisé est un LABRAM de Jobin-Yvon. Il est utilisé en mode micro Raman et permet donc une focalisation de l'analyse sur une surface de quelques micromètres carré sur l'échantillon. Le laser incident est un laser He-Ne. La puissance utilisée est de 10 mW, puis des filtres sont ajoutés afin de diminuer la puissance incidente. Les temps d'acquisition sont de l'ordre de la minute.

La théorie des groupes permet de déterminer les modes de vibration de SnO_2 dans sa structure rutile :

$$G = A_{1g} + A_{2g} + A_{2u} + B_{1g} + B_{2g} + 2B_u + E_g + 3E_u$$

A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} et E_g sont actifs en Raman. D'après la littérature, les nombres d'onde correspondant à ces modes dans le matériau massif sont respectivement de 638, 782, 100 et 476 cm^{-1} [Kat71]. Lorsque la taille des cristaux est réduite, des bandes de plus basses fréquences apparaissent [Xio97]. Diéguez et al. rapportent l'analyse par spectroscopie Raman de nanoparticules de SnO_2 [Dié01]. Néanmoins, il est délicat de comparer ces études avec le matériau que nous avons élaboré. En effet, les auteurs ont analysés des poudres nanométriques de SnO_2 , tandis que notre objectif est d'identifier les fractions nanocristallines de films amorphes de SnO_2 .

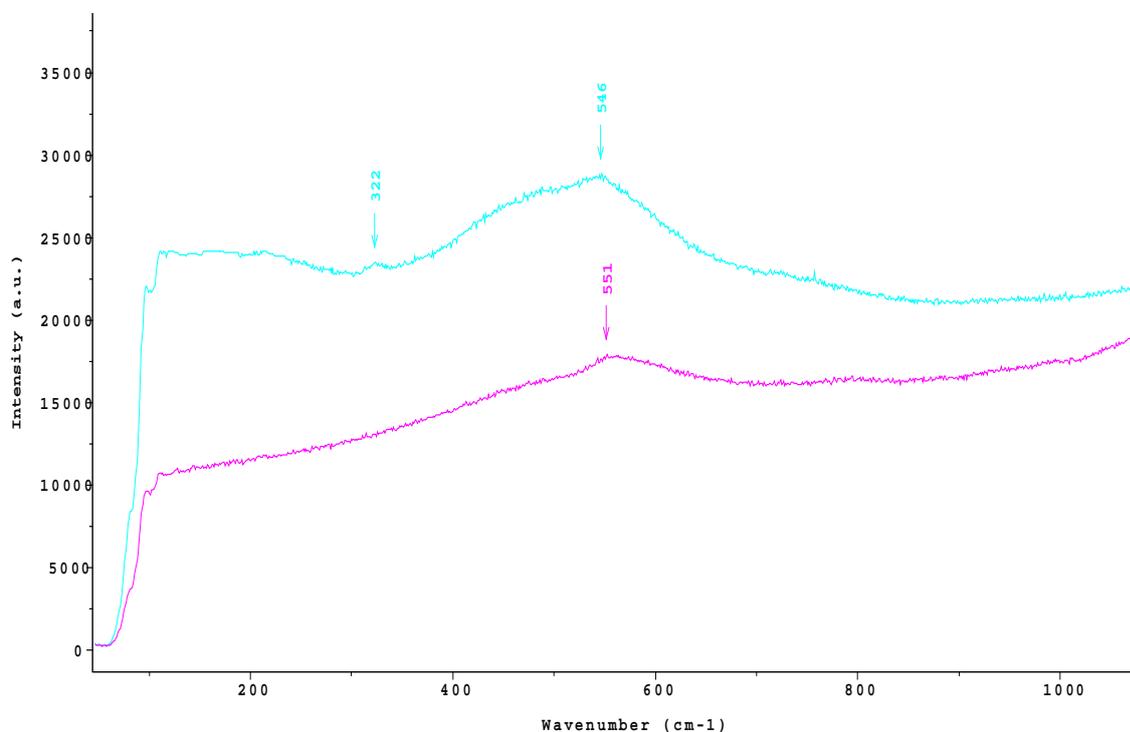


Figure 4-33 : Spectre de diffusion micro-Raman d'un film de SnO_2 déposé par PECVD continu (spectre supérieur, en bleu) et d'un film déposé par PECVD pulsé (en rose), sur substrat de verre

La figure 4-33 montrent les spectres de diffusion obtenus dans le cas de films de SnO₂ déposés sur verre par plasma continu pendant 60 minutes de traitement, et par plasma pulsé avec un t_{on} de 400 ms et un t_{off} de 1000 ms pendant 15 minutes. L'épaisseur de films est de l'ordre du micromètre. Dans les deux cas, les pics observés sont très larges, ce qui confirme la nature amorphe des films. Néanmoins, les bandes des films amorphes sont normalement observées à des nombres d'ondes de 566 et 788 cm⁻¹ [Xio97].

Le pic à 322 cm⁻¹ de faible intensité, observé sur l'échantillon obtenu en mode continu pourrait correspondre aux pics référencés par Rumyantseva et al, entre 310 et 350 cm⁻¹ dans des poudres de SnO₂ de 4 nm de diamètre, recuites sous air à 300°C, sans que l'origine de ces bandes n'ait été élucidée[Rum05].

Ces résultats préliminaires permettent de confirmer que les films déposés n'ont pas une structure totalement amorphe, puisque les bandes théoriques ne sont pas visibles, sans toutefois apporter de renseignement précis sur la quantité et la taille des nanocristaux observés par MET.

La large sous-stœchiométrie de nos films de SnO₂ pourrait également jouer un rôle dans les déplacement Raman observé, par exemple en modifiant les vibrations des liaisons O-Sn-O.

5. DÉPÔT DE FILMS D'OXYDE D'ÉTAIN SUR POLYCARBONATE

Lorsqu'un système de mesures optiques, dans l'eau de mer, la surface du hublot permettant l'accès optique se retrouve rapidement opacifié par la présence d'algues et de microorganisme. Les procédures de nettoyage classiques sont alors contraignantes, souvent polluantes, et nécessitent l'interruption de la campagne de mesure. H. Cachet et al . ont mis au point un système de protection électrochimique par électrolyse du chlore de l'eau de mer [Cac04]. Ce procédé fait intervenir une couche de SnO₂ dopé, déposée sur verre, par pyrolyse de spray. Durant la première année de ma thèse, nous avons collaboré avec le laboratoire LISE de Paris VI, et l'IFREMER, afin de transposer ce procédé sur des substrats de polycarbonate. En effet, bon nombre de dispositifs destinés à l'étude des fonds marins sont constitués de polycarbonate, plus léger et résistant aux chocs que le verre.

L'un des objectifs de ce travail de thèse était donc de réaliser un matériau composite, constitué d'un substrat de polycarbonate, sur lequel était déposé un film mince d'oxyde d'étain transparent et conducteur. L'utilisation du procédé PECVD pour la réalisation de dépôt

de SnO₂ permet en effet de travailler à basse température, et donc de ne pas dépasser la température limite de 110°C du polycarbonate.

Nous avons montré au chapitre 2, que l'ajout d'une électrode refroidissante avait été nécessaire pour limiter l'élévation de température lors de la polarisation de l'échantillon. Nous allons présenter dans cette partie, les dépôts obtenus sur polycarbonate par PECVD en mode continu, en ayant recours à un refroidissement. Nous verrons également que le plasma pulsé présente un second avantage, en dehors de présenter un moyen de contrôle des poudres. En effet, l'utilisation de temps d'exposition à la décharge plus courts, permet également de limiter l'échauffement du substrat. Nous verrons ensuite les difficultés d'adhérence des couches d'oxyde d'étain au polycarbonate auxquelles nous avons été confrontées, et l'utilisation de différents types de prétraitement afin de pallier ce problème. Enfin, nous aborderons la problématique des poudres, et l'influence du substrat sur leur accumulation sur l'échantillon traité.

5.1. DÉPÔT PAR PLASMA CONTINU

La figure 4-34 représente deux images obtenues par MEB, d'un film d'oxyde d'étain déposé sur polycarbonate, par plasma continu. Le substrat a été placé sur l'électrode refroidissante, et prétraité 5 minutes par un plasma d'Ar/O₂. Il a ensuite subi un traitement de 60 minutes, d'Ar/O₂/TME, dans les conditions habituelles de débit. Les conditions de puissance appliquée sont : 30 W fournie à l'électrode douche, et 20 W à l'électrode porte-substrat. A l'œil nu, le film apparaît décollé, mais le substrat n'est ni déformé, ni opacifié.

On voit cependant clairement sur la figure 4-34 que le décollement du film d'oxyde d'étain est dû à une fragilisation d'une couche superficielle de quelques dizaines de nanomètre du substrat de polycarbonate. La morphologie du substrat nu, visible en bas de l'image, révèle une rugosité très importante.

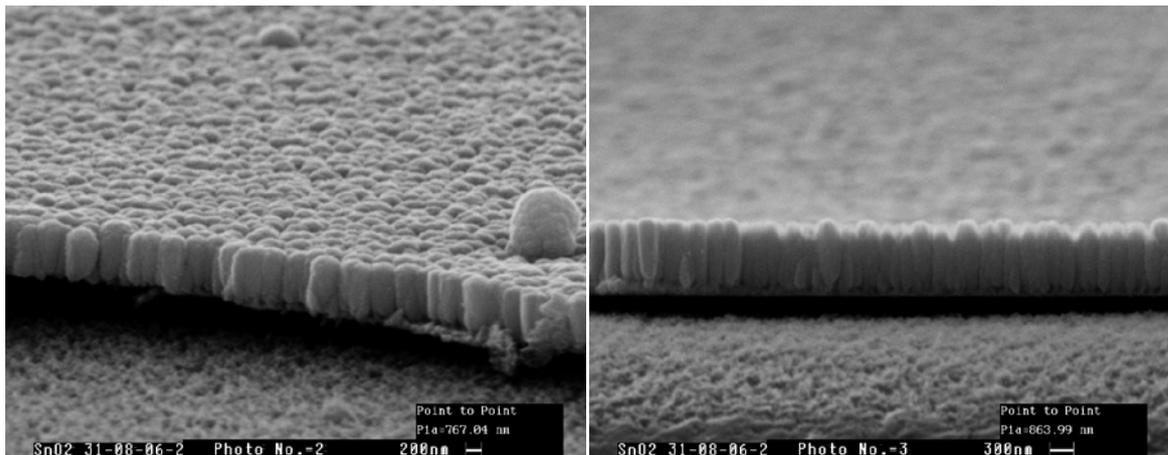


Figure 4-34: Images MEB d'un film d'oxyde d'étain déposé sur polycarbonate par plasma continu pendant 60 minutes, avec polarisation du porte-substrat refroidi

La morphologie du film, colonnaire, révèle un mode de croissance de type Volmer-Weber, révélateur d'une faible mobilité des espèces adsorbées à la surface du substrat. Ceci peut s'expliquer par le refroidissement imposé au substrat pendant le traitement.

Le prétraitement standard employé pourrait ne pas être adapté au substrat de polycarbonate, et causé une fragilisation de la couche superficielle du polycarbonate. Comme nous l'avons montré dans l'étude bibliographique, au chapitre 1 §5, un certain nombre de prétraitements plasma a été employé dans les études concernant l'adhésion de couches minces sur polycarbonate. Nous allons faire l'étude de quelques uns de ces prétraitements afin de modifier la surface du polycarbonate pour en accroître les propriétés d'adhérence, sans la fragiliser.

Le refroidissement de l'électrode porte échantillon permet de ne pas dénaturer le substrat, mais ne semble pas constituer une solution adaptée pour l'obtention de film conducteur. Nous avons donc utilisé la décharge pulsée pour le dépôt de SnO_2 sur polycarbonate, dans le but de minimiser l'échauffement du substrat, grâce à la diminution de la puissance moyenne apportée à la décharge. En effet, les résultats obtenus sur verre ont montré que pour un temps d'exposition au plasma inférieur, le traitement pulsé permettait d'obtenir des films d'oxyde d'étain relativement bien conducteur et transparent (voir §3).

5.2. DÉPÔT PAR PLASMA PULSÉ ET INFLUENCE DU PRÉTRAITEMENT

Afin de s'affranchir de l'effet de « gel » des espèces arrivant sur le substrat, engendré par le refroidissement de l'électrode porte-substrat, tout en conservant une température

opératoire inférieure à la température critique d'utilisation du PC (110-120°C) , nous avons déposé des films d'oxyde d'étain par PECVD pulsé.

Le tableau 4-7 permet de rendre compte de l'effet du refroidissement et de l'ajout de SF₆ au mélange plasmagène utilisé pour le prétraitement, sur la résistance carré des films.

Tableau 4-7 : Variation de la résistance carré selon les conditions de préparation du substrat

Conditions de prétraitement	Conditions de traitement						
	t _{on} (ms)	t _{off} (ms)	Temps de traitement (min)	DC (%)	Fréquence (Hz)	Level (V)	Résistance (Ω/carré)
Non refroidi, Ar/SF ₆	100	400	15	20	2	1,2	6,8.10 ³
Refroidi, Ar/SF ₆	100	400	15	20	2	1,2	1,4.10 ⁴
Refroidi, Ar seul	100	400	15	20	2	1,2	7,3.10 ⁴

L'utilisation d'un prétraitement par un plasma Ar/SF₆ permet de diminuer par 5 la résistance carré des films déposés sur polycarbonate. Le refroidissement de l'électrode porte échantillon confirme son rôle négatif sur les propriétés des films déposés sur polycarbonate, la résistance carré étant multipliée par 2 lors de son utilisation. L'étude de Kopf et al. a montré que des films d'aluminium déposé sur polycarbonate prétraité par un plasma d'Ar ou de SF₆ permettait d'avoir une meilleure adhésion entre le film déposé et le substrat. Les auteurs expliquaient ceci par la formation de liaisons Al-O-C ou Al-F. Chinellato et al. ont également mis en évidence que le traitement de polycarbonate type bisphénol A par un plasma Ar/SF₆ entraînait la création de groupements C-F, C-F₂ et même C-F₃ en surface du polycarbonate, ce qui avait pour effet une augmentation de la rugosité de surface, et une diminution de sa tension superficielle [Chi07]. En effet, la liaison C-F est beaucoup plus forte que la liaison C-H, et la formation d'espèces volatiles telles H-F ou H₂O favorise ces substitutions. Par ailleurs, le fluor étant un agent de gravure, il pourrait jouer un rôle important sur l'augmentation de la rugosité du polycarbonate.

Les images obtenues par MEB-FEG, ci-dessous, permettent de rendre compte des modifications de la surface du polymère, engendrées pas les différents prétraitement plasma.

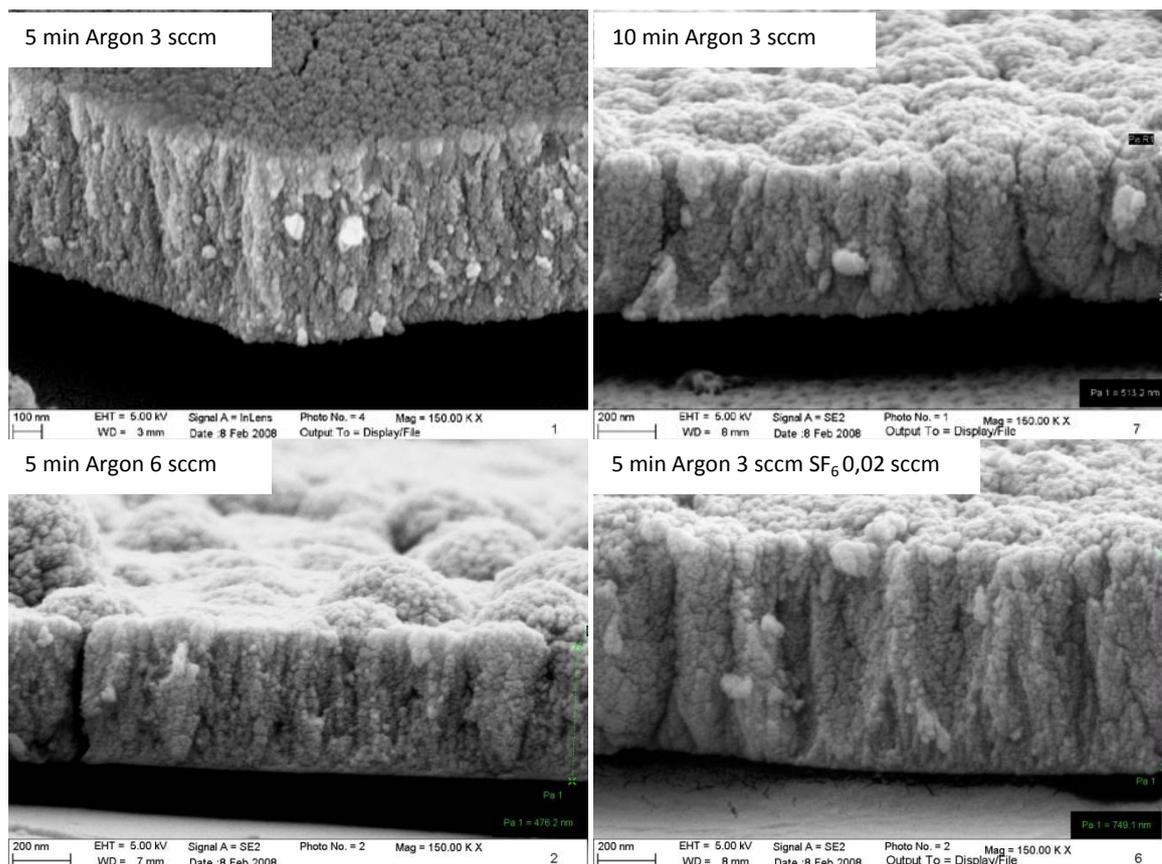


Figure 4-35: Images MEB d'un film d'oxyde d'étain déposé sur polycarbonate par plasma pulsé, dans les conditions définies au tableau 4-7.

Nous pouvons tout d'abord constater une morphologie des films d'oxyde d'étain déposé sur polycarbonate par plasma pulsé, très différente de celle observée après un traitement continu, sous refroidissement. Ceci peut être dû à une mobilité accrue des espèces adsorbées, soit à cause d'une température plus élevée du substrat, soit à cause d'une augmentation de l'énergie des espèces atteignant le substrat.

Nous constatons une amélioration de l'adhérence sur film sur le polycarbonate prétraité par un plasma Ar/SF_6 , en comparaison avec le film déposé sur un substrat ayant subi un prétraitement par argon seul. Le décollement visible du film le plus adhérent (prétraitement Ar/SF_6) est dû à l'étape de découpe du film lors de la préparation de l'échantillon pour l'observation MEB. Le film demeure néanmoins intact sur le reste de la surface de l'échantillon.

Les premiers résultats obtenus sur polycarbonate par plasma pulsé sont encourageant, dans le sens où le polymère n'est pas altéré par le traitement plasma. Néanmoins il ressort que l'amélioration de l'adhésion du film d'oxyde d'étain au polycarbonate nécessite une étude paramétrique approfondie des différents mélanges plasmagènes destinés au prétraitement.

5.2.1 LIEN ENTRE SUBSTRAT ET ACCUMULATION DE POUDRES

Lors de l'analyse par MEB des films déposés sur polycarbonate par plasma pulsé, nous avons pu observer à plusieurs reprises la présence de forte densité de poudres, alignées à la surface du substrat (figure 4-36). La présence de telles structures indique une forte influence de l'état de la surface du substrat sur la répartition des poudres. L'hypothèse que nous pouvons émettre, est que les poudres, après avoir été expulsées de la décharge, sont attirées par le biais de forces électrostatiques, sur des « lignes de champs » à la surface du polycarbonate. En effet, lorsque les échantillons de polycarbonate sont usinés, ils sont ensuite protégés par un film plastique adhérent par la force électrostatique. La polarisation du substrat peut ensuite être en partie responsable de l'orientation préférentielle des poudres vers ces lignes.

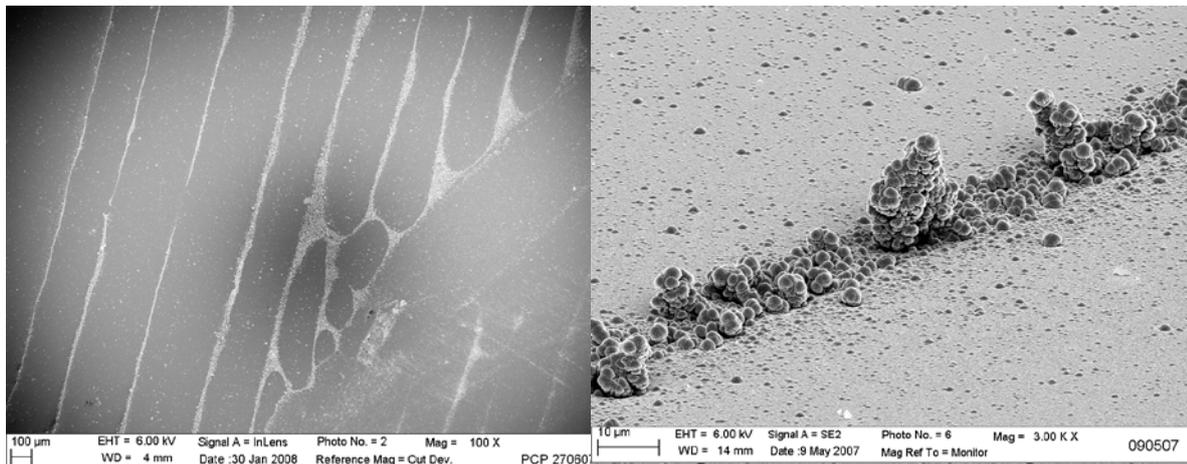


Figure 4-36 : Images MEB des poudres accumulées à la surface d'un film de SnO₂ déposé par plasma pulsé à 0,5 Hz, Dc=20% ($t_{on}=400$ ms, $t_{off}=1600$ ms)

5.2.2 INFLUENCE DU SUBSTRAT SUR LA RUGOSITÉ DU FILM DÉPOSÉ

Des analyses par microscopie AFM, en mode pointe vibrante, ont été réalisées sur des dépôts de SnO₂ obtenus sur polycarbonate et sur verre, dans les mêmes conditions de plasma pulsé, comme le montre la figure 4-37. Les films déposés sur verre sont caractérisés par des rugosités très faibles ($R_a = 0.21$ nm, $R_q = 0.29$ nm), à l'inverse, les films déposés sur polycarbonate ont une surface très rugueuse ($R_a = 16.9$ nm, $R_q = 21.4$ nm), reflétant la morphologie du polymère.

Étant donné que nous n'avons pas eu l'occasion d'analyser la surface d'un substrat en polycarbonate non traité, il ne nous est pas possible de dire si la rugosité élevée que nous

observons et égale à celle du substrat initial, ou bien si cette rugosité est la conséquence de phénomène de gravure du polymère durant les phases de prétraitement (Ar/O_2) et/ou de traitement.

Il est intéressant de constater sur la figure 4-37-d que la surface du film est ponctuée de nombreux pics très fins, d'une hauteur approximative de 4-5 nm, pouvant laisser supposer, *a priori*, la présence de nanoparticules déposées à la surface du film. Cependant, nous avons préféré étudier les nanoparticules obtenues dans le plasma par microscopie électronique à transmission (cf § 4.4), d'autant plus que cette technique permet d'apporter des informations concernant la cristallinité des particules.

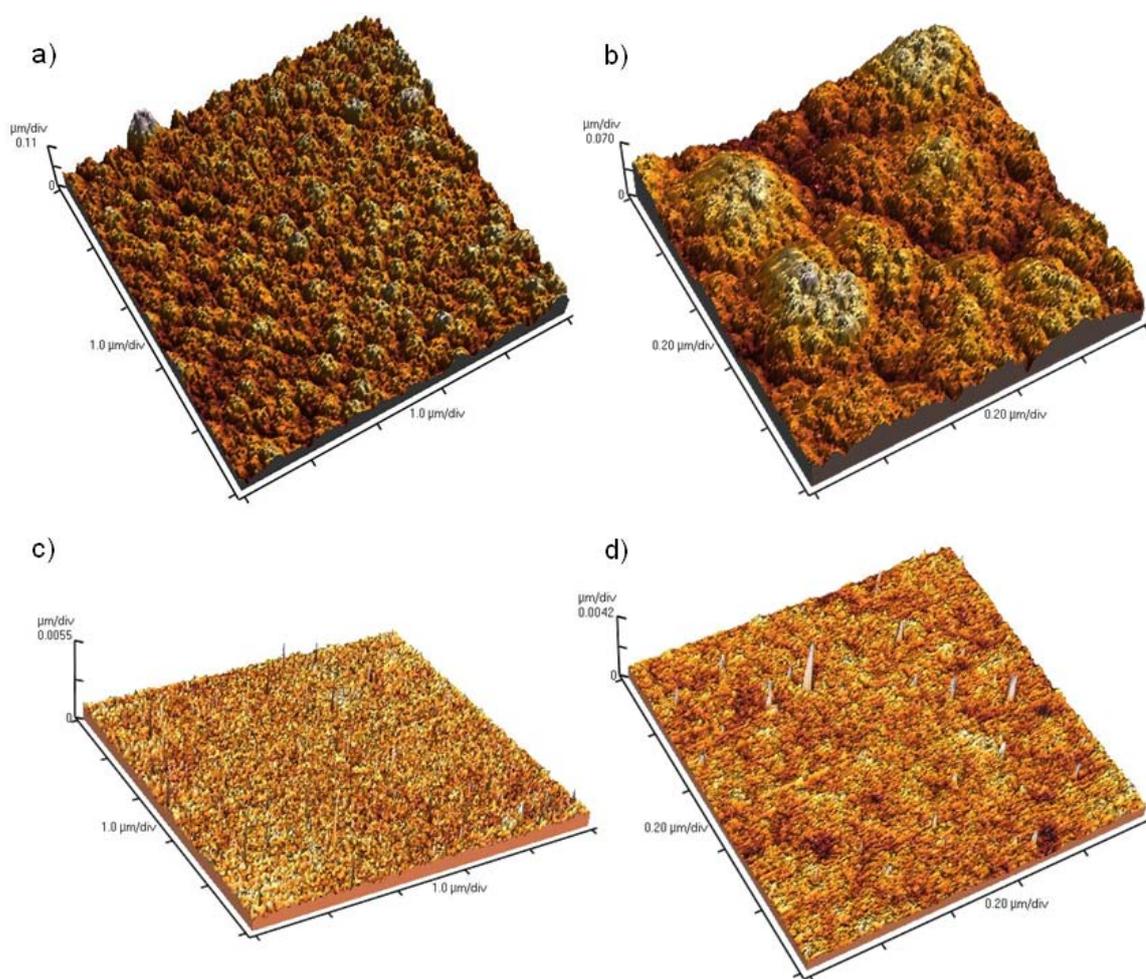


Figure 4-37 : Images AFM de films d'oxyde d'étain déposés en mode pulsé, sur polycarbonate (a et b) et sur verre (c et d).

5.2.3 ANALYSE D'UN FILM DE SnO_2 DÉPOSÉ SUR PC PAR AUGER DYNAMIQUE

Dans le but de vérifier que le dépôt sur polycarbonate n'était pas à l'origine d'une contamination de la couche d'oxyde d'étain par une migration du carbone du polymère, expliquant les fortes résistivités mesurées, nous avons effectué une analyse en profondeur par Auger dynamique, sur un film relativement adhérent. La figure 4-38 permet de constater la faible contamination de la couche d'oxyde par du carbone. En revanche, nous pouvons constater sur une épaisseur d'environ 50 nm, une couche mixte composée d'étain, de carbone, et d'oxygène.

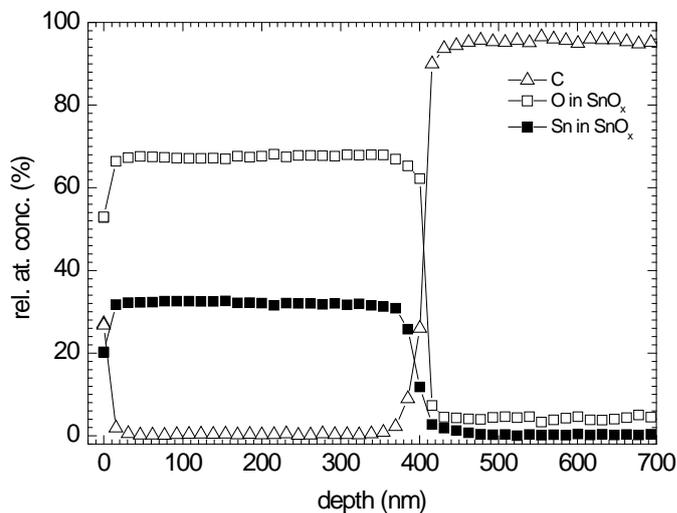


Figure 4-38 : Profils de concentration en profondeur de l'oxygène, du carbone, et de l'étain, sur un film d'oxyde d'étain déposé sur polycarbonate par plasma pulsé

5.2.4 CONCLUSION SUR LES DÉPÔTS SUR POLYCARBONATE

Nous avons vu que les films déposés sur des substrats refroidis avaient une structure colonnaire, indiquant un mode de croissance de type Volmer-Weber. Cette croissance indique que la mobilité des espèces est fortement réduite par le refroidissement du substrat, et pourrait expliquer en partie les faibles conductivités mesurées.

Dans l'optique de déposer des films d'oxyde d'étain transparent et conducteur sur un substrat sensible aux températures élevées, le plasma pulsé s'avère être une alternative intéressante pour diminuer la température du substrat, tout en permettant une mobilité des espèces en surface élevée. Les films déposés par plasma pulsé montrent une morphologie plus dense, révélant une bonne mobilité des espèces adsorbées.

La forte influence de l'état de surface du substrat sur la qualité des films d'oxyde d'étain déposé, et notamment sur la présence de poudres a également été démontrée.

6. COMPARAISON DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX AVEC UN MODÈLE

La modélisation de notre système de dépôt d'oxyde d'étain par PECVD fait actuellement l'objet d'une étude au LGPPTS, dans la thèse de Ghazal Golshiri, encadrée par Willy Morscheidt. Les résultats obtenus jusqu'ici nous permettent d'avoir accès à un certain nombre de données que nous allons tenter de coupler à nos résultats expérimentaux dans cette partie. Dans un premier temps, nous exposerons brièvement le code utilisé dans le modèle, puis nous présenterons les caractéristiques de la décharges calculées. A partir de ces données, nous calculerons dans un deuxième temps, les tailles de particules attendues dans notre système, en fonction de l'équilibre des forces en présence. Ainsi, nous serons à même de vérifier que les hypothèses émises jusqu'à présent sur la formation des poudres sont cohérentes avec les résultats de la simulation.

6.1. PRÉSENTATION DU MODÈLE DÉVELOPPÉ AU LABORATOIRE

Les études expérimentales sont complétées par la modélisation du réacteur et du plasma. Un modèle 1D fluide a été développé au laboratoire par W. Morscheidt, en collaboration avec le LIMHP²⁰, et fait l'objet de la thèse de G. Golshiri. Le modèle élaboré est un modèle fluide 1D auto-cohérent qui prend en compte le transport et le chargement des nanoparticules dans une décharge RF à couplage capacitif, dans un mélange Ar/O₂. Il couple les équations de transport (convection, diffusion) des espèces et de l'énergie moyenne des électrons avec l'équation de Poisson et les équations cinétiques du mélange Ar/O₂. Ils étudient l'influence des poudres sur la dynamique de la décharge (distribution des espèces, température électronique, charge d'espace) pour différents diamètres et différentes concentrations de nanoparticules, dans nos conditions de dépôt.

²⁰ LIMHP : Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions, UPR1311, CNRS, Université Paris 13

6.1.1 LES ÉQUATIONS DE FLUIDE

Le modèle fluide décrit la décharge par une combinaison des équations de continuité et de quantité de mouvement des électrons, des ions positifs et négatifs, des radicaux, des molécules et nanoparticules. Pour chaque espèce, une équation d'équilibre de particule est résolue :

$$\frac{dn_j}{dt} + \frac{d\Gamma_j}{dx} = S_j \quad \text{Équation 4-5}$$

Dans laquelle n_j représente la densité de particule j et S_j les différents termes de source et les termes de pertes d'espèce j . Les termes de flux Γ_j des petites espèces (molécules, des ions et des électrons) sont estimés par l'approximation de convection-diffusion.

$$\Gamma_j = \mu_j n_j E - D_j \frac{dn_j}{dx} \quad \text{Équation 4-6}$$

Où μ_j est la mobilité et D_j le coefficient de diffusion. Les ions sont trop lents à suivre le champ électrique instantané E en raison de leur fréquence de transfert de quantité de mouvement beaucoup plus faible. Par conséquent, un champ électrique effectif $E_{\text{eff},j}$ est adopté dans l'approximation de convection-diffusion pour les ions, prenant en compte de leur effet d'inertie.

Le champ électrique E et le potentiel V sont calculés à partir de l'équation de Poisson

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{e}{\epsilon_0} (\Sigma n_+ - \Sigma n_- - n_e - \Sigma Z_d n_d) \text{ et } E = -\frac{dV}{dx} \quad \text{Équation 4-7}$$

Qui tient compte du nombre de charges élémentaires portées par les nanoparticules (Z_d), ainsi que le nombre d'ions négatifs, positifs et d'électrons libres. n_+ , n_- , n_e , n_d représentant respectivement les densités d'ions positifs, d'ions négatifs, d'électrons et de nanoparticules.

Le bilan énergétique des électrons est également résolu afin d'obtenir la densité moyenne d'énergie des électrons, $\omega_e = n_e \epsilon$.

$$\frac{dn_e \epsilon}{dt} + \frac{d\Gamma_w}{dx} = -e\Gamma_e E + S_w \quad \text{Équation 4-8}$$

Avec ϵ , l'énergie moyenne des électrons. Le premier terme de droite représente le chauffage ohmique des électrons, tandis que le second terme décrit la perte d'énergie due aux collisions électroniques, impliquées dans les réactions d'ionisation, de dissociation, d'excitation des électrons et d'attachement.

La mobilité des électrons et les coefficients de diffusion sont calculés en fonction de la température électronique. Le flux de densité d'énergie des électrons Γ_w est donné par :

$$\Gamma_w = \frac{5}{3} \mu_e n_e \varepsilon E - \frac{5}{3} D_e \frac{dn_e \varepsilon}{dx} \quad \text{Équation 4-9}$$

D'autres espèces (les ions, les neutres et les nanoparticules) sont censées avoir la température des gaz et, par conséquent, aucune équation d'énergie n'a été considérée.

6.1.2 CHARGE DES PARTICULES

Comme toute surface en contact avec un plasma, les poudres en suspension ont tendance à se charger négativement, principalement parce que la mobilité des électrons est sensiblement plus grande que la mobilité des ions. Par conséquent, les électrons entrent beaucoup plus fréquemment en collision sur la surface des nanoparticules, qui se chargent ainsi négativement. Contrairement aux ions, la charge d'une particule est directement liée à sa taille et dépend beaucoup des propriétés du plasma. Chaque particule atteint un certain potentiel flottant qui assure l'égalité entre le courant électronique et le courant ionique vers la surface des particules de poussière. Pour une nanoparticule sphérique de rayon r_d , ces courants peuvent être calculés par la théorie OML (Orbital Motion Limited) lorsque la condition $r_d \ll \lambda_L$ s'applique, où :

$$\lambda_L = \left(\sqrt{\frac{1}{\lambda_{De}^2} + \frac{1}{\lambda_{Di}^2}} \right) \quad \text{Équation 4-10}$$

est la longueur de Debye linéarisée. Pour les électrons et les ions Maxwelliens, ces courants sont donnés par :

$$I_i = \pi r_d^2 e q_i n_i \sqrt{\frac{8k_B T_i}{\pi m_i}} \left(1 - \frac{e q_i V_{fl}}{k_B T_i} \right) \quad \text{Équation 4-11}$$

$$I_e = \pi r_d^2 e n_e \sqrt{\frac{8k_B T_e}{\pi m_e}} \exp\left(\frac{e V_{fl}}{k_B T_e}\right) \quad \text{Équation 4-12}$$

Avec n_i et n_e les densités respectives des ions et des électrons, T_i et T_e les températures des ions et des électrons et m_i et m_e respectivement leur masse. k_B est la constante de Boltzmann et V_{fl} est le potentiel flottant des particules par rapport au potentiel moyen des gaz.

Le potentiel flottant des particules est calculé en égalisant les courants I_e et I_i . La charge des nanoparticules Q_d est liée au potentiel flottant par :

$$Q_d = e Z_d = C V_{fl} = 4\pi \varepsilon_0 r_d V_{fl} \quad \text{Équation 4-13}$$

Z_d étant le nombre de charges élémentaires et C la capacité des particules dans le plasma. La recombinaison d'ions et d'électrons sur la surface des particules est prise en compte par un

taux de recombinaison, qui représente un facteur important de perte pour les ions et les électrons du plasma.

6.1.3 LES ÉQUATIONS DE TRANSPORT

La force électrique est une force dominante donnée par l'équation suivante

$$\vec{F}_e = Q_d \vec{E} \quad \text{Équation 4-14}$$

Le transport des nanoparticules est dominé par d'autres forces importantes de convection des ions. Les forces de gravité peuvent être négligées. En effet, pour des particules de SnO₂ de diamètres inférieurs au micromètre, la force de gravité est négligeable devant les autres forces. En admettant que les particules sont des sphères parfaites, et en prenant une masse volumique de 7 g.cm⁻³, et un diamètre de poudre de 150 nm, la force de gravité est d'environ 1,2.10⁻¹⁶ N.

Une remarque concernant une différence importante entre les réacteurs dont l'étude est couramment faite dans la littérature et notre réacteur : le positionnement de nos électrodes engendre un champ électrique perpendiculaire à la force gravitationnelle. En règle générale, toutes les forces pointent dans la même direction. La force gravitationnelle est donc clairement négligeable dans notre cas. Ci-dessous, les expressions analytiques des forces importantes pour le transport des nanoparticules seront brièvement présentées.

Un flux d'ions accélérés du bord de la gaine vers l'électrode de tension transfère une partie de sa quantité de mouvement aux grains piégés en bordure de gaine et crée ainsi une force opposée à celle du champ électrostatique moyenne. En termes de calcul, cette force ionique agissant sur les poudres dans les plasmas poudreux est la plus controversée [Dav06]. La force ionique comprend deux composantes : la première est une force d'impact, \vec{F}_i^I due aux chocs directs ions/poudres, et la seconde est une force coulombienne, \vec{F}_i^C due aux chocs élastiques de type coulombiens entre le champ de la particule et les ions.

$$\vec{F}_i^I = \pi b_c^2 n_i \vec{v}_s m_i \vec{v}_{ip} \quad \text{Équation 4-15}$$

$$\vec{F}_i^C = 4\pi b_{\pi/2}^2 \Gamma n_i \vec{v}_s m_i \vec{v}_{ip} \quad \text{Équation 4-16}$$

Où n_i et m_i sont les densités et masses des ions, et \vec{v}_{ip} est la différence entre la vitesse des particules et la vitesse des ions ($\vec{v}_{ip} = \vec{v}_p - \vec{v}_i$). La force de collection tient compte de la quantité de mouvement transférée par les ions avec la vitesse moyenne v_s . Les paramètres de collecte b_c et d'impact orbitaire à 90° sont définis comme :

$$b_c^2 = r_p^2 \left[1 - \frac{2V_{fl}}{m_i v_s^2} \right] \quad \text{Équation 4-17}$$

$$b_{\pi/2}^2 = \frac{V_{fl}}{m_i v_s^2} r_p^2 \quad \text{Équation 4-18}$$

Γ est le logarithme coulombien :

$$\Gamma = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\lambda_{De}^2 + b_{\pi/2}^2}{b_{\pi/2}^2 + b_c^2} \right) \quad \text{Équation 4-19}$$

Dans nos calculs, la longueur de Debye des électrons a été utilisée à la place de la longueur de Debye linéarisée pour la projection dans l'approche de Barnes.

En supposant que la convection de l'amortissement des neutres équilibre la somme de toutes les autres forces, une équation de convection-diffusion pour le flux des nanoparticules peut alors être déduite :

$$\Gamma_d = -\mu_d n_d E_{eff} - D_d \frac{dn_d}{dx} + \sum \frac{n_d m_i v_s}{m_d v_{md}} (4\pi b_{\pi/2}^2 \Gamma + \pi b_c^2) \Gamma_i \quad \text{Équation 4-20}$$

Avec :

$$\mu_d = \frac{Q_d}{m_d v_{md}}, \quad D_d = \frac{\mu_d k_B T_{gaz}}{Q_d} \quad \text{où } v_{md} = \sqrt{2} \frac{P_{tot}}{k_B T_{gaz}} \pi r_d^2 \sqrt{\frac{8k_B T_{gaz}}{\pi m_d}}$$

μ_d et D_d étant respectivement la mobilité des nanoparticules et le coefficient de diffusion. En adoptant cette technique, les nanoparticules peuvent être traitées avec les mêmes procédures numériques que les autres espèces chargées. Le transport des particules est inclus pour chaque section considérée dans le domaine de nanoparticule.

6.2. ESTIMATION DES DIFFÉRENTES FORCES AGISSANT SUR LES PARTICULES

Le modèle développé au laboratoire en collaboration avec le LIMHP, a ainsi permis de tracer l'évolution des deux principales forces agissant sur les particules dans un plasma : la force électrique, qui confine les poudres dans la décharge, et la force ionique, qui tend à expulser les poudres vers les parois du réacteur comme le montre la figure 4-39.

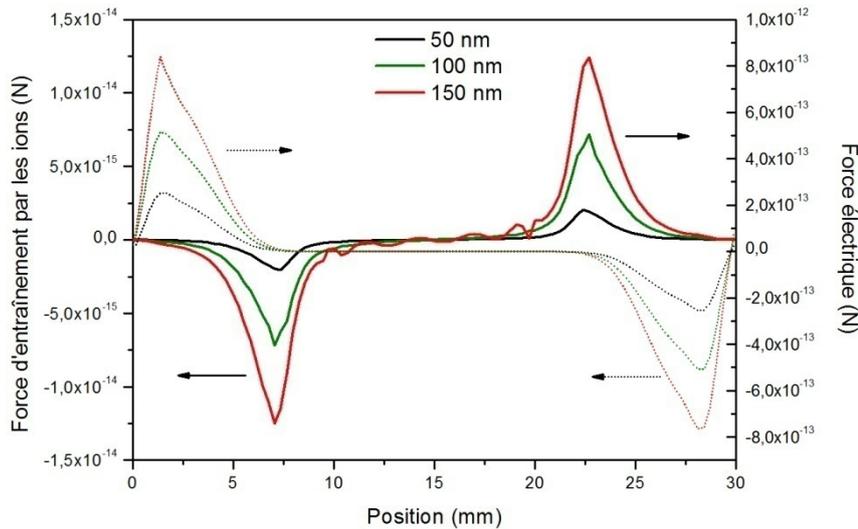


Figure 4-39 : Évolution des forces ionique (trait plein) et électrique (pointillés), en fonction de la position dans le réacteur, pour 3 rayons de poudres : 50, 100 et 150 nm

Le calcul des flux ionique et électrique (figure 4-40), permet de mettre en évidence qu'à partir d'une taille critique (ici $r_p > 150$ nm), le flux ionique, qui entraîne les poudres vers les parois, tend à être supérieur au flux électrique. Ce résultat montre que la force d'entraînement par les ions pourrait bien être impliquée dans l'expulsion des poudres hors du plasma. Les diamètres expérimentaux sont proches des diamètres obtenus dans le modèle.

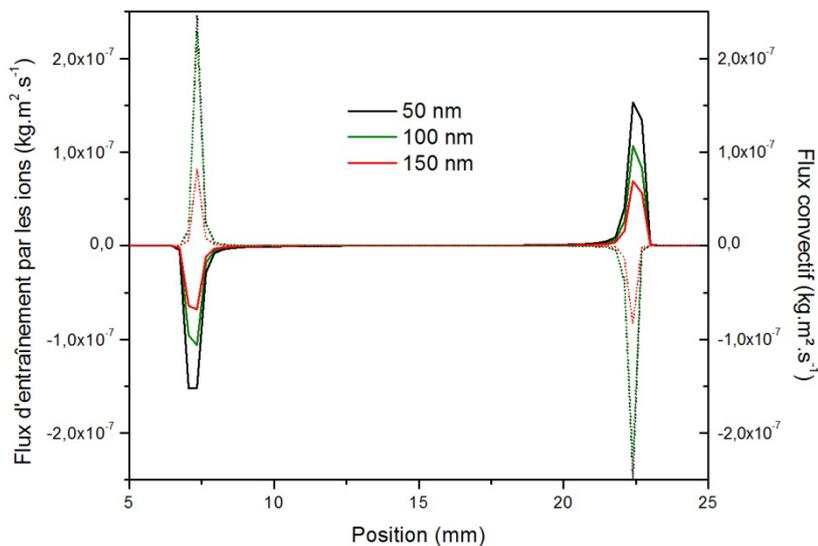


Figure 4-40 : Évolution des flux ionique (trait plein) et électrique (pointillés), en fonction de la position dans le réacteur, pour 3 rayons de poudres : 50, 100 et 150 nm

Cependant, le modèle employé néglige la force d'entraînement par les neutres, et ne tient pas compte des phénomènes d'agglomération des poudres, et il ne permet donc pas de nous renseigner sur certains phénomènes observés en plasma pulsé, tel que l'absence de poudre

sur les films lors de l'utilisation de temps d'allumage longs. Nous pouvons supposer que d'autres forces entre en jeu, telles des forces de répulsions coulombiennes entre les poudres.

7. CONCLUSION DU CHAPITRE 4

Le recours à une décharge pulsée pour le dépôt de film d'oxyde d'étain sur verre a permis, dans certaines conditions, une diminution de la résistivité des films d'un facteur 6, en comparaison avec un film obtenu en mode continu. La résistivité atteint $5 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ pour un film déposé avec un t_{on} de 400 ms et un t_{off} de 1000 ms. Cette diminution de la résistivité est due à une augmentation de la densité de porteurs, bien que leur mobilité diminue.

Ce mode de décharge se caractérise également par une vitesse de déposition très élevée : jusqu'à 1,2 nm/s, pour un temps d'allumage de 100 ms et un temps d'extinction de 1000 ms. Le facteur déterminant sur cette vitesse de croissance semble être la durée du temps d'extinction. Pour des t_{off} supérieurs au temps de séjour des gaz, donc permettant une évacuation des poudres formées pendant le t_{on} , nous avons établi une corrélation entre l'évolution de la V_{DC} et l'évolution de la vitesse de croissance moyenne des films.

L'étude des propriétés des films d'oxyde d'étain déposés par PECVD pulsée à des temps de quelques millisecondes nous a ainsi permis de vérifier certains hypothèses concernant la formation des poudres dans notre plasma d'Ar/O₂/TME. Notamment, la première phase d'augmentation de la V_{DC} semble bien liée à une phase d'agglomération des poudres.

La variation des t_{on} et t_{off} , dans cette gamme de temps, n'a pas montré de variation significative de la composition chimique des films d'oxyde d'étain déposés. Dans ces conditions, les films sont largement sous-stœchiométrique avec un rapport [O]/[Sn] de l'ordre de 1,2.

La diffraction MET de films d'oxyde d'étain déposé par plasma pulsé a confirmé la nature nanostructurée des films de SnO₂ déposés. Ils sont bien constitués de nanocristaux inclus dans une phase amorphe. L'analyse de la cristallinité de poudres récoltées pendant un traitement pulsé a révélé la formation d'une phase orthorhombique de l'oxyde d'étain. Cette phase métastable, habituellement synthétisée dans des conditions de hautes pressions et hautes températures, nous renseigne sur les conditions particulières entraînée par le mode pulsé.

Les dépôts de SnO₂ sur polycarbonate ont également été améliorés par le mode pulsé. Le polymère, en étant moins soumis au plasma, conserve sa transparence et ses propriétés intrinsèques. En revanche, le problème d'adhérence d'une couche mince sur le polycarbonate

n'a pas été résolu, et une étude plus approfondie de l'effet du prétraitement par différent plasma sera nécessaire.

Enfin, les premiers résultats de la simulation de la dynamique des poudres, obtenus par G. Golshiri, ont permis de mettre en évidence l'existence d'un rayon critique des poudres, pour lequel le flux ionique, entraînant les poudres vers les parois, devient prépondérante. Ce rayon, supérieur à 200 nm, est relativement proche des rayons des poudres que nous avons récoltés dans le réacteur, d'une centaine de nanomètres.

8. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 4

[Akd03] Akdim, M., & Goedheer, W. (2003). Modeling of dust in a silane/hydrogen plasma. *Journal of Applied Physics*, 94 (1), pp. 104-109.

[And04] Anders, A. (2004). Fundamentals of pulsed plasmas for materials processing. *Surface Coatings Technology*, 183, pp. 301–311.

[Bau01] Bauduin, N. (2001). *Dépôt de couches minces d'oxyde d'étain pur ou dopé par procédé plasma CVD basse pression : caractérisation énergétique et réactionnelle de la décharge par techniques spectroscopiques et modélisation*. Paris: Thèse de doctorat de l'université paris VI.

[Ben09] Benoit, R., & CNRS. (2009). XPS. Récupéré sur LaSurface.com: <http://www.lasurface.com/XPS/index.php>

[Cac04] Cachet, H., Tribollet, B., & Festy, D. (2004, Février). Des hublots toujours propres. *Le Courrier du CNRS*.

[Che96] Chen, X., Rajeshwar, K., Timmons, R., Chen, J., & Chyan, O. M. (1996). Pulsed Plasma Polymerization of Tetramethyltin: Nanoscale Compositional Control of Film Chemistry. *Chemistry of Materials*, 8 (5), pp. 1067-1077.

[Che07] Cheng, Q., Fu, Y., Pang, H., Zhang, Y., & Zhang, G. (2007). SiO_x Ink-Repellent layer deposited by RF plasmas in continuous wave and pulse Mode. *Plasma Science and Technology*, 9 (6), pp. 713-716.

[Chi07] Chinellato, A., Vidotti, S., Moraes, M., & Pessan, L. (2007). Effects of plasma etching on surface modification and gas permeability of bisphenol -A polycarbonate films. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 46 (6), pp. 1165-1177.

[Das08] Das, S., Chaudhuri, S., & Maji, S. (2008). Ethanol-water mediated solvothermal synthesis of cube and pyramid shaped nanostructured tin oxide. *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (16), pp. 6213-6219.

[Dié01] Diéguez, A., Romano-Rodriguez, A., Vilà, A., & Morante, J. (2001). The complete Raman spectrum of nanometric SnO₂ Particles. *Journal of Applied Physics*, *90*, pp. 1550-.

[Gal02] Gallis, M., Rader, D., & Torczynski, J. (2002). Thermophoresis in rarefied gas flow. *Aerosol science technology*, *36*, pp. 1099-1117.

[Gra94] Graves, D., Daugherty, J., Kilgore, M., & Porteous, R. (1994). Charging, transport and heating of particles in radiofrequency and electron cyclotron resonance plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, *3* (3), pp. 433-441.

[Hel98] Hellegouarc'h, F. (1998). *Procédé plasma CVD de dépôt de couches d'oxyde d'étain pour l'élaboration de capteurs chimiques. Etude comparative des réacteurs diode et triode sur les propriétés physico-chimiques des films*. Paris VI: Université Pierre et Marie Curie.

[Kat71] Katiyar, R., Dawson, P., Hargreave, M., & Wilkinson, G. (1971). Dynamics of rutile structure III. Lattice dynamics, infrared and Raman spectra of SnO₂. *Journal of Physics C*, *4*, pp. 2421-2431.

[Kim09] Kim, B., & Kim, S. (2009). Radio Frequency source power effect on silicon nitride films deposited by a room temperature pulsed PECVD. *517*, pp. 4090-4093.

[Kop00] Kopf, H., Seidel, C., Gotsmann, B., Fuchs, H., & Reihls, K. (2000). An XPS and SFM study of plasma treatment and Al metallisation of polycarbonate : A comparison of SF₆ and Ar plasma treatments. *Polymer Surface Modifications: Relevance to Adhesion*, *2*, pp. 173-181.

[Kus88] Kushner, M. (1988). A model for the discharge kinetics and plasma chemistry during plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous silicon. *Journal of Applied Physics*, *63*, pp. 2532-2551.

[LiW95] Li, W., & Davis, E. (1995). The effects of gas and particle properties on thermophoresis. *Journal of Aerosol Science*, *26*, pp. 1085-1099.

[Mel85] Melsheimer, J., & Ziegler, D. (1985). Band gap energy and Urbach tail studies of amorphous, partially crystalline, and polycrystalline tin dioxide. *Thin Solid Films*, *129*, pp. 35-47.

[Mor07] Morscheidt, W., Ning, N., Coclite, A., Pulpytel, P., Hassouni, H., & Arefi-Khonsari, F. (2007, Aout 26-31). Modelling of Ar-C-O-H-Sn discharge for SnO_x deposition. *ISPC 18*. Kyoto, Japon.

[Rum05] Rumyantseva, M., Gaskov, A., Rosman, N., Pagnier, T., & Morante, J. (2005). Raman surface vibration modes in nanocrystalline SnO: correlation with gas sensor performances. *Chemistry of Materials*, *17* (4), pp. 893-901.

[Sch05] Schneider, T., Sommer, M., & Goschnick, J. (2005). SNMS investigations of platinum-doped nanogranular tin dioxide layers. *Applied Surface Science*, *252*, pp. 257-260.

[Shi06] Shieh, S., Kubo, A., Duffy, T., Prakapenka, V., & Shen, G. (2006). High-pressure phases in SnO₂ to 117 GPa. *Physical Review B*, *73* (014105), pp. 1-7.

[The92] Themlin, J., Chtaïb, M., Henrard, L., Lambin, P., Darville, J., & Gilles, J. (1992). Characterization of tin oxides by X-ray photoemission spectroscopy. *Physical Review B*, *46* (4), pp. 2460-2466.

[The90] Themlin, J., Sporken, R., Darville, J., Caudano, R., Gilles, M., & Johnson, R. (1990). Resonant-photoemission study of SnO₂: Cationic origin of the defect band-gap states. *Physical Review B*, *42* (18), pp. 11914-11925.

[Wal59] Waldmann, L. (1959). Über die Kräfte eines inhomogenen Gases auf kleine suspendierte Kugeln. *Zeitschrift für Naturforschung*, *14* (a), pp. 589-599.

[WuQ07] Wu, Q., Song, J., Kang, J., Dong, Q., Wu, S., & Sun, S. (2007). Nano-particle thin films of tin oxides. *Materials Letters*, *61*, pp. 3679-3684.

[Wyc63] Wyckoff, R. W. (1963). *Crystal Structures 1*. New-York: Interscience Publishers.

[Xio97] Xiong, C., Xiong, Y., Zhu, H., Zhang, Y., & Liu, Y. (1997). Investigation of Raman spectrum for nano-SnO₂. *Science in China (series A)*, *40* (11), pp. 1222-1227.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail de thèse a été consacré à l'étude de la formation des nanoparticules dans un réacteur RF-PECVD, et de leur implication dans la croissance et l'amélioration des propriétés de films d'oxyde d'étain. L'objectif en parallèle était de réaliser une couche mince de SnO₂ conductrice, transparente et adhérente sur polycarbonate.

En effet, au cours des travaux de recherches antérieurs, concernant la croissance de film d'oxyde d'étain par PECVD, entrepris au laboratoire, des poudres avaient pu être observées à la surface des couches déposées. Lors des nettoyages du réacteur, ces mêmes poudres étaient retrouvées accumulées sur les parois et dans les conduites de gaz menant au groupe de pompage. Néanmoins, leur formation n'avait jamais été étudiée.

Pourtant, depuis une vingtaine d'année, de nombreux groupes de recherche se sont penchés sur l'idée qu'un contrôle de la croissance de ces poudres, que l'on retrouve dans un grand nombre de procédé plasma, pouvait amener à la synthèse de matériaux innovants. Avant de devenir des agglomérats pouvant atteindre quelques micromètres, des nanoparticules sont présentes dans la phase plasma. Ces nanoparticules, parfois cristallines, peuvent être incorporées dans la couche mince et donner naissance à des films aux propriétés opto-électroniques améliorées.

Sur la base de ces études, nous avons donc entrepris un suivi in-situ de la formation des poudres dans notre décharge, afin de pouvoir ensuite contrôler leur croissance et favoriser l'inclusion de nanoparticules dans les couches de SnO₂.

Le réacteur utilisé pour la réalisation des couches minces est un réacteur en inox constitué de deux électrodes circulaires parallèles. L'une est une électrode de type douche, permettant l'introduction du mélange plasmagène (argon/oxygène/tétraméthylétain), tandis que l'autre est utilisée comme porte substrat. Les deux électrodes sont reliées à deux générateurs radiofréquence (13,56 MHz), par l'intermédiaire de boîtes d'accord d'impédance.

Des améliorations ont été réalisées sur le montage expérimental afin de permettre, le suivi in-situ des poudres, et le dépôt de couches minces sur des substrats thermosensibles, tels que le polycarbonate. Ainsi, une sonde de tension, reliée à un filtre RF, a été branchée sur le circuit d'alimentation électrique de l'électrode douche. En effet, la croissance de nanoparticules en cours de dépôt, peut être détecté par le suivi des modifications de la tension d'autopolarisation de l'électrode haute-tension. Nous avons également remplacé la contre

électrode par une électrode porte-échantillon refroidissante. De plus, un générateur de fonction a été relié au générateur de puissance relié à l'électrode douche, permettant un fractionnement du traitement, afin de diminuer l'échauffement du substrat soumis au plasma. Le recours à une décharge pulsée nous a également permis de stopper la croissance des poudres afin de limiter l'accumulation de poudres de gros diamètres dans le film, tout en favorisant l'incorporation de nanocristaux.

L'étude des propriétés électriques de la décharge, par le suivi de la tension d'autopolarisation (V_{DC}) de l'électrode douche, nous a permis d'établir un certain nombre d'hypothèses concernant la formation des poudres dans notre réacteur de dépôt. Nous avons constaté que les décharges Ar/TME présentaient bien les différentes phases de formation des poudres (nucléation, accumulation, coalescence, croissance par dépôt radicalaire, expulsion/*void*), qui sont observées dans les mélanges Ar/SiH₄. En revanche, l'ajout d'une grande quantité d'oxygène dans la décharge, nécessaire pour la réalisation de couches minces de SnO₂, provoquait la disparition de la phase d'accumulation de nanoparticules durant laquelle la V_{DC} restait stable durant 150 à 200 ms. Ainsi, nous avons pu différencier deux phases de croissance des nanoparticules dans nos plasmas Ar/O₂/TME : une phase d'environ 200 ms, pendant laquelle a lieu la nucléation, l'accumulation et l'agglomération des nanoparticules, et une phase de croissance par dépôt radicalaire pouvant durer quelques secondes. S'ensuit une phase d'expulsion des poudres, pendant la formation du *void*, qui peut durer plusieurs secondes.

Dans certaines conditions, une instabilité, que nous avons identifiée comme étant due à une formation rapide d'un *void*, a été observée pendant la phase de croissance.

La suite de ce travail a été consacrée à l'étude du dépôt de films d'oxyde d'étain par RF-PECVD pulsée. En effet, à partir des conclusions tirées du suivi de la tension d'autopolarisation de l'électrode douche, nous avons pu identifier les temps caractéristiques de la formation des poudres. Ainsi, en fractionnant le temps de traitement, nous avons été à même de stopper la croissance des nanoparticules à différentes étapes de leur développement.

Nous avons montré que l'utilisation du mode pulsé, à des fréquences de quelques centaines de milliHertz, permettait d'améliorer significativement les propriétés des films d'oxyde d'étain déposés. Les couches minces de SnO₂ déposées sur verre ont révélé une mobilité et une densité de porteurs plus élevée que celles obtenues en RF-PECVD continu, dans le cas de couches dopées au fluor.

L'étude de la vitesse de croissance des films, corrélée avec les variations de la V_{DC} a permis de valider certaines hypothèses concernant la croissance des poudres en phase gazeuse. La

variation du temps d'extinction de la décharge a permis de démontrer qu'une part importante de la croissance des films en mode pulsé était due vraisemblablement aux espèces métastables, réagissant avec le précurseur introduit en continu. Nous avons ensuite déterminé qu'un temps d'extinction supérieur au temps de passage des gaz dans le réacteur permettait d'éliminer les poudres de diamètre important, et de diminuer la granulométrie des films. Nous avons également pu vérifier que la première étape de croissance des poudres que nous observons était bien une phase de nucléation/agglomération des nanoparticules.

En récupérant des poudres in-situ, sur des grilles permettant une observation par microscopie électronique en transmission, nous avons pu confirmer leur cristallinité. En effet, les clichés de diffractions ont révélé des tâches caractéristiques de la phase rutile du SnO₂. Une phase orthorhombique a également été mise en évidence, sur les clichés des poudres récoltées in-situ pendant un traitement pulsé, bien qu'il s'agisse d'une phase cristalline obtenue généralement dans des conditions de pression et température élevées.

Le second objectif de cette thèse, consistant à déposer des films minces d'oxyde d'étain conducteur, transparent et adhérent, sur polycarbonate, sans dénaturer le substrat a été partiellement atteint. L'utilisation d'une électrode refroidissante pendant un traitement plasma continu, même sur un temps long, a permis d'éviter une dénaturation du polycarbonate. Toutefois, les films déposés ont révélé une structure peu dense, et une adhérence faible. En revanche, le recours à une décharge pulsé, couplé à une optimisation du prétraitement, a permis d'améliorer la qualité des films de SnO₂ déposée sur polycarbonate. En prétraitant le substrat par une décharge Ar/SF₆, et en réalisant un dépôt en mode pulsé, nous avons ainsi pu obtenir un film d'oxyde d'étain adhérent, et transparent. L'optimisation des conditions de prétraitement, et traitement par plasma pulsé de substrat de polycarbonate, permettra de diminuer la résistivité des couches de SnO₂ déposée.

Nous avons ensuite pu valider les premiers résultats du modèle développé conjointement au LGPPTS et au LIMHP, dans le cadre de la thèse de G. Golshiri, destinée à la simulation de la dynamique des poudres dans notre réacteur de dépôt d'oxyde d'étain. Le diamètre des poudres recueillies dans le réacteur après des dépôts de film dans des conditions opératoires classiques, s'environ 200 nm, correspond approximativement au diamètre pour lequel le flux ionique, entraînant les poudres hors de la décharge, s'équilibre avec le flux convectif dû aux électrons.

Ces travaux préliminaires concernant la formation de nanocristaux dans un plasma fortement oxygéné à base d'Ar/O₂/TME amène de nouvelles perspectives d'étude. A présent que nous avons établi avec certitude que des nanocristaux se formaient dans la phase plasma,

et que, par l'utilisation d'un plasma pulsé, nous étions à même de contrôler leur inclusion dans la couche mince déposée, il serait intéressant d'utiliser un générateur de puissance RF pulsé. En effet, l'utilisation d'une plage de fréquence supérieure, permettraient de stopper la croissance des poudres avant l'agglomération des nanocristaux, et d'améliorer peut être encore d'avantage les propriétés électriques des films d'oxyde d'étain.

Une étude plus poussée de la phase plasma permettrait également de comprendre un certain nombre de phénomène que nous avons observé au cours de ma thèse. Ainsi, une corrélation entre la V_{DC} et l'évolution de la densité électronique du plasma, mesurée par interférométrie micro-onde est envisagée. Des mesures optiques du plasma pourraient également apporter des informations sur la densité de poudres formées dans la phase plasma.

ANNEXE 1 : COMMUNICATIONS

1. PRÉSENTATIONS ORALES :

- *Effect of pulsed mode on the formation of nanoparticles and on the nanostructure and properties of SnO₂ thin films deposited by PECVD*, J. Pulpytel, M. Jubault, N. Laidani, F. Arefi-Khonsari, 11th International Conference on Plasma Surface Engineering, PSE (Garmisch-Partenkirchen, Allemagne, Septembre 2008).
- *Optical and photoemission study of SnO_{2-x} films*, N. Laidani, J. Pulpytel, M. Jubault, F. Arefi-Khonsari, E-MRS 2008 Spring Meeting (26-30 Mai 2008, Strasbourg, France).
- *Formation of nanoparticles and nanostructure of tin oxide (SnO_x) thin films deposited by PECVD*, J. Pulpytel, M. Jubault, F. Arefi-Khonsari, L. Boufendi, conférence invité, AMS Center, UCD, Dublin (Novembre 2007)
- *Effet du mode de déposition sur les propriétés des films minces de dioxyde de titane*, V.Spagnol, M. Jubault, C. Debiemme-Chouvy, F. Aréfi-Khonsari, B.Baroux, E.Sutter, Journées d'électrochimie 2007 (2-6 juillet 2007, Lyon, France)
- *Deposition of fluorine doped tin oxide thin films on polycarbonate windows by PECVD for antifouling protection*, M. Jubault, J. Pulpytel, H. Cachet, F. Aréfi-Khonsari, 10th International Conference on Plasma Surface Engineering (Garmisch-Partenkirchen, Allemagne, Septembre 2006)
- *Deposition of SnO₂ nanostructured thin films by PECVD : role of the excited O₂ species on the film properties*, J. Pulpytel, M. Jubault, J. Amouroux, F. Aréfi-Khonsari, 17th International Symposium on Plasma Chemistry (Toronto, Canada, Aout 2005)

2. COMMUNICATION PAR AFFICHE

- *Formation et croissance de nanoparticules dans un plasma de dépôt de SnO₂ : mesures expérimentales et modélisation*, G. Golshiri, M. Jubault, J. Pulpytel, W. Morscheidt, A. Michau, K.Hassouni, F. Arefi-Khonsari, 10^{ème} congrès de la Société Française de Physique (Paris, Mai 2008).

3. PUBLICATIONS AVEC COMITÉ DE LECTURE :

- *Deposition of SnO₂:F Thin Films on Polycarbonate Substrates by PECVD for Antifouling Properties*, M. Jubault, J. Pulpytel, H. Cachet, L. Boufendi, F. Arefi-Khonsari, Plasma Process. Polym. 2007, 4, S1–S6

4. PUBLICATIONS AVEC COMITÉ DE LECTURE DU RÉSUMÉ :

- *Deposition of SnO₂ nanostructured thin films by PECVD :role of the excited O₂ species on the film properties*, J. Pulpytel, M. Jubault, W. Morscheidt, J. Amouroux, F. Arefi-Khonsari, 17th International Symposium on Plasma Chemistry (Toronto, Canada, Aout 2005)

[Tapez un texte]

Étude de la formation et du rôle des nanoparticules dans l'élaboration de couches minces d'oxyde d'étain par PECVD

Les couches minces d'oxyde d'étain sont largement utilisées dans différents domaines d'applications comme les électrodes transparentes, les détecteurs de gaz, ou encore les catalyseurs. Il a été montré que la nanostructure des films permettait d'améliorer sensiblement les propriétés optiques et électriques des couches minces de semiconducteurs. L'objectif principal de ce travail de thèse est de synthétiser des films minces de SnO₂, en contrôlant leur nanostructure et leur composition. Lors de la croissance de couches minces dans notre système de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), des poudres nanométriques, polymérisées en phase plasma, peuvent s'incorporer dans le film. Les propriétés électriques du plasma sont grandement affectées par la croissance de ces poudres, et il est ainsi possible de suivre leur évolution par des mesures de la tension d'autopolarisation (V_{DC}) de l'électrode de tension. Dans un premier temps, nous avons établi l'influence des paramètres du procédé sur l'évolution de la V_{DC} , et relié ses variations à la granulométrie du film observé par microscopie électronique à balayage. Nous avons ensuite modifié les temps d'allumage et d'extinction du plasma, en faisant fonctionner notre générateur en mode pulsé. Nous avons ainsi pu discuter différentes hypothèses sur les mécanismes de formations des poudres dans un plasma argon/oxygène/tétraméthylétain. Un lien entre les conditions de modulation du plasma et la présence de nanocristallites incorporées au film d'oxyde d'étain a pu être établi.

Mots-clefs : PECVD, nanostructure, couches minces, oxyde d'étain, TCO, plasma poudreux

Study of growth and influence of nanoparticles in the deposition of tin oxide thin films by PECVD process

Tin oxide thin films have been used in a wide range of applications such as gas sensor material, transparent conductor or catalyst system. The presence of a nanocrystalline fraction embedded in an amorphous phase has shown to enhanced the electrical and optical properties of SnO₂ thin films. During the growth of the thin films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD), nanometer-sized particles, polymerized in plasma phase, can be embedded in the films. The electrical properties of the plasma are deeply affected by the growth of these dusts, allowing us to follow their creation by monitoring the bias voltage of the electrode. At first, we study the impact of the process parameters on the evolution of the bias voltage, and linked them to the film nanostructure. In this work, we report the use of a pulsed RF-PECVD discharge to deposit nanostructured thin films. We discuss hypotheses about the mechanisms involved in the dust growth. A correlation between the time on and the size of nanocrystallites have been demonstrated.

Key-words : PECVD, nanostructure, thin films, tin oxide, TCO, dusty plasma

LGPPTS (Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitements de Surface) - EA 3492

11 rue Pierre et Marie Curie 75005 Paris

