Élaboration et caractérisation de couches minces de dioxyde d'étain obtenues par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Relations entre propriétés structurales et électriques. Application à la détection des gaz.

Laurent Bruno

▶ **To cite this version:**

Laurent Bruno. Élaboration et caractérisation de couches minces de dioxyde d'étain obtenues par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Relations entre propriétés structurales et électriques. Application à la détection des gaz.. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1994. Français. NNT : 1994INPG4205 . tel-00843714

HAL Id: tel-00843714

https://theses.hal.science/tel-00843714

Submitted on 12 Jul 2013

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.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

N° d'ordre : 111 CD

THESE

Présentée par

Laurent BRUNO

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

Elaboration et caractérisation de couches minces de dioxyde d'étain obtenues par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Relations entre propriétés structurales et électriques. Application à la détection des gaz.

Soutenue à Saint-Etienne le 22 juin 1994

COMPOSITION du JURY

Messieurs	**M. SOUSTELLE**	**Président**
	M. RIBES	**Rapporteurs**
	J.R. MARTIN	
	J. ROGGEN	**Examinateurs**
	M. LABEAU	
	B. PATISSIER	
	C. PIJOLAT	
	R. LALAUZE	

Thèse préparée au Centre "Sciences des Processus Industriels et Naturels"

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

N° d'ordre : 111 CD

THESE

Présentée par

Laurent BRUNO

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

Elaboration et caractérisation de couches minces de dioxyde d'étain obtenues par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Relations entre propriétés structurales et électriques. Application à la détection des gaz.

Soutenue à Saint-Etienne le 22 juin 1994

COMPOSITION du JURY

Messieurs	**M. SOUSTELLE**	**Président**
	M. RIBES	**Rapporteurs**
	J.R. MARTIN	
	J. ROGGEN	**Examinateurs**
	M. LABEAU	
	B. PATISSIER	
	C. PIJOLAT	
	R. LALAUZE	

Thèse préparée au Centre "Sciences des Processus Industriels et Naturels"

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur	:	M. Philippe	HIRTZMAN
Directeur de la recherche	:	M. Michel	SOUSTELLE
Directeur de l'enseignement et de la formation	:	M. Albert	MATHON
Secrétaire général	:	M. Jean.Claude	PIATEK

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM.	BISCONDI	Michel	Matériaux
	DAVOINE	Philippe	Hydrogéologie
	FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées
	LALAUZE	René	Génie des procédés
	LE COZE	Jean	Matériaux
	LOWYS	Jean-Pierre	Physique
	MAGNIN	Thierry	Matériaux
	MATHON	Albert	Gestion
	PEROCHE	Bernard	Informatique
	PLA	Jean-Marie	Mathématiques
	RIEU	Jean	Matériaux
	SOUSTELLE	Michel	Génie des procédes
	VAUTRIN	Alain	Mécanique et Matériaux

PROFESSEUR DE 2ème CATEGORIE

MM.	DI BENEDETTO	Dominique	Génie des procédés
	PRADEL	Jean	Sciences humaines
	TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

DIRECTEURS DE RECHERCHE

MM.	DRIVER	Julian	Matériaux
	GUILHOT	Bernard	Génie des procédés
	THEVENOT	François	Génie des Matériaux

MAITRES DE RECHERCHE

MM.	COURNIL	Michel	Génie des procédés
	GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
	GOEURIOT	Patrice	Matériaux
	GRAILLOT	Didier	Ingénieur RHEA
	GUY	Bernard	Géologie
	KOBYLANSKI	André	Matériaux
	LANCELOT	Francis	Génie Industriel
	MONTHEILLET	Frank	Matériaux
	PIJOLAT	Christophe	Génie des procédés
	SURREL	Yves	Mécanique et Matériaux
	THOMAS	Gérard	Génie des procédés
	TRAN MINH	Cahn	Génie Bio-Procédés

PERSONNALITES HABILITEES OU DOCTEURS D'ETAT

MM.	AIVAZZADEH	Sahram	Mécanique et Matériaux
	BIGOT	Jean-Pierre	Génie Bio-Procédés
	BRODHAG	Christian	Matériaux
	DECHOMETS	Roland	Stratégie du Développement
Mme.	GOEURIOT	Dominique	Matériaux
M.	LONDICHE	Henry	Génie Industriel
Mme.	PIJOLAT	Michèle	Génie des procédés

PERSONNALITES EXTERIEURES A L'ECOLE AUTORISEES A ENCADRER DES THESES

MM.	BENHASSAINE	Ali	Génie des procédés (Ecole des mines Ales))
	BOURGOIS	Jacques	Génie Industriel-Biotechnologie (Univ St Etienne)

PRESIDENT DE L'INSTITUT
Monsieur Maurice RENAUD

Année1993

PROFESSEURS DES UNIVERSITES

BARIBAUD	Michel	ENSERG
BARRAUD	Alain	ENSIEG
BARTHELEMY	Alain	ENSHMG
BAUDELET	Bernard	ENSPG
BAUDIN	Gérard	UFR PGP
BEAUFILS	Jean-Pierre	ENSIEG/ILL
BOIS	Philippe	ENSHMG
BOUVIER	Gérard	ENSERG
BRINI	Jean	ENSERG
BRUNET	Yves	CUEFA
CAVAIGNAC	Jean-François	ENSPG
CHARTIER	Germain	ENSPG
CHENEVIER	Pierre	ENSERG
CHERUY	Arlette	ENSIEG
CHOVET	Alain	ENSERG
COGNET	Gérard	ENSGI
COLINET	Catherine	ENSEEG
COMMAULT	Christian	ENSIEG
CORNUT	Bruno	ENSIEG
COULOMB	Jean-Louis	ENSIEG
COUTRIS	Nicole	ENSPG
CROWLEY	James	ENSIMAG
DALARD	Francis	ENSEEG
DARVE	Félix	ENSHMG
DELLA DORA	Jean	ENSIMAG
DEPEY	Maurice	ENSERG
DEPORTES	Jacques	ENSPG
DEROO	Daniel	ENSEEG
DESRE	Pierre	ENSEEG
DIARD	Jean-Paul	ENSEEG
DOLMAZON	Jean-Marc	ENSERG
DURAND	Francis	ENSEEG
DURAND	Jean-Louis	ENSPG
FAUTRELLE	Yves	ENSHMG
FOGGIA	Albert	ENSIEG
FORAY	Pierre	ENSHMG
FOULARD	Claude	ENSIEG
GALERIE	Alain	ENSEEG
GANDINI	Alessandro	UFR/PGP
GAUBERT	Claude	ENSPG
GENTIL	Pierre	ENSERG
GENTIL	Sylviane	ENSIEG
GUERIN	Bernard	ENSERG
GUYOT	Pierre	ENSEEG
IVANES	Marcel	ENSIEG
JACQUET	Paul	ENSIMAG
JALLUT	Christian	ENSEEG
JANOT	Marie-Thérese	ENSERG
JAULENT	Patrick	ENSGI
JAUSSAUD	Pierre	ENSIEG
JOST	Rémy	ENSPG
JOUBERT	Jean-Claude	ENSPG
JOURDAIN	Geneviéve	ENSIEG
KUENY	Jean-Louis	ENSHMG
LACHENAL	Dominique	UFR PGP
LACOUME	Jean-Louis	ENSIEG
LADET	Pierre	ENSIEG
LE NEST	Jean-François	UFR/PGP
LESIEUR	Marcel	ENSHMG
LESPINARD	Georges	ENSHMG
LIENARD	Joël	ENSIEG
LONGEQUEUE	Jean-Pierre	ENSPG
LORET	Benjamin	ENSHMG
LOUCHET	François	ENSEEG
LUCAZEAU	Guy	ENSEEG
LUX	Augustin	ENSIMAG
MASSE	Philippe	ENSPG
MASSELOT	Christian	ENSIEG
MAZARE	Guy	ENSIMAG
MICHEL	Gérard	ENSIMAG
MOHR	Roger	ENSIMAG
MOREAU	René	ENSHMG
MORET	Roger	ENSIEG
MOSSIERE	Jacques	ENSIMAG
OBLED	Charles	ENSHMG
OZIL	Patrick	ENSEEG
PANANAKAKIS	Georges	ENSERG
PAULEAU	Yves	ENSEEG
PERRET	Robert	ENSIEG
PERRIER	Pascal	ENSERG
PIAU	Jean-Michel	ENSHMG
PIC	Etienne	ENSERG
PLATEAU	Brigitte	ENSIMAG
POUPOT	Christian	ENSERG
RAMEAU	Jean-Jacques	ENSEEG
REINISCH	Raymond	ENSPG
RENAUD	Maurice	UFR/PGP
RIMET	Roger	ENSERG
ROBERT	François	ENSIMAG
ROGNON	Jean-Pierre	ENSIEG
ROSSIGNOL	Michel	ENSPG
ROYE	Daniel	ENSIEG
SABONNADIERE	Jean-Claude	ENSIEG
SAGUET	Pierre	ENSERG
SAUCIER	Gabriéle	ENSIMAG
SCHLENKER	Claire	ENSPG
SCHLENKER	Michel	ENSPG
SILVY	Jacques	UFR/PGP
SOHM	Jean-Claude	ENSEEG
SOLER	Jean-Louis	ENSIMAG
SOUQUET	Jean-Louis	ENSEEG
TICHKIEWITCH	Serge	ENSHMG
TROMPETTE	Philippe	ENSHMG
TRYSTRAM	Denis	ENSGI
VEILLON	Gérard	ENSIMAG
VERJUS	Jean-Pierre	ENSIMAG
VINCENT	Henri	ENSPG

SITUATION PARTICULIERE

PROFESSEURS D'UNIVERSITE

DETACHEMENT

BLOCH Daniel	ENSPG
BONNET Guy	ENSPG
BRECHET Yves	ENSEEG
CAILLERIE Denis	ENSHMG
GREVEN Héléne	CUEFA
LATOMBE Jean-Claude	ENSIMAG
PIERRARD Jean-Marie	ENSHMG

DIRECTEURS DE RECHERCHE CNRS

ABELLO	Louis
ALDEBERT	Pierre
ALEMANY	Antoine
ALLIBERT	Colette
ALLIBERT	Michel
ANSARA	Ibrahim
ARMAND	Michel
AUDIER	Marc
AUGOYARD	Jean-François
AVIGNON	Michel
BERNARD	Claude
BINDER	Gilbert
BLAISING	Jean-Jacques
BONNET	Roland
BORNARD	Guy
BOUCHERLE	Jean-Xavier
CAILLET	Marcel
CARRE	René
CHASSERY	Jean-Marc
CHATILLON	Christian
CIBERT	Joël
CLERMONT	Jean-Robert
COURTOIS	Bernard
CRIQUI	Patrick
CRISTOLOVEANU	Sorin
DAVID	René
DION	Jean-Michel
DOUSSIERE	Jacques
DRIOLE	Jean
DUCHET	Pierre
DUGARD	Luc
DURAND	Robert
ESCUDIER	Pierre
EUSTATHOPOULOS	Nicolas
FINON	Dominique
FRUCHARD	Robert
GARNIER	Marcel
GIROD	Jacques
GLANGEAUD	François
GUELIN	Pierre
HOPFINGER	Emil
JORRAND	Philippe
JOUD	Jean-Charles
KAMARINOS	Georges
KLEITZ	Michel
KOFMAN	Walter
LACROIX	Claudine
LANDAU	Ioan
LAULHERE	Jean-Pierre
LEGRAND	Michel
LEJEUNE	Gérard
LEPROVOST	Christian
MADAR	Roland
MARTIN	Jean-Marie
MERMET	Jean
MEUNIER	Gérard
MICHEL	Jean-Marie
NAYROLLES	Bernard
PASTUREL	Alain
PEUZIN	Jean-Claude
PHAM	Antoine
PIAU	Monique
PIQUE	Jean-Paul
POINSIGNON	Christiane
PREJEAN	Jean-Jacques
RENOUARD	Dominique
SENATEUR	Jean-Pierre
SIFAKIS	Joseph
SIMON	Jean-Paul
SUERY	Michel
TEODOSIU	Christian
VACHAUD	Georges
VAUCLIN	Michel
WACK	Bernard
YAVARI	Ali-Reza
YONNET	Jean-Paul

PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME

D'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

BALESTRA	Francis
BALME	Louis
BECKER	Monique
BIGEON	Jean
BINDER	Zdeneck
BOE	Louis-Jean
BRECHET	Yves
CADOZ	Claude
CANUDAS DE WIT	Carlos
CHAMPENOIS	Gérard
CHOLLET	Jean-Pierre
COEY	Jean-Pierre
CORNUEJOLS	Gerard
COURNIL	Michel
CRASTES DE PAULET	Michel
DALLERY	Yves
DESCOTES-GENON	Bernard
DUGARD	Luc
DURAND	Madeleine
FERRIEUX	Jean-Paul
FEUILLET	René
FORAY	Pierre
FREIN	Yannick
GAUTHIER	Jean-Paul
GHIBAUDO	Gérard
GUILLEMOT	Nadine
GUYOT	Alain
HAMAR	Sylviane
HAMAR	Roger
HORAUD	Patrice
JACQUET	Paul
LATOMBE	Claudine
LE HUY	Hoang
LE GORREC	Bernard
LOZANO-LEAL	Rogelio
MACOVSCHI	Mihaïl
MAHEY	Philippe
METAIS	Olivier
MONMUSSON-PICQ	Georgette
MORY	Mathieu
MULLER	Jean
MULLER	Jean-Michel
NGUYEN TRONG	Bernadette
NIEZ	Jean-Jacques
PERRIER	Pascal
PLA	Fernand
RECHENMANN	François
ROGNON	Jean-Pierre
ROUGER	Jean
ROUX	Jean-Claude
SKOTNICKI	Tomasz
TCHUENT	Maurice
THOMAS	Olivier
VAHLAS	Constantin

PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME

DE DOCTEUR D'ETAT INPG

ABDEL-RAZEK	Adel
AKSAS	Haris
ALLA	Hassane
AMER	Ahmed
ANCELLE	Bernard
ANGENIEUX	Gilbert
ATMANI	Hamid
AYEDI	Hassine Feri
A.BADR	Osman
BACHIR	Aziz
BALANZAT	Emmanuel
BALTER	Roland
BARDEL	Robert
BARRAL	Gérard
BAUDON	Yves
BAUSSAND	Patrick
BEAUX	Jacques
BEGUINOT	Jean
BELLISSENT née FUNEZ	Marie-Claire
BELLON	Catherine
BEN RAIS	Abdcjettah
BERGER-SABBATEL	Gilles
BERNACHE-ASSOLANT	Didier
BEROVAL	Abderrahmane
BERTHOD	Jacques
BILLARD	Dominique
BLANC épouse FOULETIER	Mireille
BOCHU	Bernard
BOJO	Gilles
BOKSENBAUM	Claude
BOLOPION	Alain
BONNARD	Bernard
BORRIONE	Dominique
BOUCHACOURT	Michel
BRION	Bernard
CAIRE	Jean-Pierre
CAMEL	Denis
CAPERAN	Philippe
CAPLAIN	Michel
CAPOLINO	Gérard
CASPI	Paul
CHAN-TUNG	Nam
CHASSANDE	Jean-Pierre
CHATAIN	Dominique
CHEHIKIAN	Alain
CHIRAMELLA	Yves
CHILO	Jean
CHUPIN	Jean-Claude
COLONNA	Jean-François
COMITI	Jacques
CORDET	Christian
COUDURIER	Lucien
COUTAZ	Jean-Louis
CREUTIN	Jean-Dominique
DAO	Trongtich
DARONDEAU	Philippe
DAVID	Bertrand
DE LA SEN	Manuel
DELACHAUME	Jean-Claude
DENAT	André
DESCHIZEAUX née CHERUY	Marie-Noëlle
DIJON	Jean
DOREMUS	Pierre
DUPEUX	Michel
EL ADHAM	Karim
EL OMAR	Fovaz
EL-HENNAWY	Adel
ETAY	Jacqueline
FABRE	Suzanne
FAURE-BONTE	Mireille
FAVIER	Denis
FAVIER	Jean-Jacques
FELIACHI	Movloud
FERYAL	Haj Hassan
FLANDRIN	Patrick
FOREST	Bernard
FORESTIER	Michel
FOSTER	Panayolis
FRANC	Jean-Pierre
GADELLE	Patrice
GARDAN	Yvon
GENIN	Jacques
GERVASON	Georges
GILORMINI	Pierre
GINOUX	Jean-Louis
GOUMIRI	Louis
GROC	Bernard
GROSJEAN	André
GUEDON	Jean-Yves
GUERIN	Jean-Claude
GUESSOUS	Anas
GUIBOUD-RIBAUD	Serge
HALBWACHS	Nicolas
HAMMOURI	Hassan
HEDEIROS SILIVEIR	Hamilton
HERAULT	Jeanny
HONER	Claude
HUECKEL	Tomasz
IGNAT	Michel
ILIADIS	Athananios
JANIN	Gérard
JERRAYA	Ahmed Amine
JUTTEN	Christian
KAHIL	Hassan
KHUONGQUANG	Dong
KILLIS	Andreas
KONE	Ali
LABEAU	Michel
LACAZE	Alain
LACROIX	Jean-Claude
LANG	Jean-Claude
LATHUILLERE	Chantal
LATY	Pierre
LAUGIER	Christian
LE CADRE	Jean-Pierre
LE GARDEVR	René
LE THIESSE	Jean-Claude
LEMAIGNAN	Clement
LEMUET	Daniel
LEVEQUE	Jean-Luc
LONDICHE	Henry
L'HERITIER	Philippe
MAGNIN	Thierry
MAISON	François
MAMWI	Abdullah
MANTEL épouse SIEBERT	Elisabeth
MARCON	Guy
MARTINEZ	Francis
MARTIN-GARIN	Lionel
MASSE	Dominique
MAZER	Emmanuel
MERCKEL	Gérard
MEUNIER	Jean
MILI	Ali
MOALLA	Mohamed
MODE	Jean-Michel
MONLLOR	Christian
MONTELLA	Claude
MORET	Frédéric
MRAYATI	Mohammed
M'SAAD	Mohammed
M'SIRDI	Kouider Nace
NEPOMIASTCHY	Pierre
NGUYEN	Trong Khoi
NGUYEN-XUAN-DANG	Michel
ORANIER	Bernard
ORTEGA MARTINEZ	Roméo
PAIDASSI	Serge
PASSERONE	Alberto
PEGON	Pierre
PIJOLAT	Christophe
POGGI	Yves
POIGNET	Jean-Claude
PONS	Michel
POU	Tong Eck
RAFINEJAD	Paiviz
RAGAIE	Haric Fikri
RAHAL	Salah
RAMA SEABRA SANTOS	Fernando
RAVAINE	Denis
RAZBAN-HAGHIGHI	Tchanguiz
RAZZOUK	Micham
REGAZZONI	Gilles
RIQUET	Jean-Pierre
ROBACH	Chantal
ROBERT	Yves
ROGEZ	Jacques
ROHMER	Jean
ROUSSEL	Claude
SAAD	Abdallah
SAAD	Youcef
SABRY	Mohamed Nabi
SALON	Marie-Christine
SAUBAT épouse MARCUS	Bernadette
SCHMITT	Jean-Hubert
SCHOELLKOPF	Jean-Pierre
SCHOLL	Michel
SCHOLL	Pierre-Claude
SCHOULER	Edmond
SCHWARTZ	Jean-Luc
SEGUIN	Jean
SIWY	Jacques
SKALLI	Abdellatif
SKALLI HOUSSEYNI	Abdelali
SOUCHON	Alain
SUETRY	Jean
TALLAJ	Nizar
TEDJAR	Farouk
TEDJINI	Smail
TEYSSANDIER	Francis
THEVENODFOSSE	Pascale
TMAR	Mohamed
TRIOLLIER	Michel
TUFFELIT	Denis
TZIRITAS	Georges
VALLIN	Didier
VELAZCO	Raoul
VERDILLON	André
VERMANDE	Alain
VIKTOROVITCH	Pierre
VITRANT	Guy
WEISS	François
YAZAMI	Rachid

Ce travail est l'aboutissement de quatre années de recherches effectuées au sein du laboratoire de chimie-physique des semiconducteurs, dans le Département de Sciences des Processus Industriels et Naturels de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur le Professeur R. Lalauze, Directeur de ce Département, pour avoir dirigé ce travail et m'avoir permis de le mener à son terme dans d'excellentes conditions.

Je suis également très reconnaissant envers Monsieur le Professeur M. Soustelle qui m'a accueuilli dans son laboratoire lors de mon arrivée en thèse, et qui me fait l'honneur de présider ce jury de thèse.

Que Monsieur C. Pijolat, Maître de Recherche et co-directeur de cette thèse, trouve ici le témoignage de ma sincère reconnaissance pour le temps qu'il a su me consacrer au cours de ces quatre années et pour l'intérêt constant qu'il a porté à l'avancement de mes travaux.

Je tiens aussi à remercier vivement Monsieur M. Ribes, Professseur à l'Université de Montpellier, ainsi que Monsieur J.R. Martin, Professeur à l'Ecole Centrale de Lyon, pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse.

Mes remerciements vont également aux examinateurs avec qui j'ai eu de nombreux contacts et de fructueuses discussions tout au long de cette thèse par l'intermédiaire des différentes collaborations qui lient le laboratoire de l'Ecole des Mines avec des partenaires industriels ou universitaires : Monsieur M. Labeau, Maître de Conférences à l'Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble, Monsieur J. Roggen, du Centre Interuniversitaire de Microélectronique de Louvain (Belgique), et Monsieur B. Patissier de la société Coreci.

Enfin, je ne saurai oublier toutes les personnes du Département SPIN et des différents services de l'Ecole (MEB, MET, ESCA, Atelier, Services généraux) qui m'ont fait profiter de leurs compétences et qui ont contribué à la réalisation de ce travail, et notamment Mademoiselle N. Berne qui a assuré la frappe de ce mémoire.

SOMMAIRE

Page

Introduction 1

Chapitre I : Les capteurs de gaz au dioxyde d'étain 3

I. Situation du sujet au sein du laboratoire 3

II. Le marché des capteurs de gaz 4

II.1. Historique 4

II.2. Le marché actuel : enjeux et perspectives 5

III. La conduction électrique dans le dioxyde d'étain polycristallin 6

IV. Conductivité "intrinsèque" du dioxyde d'étain 9

V. Influence de la microstructure sur la conductivité 11

V.1. Taille des grains 11

V.2. Epaisseur 13

VI. Buts de l'étude par rapport aux performances attendues d'un capteur 16

Bibliographie du chapitre I 19

Chapitre II : Le dépôt chimique en phase vapeur 21

I. Principe d'un dépôt chimique en phase vapeur. Théorie 21

I.1. Introduction 21

I.2. Approche d'un dépôt CVD 22

I.2.1. Etude thermodynamique 23

I.2.2. Etude cinétique 24

I.3. Différents types de réacteurs 25

I.3.1. Réacteurs à parois chaudes 25

I.3.2. Réacteurs à parois froides 25

I.4. Les mécanismes de croissance par CVD 25

I.4.1. Description du processus 26

I.4.2. Influences de la pression et de la température 28

I.4.2.1. Régime réactionnel 29
I.4.2.2. Régime diffusionnel 29

I.4.3. Modèle de la couche limite 29

I.4.3.1. Influence de la température 31
I.4.3.2. Influence de la pression totale 32

II. Choix de la méthode utilisée 33

II.1. Etude bibliographique 33

II.2. Expérience antérieure en CVD 34

II.3. Mise en oeuvre d'une nouvelle méthode CVD 35

II.3.1. Le précurseur organométallique 35

II.3.2. Utilisation de la basse pression 36

II.3.3. Le réacteur CVD 37

III. Description du montage expérimental 38

III.1. Génération des réactifs en phase gazeuse 38

III.2. Le réacteur CVD 40

III.3. Le four CVD 41

III.4. Le système de régulation de pression 42

III.5. L'évacuation des gaz 43

IV. Influence des paramètres sur le dépôt 44

IV.1. Influence des débits de gaz 44

IV.2. Influence de la pression 45

IV.3. Influence de la température 47

IV.4. Influence du substrat 50

IV.5. Influence de la durée de dépôt 51

Conclusion du chapitre II 52

Bibliographie du chapitre II 53

Chapitre III : Caractérisation structurale des couches minces de SnO_2 57

I. Taille des grains 57

I.1. Diffraction des rayons X 57

I.1.1. Principe de la méthode 57

I.1.2. Conditions opératoires 58

I.1.3. Mesure de la taille de grains 61

I.2. Microscopie électronique en transmission 62

I.2.1. Principe de fonctionnement 62

I.2.2. Conditions opératoires. Préparation des échantillons 63

I.2.3. Interprétation des résultats 64

I.3. Influence de la température de dépôt 66

I.3.1. Diffraction des rayons X 66

I.3.2. Microscopie électronique en transmission 68

I.4. Influence du recuit 68

I.4.1. Dépôts amorphes 68

I.4.2. Dépôts polycristallins 70

I.5. Influence de l'épaisseur 71

II. Mesures d'épaisseurs 73

II.1. Couches minces : réflectométrie X 74

II.1.1. Principe de la méthode 74

II.1.2. Méthodologie expérimentale 75

II.2. Couches intermédiaires : méthode optique 77

II.3. Couches épaisses : M.E.B. 79

III. Etude cristallographique 79

III.1. Analyse par diffraction X 79

III.1.1. Structure cristallographique 79

III.1.2. Influence du substrat 80

III.1.3. Influence de la température de dépôt 81

III.1.4. Influence du recuit 83

III.1.5. Influence de l'épaisseur 84

III.2. Analyse par microscopie électronique en transmission 86

IV. Texture du dépôt de SnO_2 88

IV.1. Analyse au microscope électronique à balayage. 88

IV.2. Analyse par microscopie à force atomique 90

IV.3. Mesures de densité 92

IV.3.1. Gravimétrie 92

IV.3.2. Réflectométrie X 93

IV.3.2.1. Méthodologie expérimentale 93
IV.3.2.2. Influence de l'épaisseur 95
IV.3.2.3. Influence de la température de dépôt 96

V. Analyse des couches minces de SnO_2 par spectroscopies Auger et ESCA 97

V.1. Principe de la méthode 97

V.1.1. Spectroscopie d'électrons Auger 97

V.1.2. Spectroscopie ESCA 98

V.2. Impuretés présentes dans le dépôt 99

V.3. Mesure de stoechiométrie en ESCA 100

V.3.1. Principe de la mesure 100

V.3.2. Différence entre surface et volume 101

V.3.3. Influence de la température de dépôt 102

V.3.4. Influence du recuit 105

Conclusion du chapitre III 106

Bibliographie du chapitre III 108

Chapitre IV : Caractérisation électrique des couches minces de SnO_2 109

I. Mesures électrique 109

I.1. Mesure de la conductance 109

I.1.1. Principe de mesure 109

I.1.2. Problème des contacts électriques 110

I.2. Le banc de conductivité 112

I.2.1. Le circuit de gaz 112

I.2.2. La cellule de mesure 113

I.2.3. Le système d'acquisition des données 114

II. Exploitation des résultats 115

II.1. Courbes G = f (T) 115

II.2. Courbes isothermes G = f (temps) 118

III. Influence des paramètres de dépôt 121

III.1. Influence de l'épaisseur 121

III.1.1. Conductance sous air 121

III.1.2. Vitesse de réaction des couches minces CVD 123

III.1.3. Sensibilité 125

III.2. Influence de la température de dépôt 128

III.2.1. Conductance sous air 128

III.2.2. Sensibilité 130

III.3. Influence du recuit 132

III.3.1. Conductance sous air 132

III.3.2. Forme des courbes G = f (T) 134

III.3.3. Sensibilité 136

Conclusion du chapitre IV 137

Bibliographie du chapitre IV 138

Chapitre V : Interprétation des résultats. Modélisation de la conductivité électrique dans les couches minces de SnO_2 déposées par CVD 139

I. Situation du problème 139

II. Modélisation de la conductivité dans les couches minces de SnO_2 140

II.1. Modèle "en couche" 140

II.2. Modèle granulaire 143

II.2.1. Présentation du modèle 143

II.2.2. Formulation mathématique du modèle 146

II.2.2.1. Profils de concentration linéaires 146
II.2.2.2. Profils de concentration abrupts 153

II.2.3. Résultats du modèle et discussion 155

II.2.3.1. Validité du modèle 155
II.2.3.2. Exploitation des résultats 157
II.2.3.3. Résistances relatives du grain et du joint de grain 158
II.2.3.4. Influence des différents paramètres sur les propriétés électriques 159

III. Interprétation de nos résultats électriques 162

III.1. Influence de l'épaisseur 162

III.2. Influence de la température de dépôt 168

III.3. Influence du recuit 169

Conclusion du chapitre V 170

Bibliographie du chapitre V 172

Conclusion générale 173

Introduction

Depuis quelques années déjà, en raison des problèmes liés à l'industrialisation toujours croissante de nos sociétés modernes, de nouveaux comportements dans notre mode de vie sont apparus. Ceux-ci répondent à une demande du public pour un environnement plus sûr, plus aseptisé, notamment en ce qui concerne les problèmes de pollution en milieu urbain, de contrôle des procédés de fabrication dans l'industrie chimique ou agro-alimentaire, ou encore pour tout ce qui peut améliorer la vie quotidienne.

Tous ces problèmes font, dans une certaine mesure, appel à la notion de détection de gaz, et l'on observe actuellement un développement du marché des microcapteurs de gaz, qui semblent promis à un bel avenir en raison des nombreuses applications potentielles qui existent (automobile, environnement, domotique, agro-alimentaire), ainsi que de leur faible prix de revient. Il suffit pour s'en convaincre de prendre pour exemple le marché japonais, très en pointe dans le domaine des capteurs de gaz, et pour lequel le nombre de capteurs vendus par an se chiffre en millions.

Depuis une quinzaine d'années, le laboratoire de chimie-physique des semiconducteurs de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne s'intéresse à ces problèmes de détection des gaz, en essayant de développer des capteurs à base de dioxyde d'étain. Le principe de la détection de gaz par des oxydes métalliques tels le dioxyde d'étain repose sur une modulation de la conductivité électrique du matériau, induite par l'adsorption à sa surface d'espèces gazeuses.

Les objectifs de la présente étude sont multiples :

- d'un point de vue fondamental, l'élaboration de dioxyde d'étain sous forme de couches minces par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur doit nous permettre de contrôler les paramètres structuraux (taille de grains, épaisseur du dépôt, texture, ...) influant sur les performances électriques du matériau, et donc d'avoir une meilleure compréhension des phénomènes intervenant au cours des interactions gaz-solide;

- d'un point de vue technologique, l'intérêt d'utiliser le SnO_2 sous forme de couches minces par rapport au matériau fritté semble assez évident. En effet, dans l'optique d'un développement industriel de microcapteurs, la technologie "couche mince", déjà largement développée dans l'industrie de la microélectronique, apporte de nombreux avantages en ce qui concerne la miniaturisation des dispositifs de détection, la diminution de consommation liée à une utilisation en continu du microcapteur (l'élément sensible SnO_2 travaillant en température entre 100 et 500°C), ou encore la possibilité de produire en grande série et de façon automatisée tous les éléments constituant le dispositif de détection.

Ce travail se décompose en cinq parties.

Dans le premier chapitre, nous situons d'abord cette étude par rapport à la recherche effectuée au laboratoire. Nous décrivons ensuite les phénomènes intervenant au cours des interactions entre la phase gazeuse et le dioxyde d'étain, tout en cherchant à définir nos préoccupations tout au long de cette étude, ainsi que l'esprit dans lequel ce travail a été

entrepris. Une attention particulière est portée sur la caractère polycristallin du matériau, et sur l'influence que cela peut avoir sur les performances électriques de capteurs élaborés à partir de dioxyde d'étain.

Le deuxième chapitre est une présentation à la fois théorique et expérimentale de la technique de dépôt chimique en phase vapeur. Un point bibliographique sur l'état actuel des connaissances théoriques concernant la CVD est présenté, dans le but de mieux comprendre par la suite les choix expérimentaux concernant le type d'appareillage utilisé. Le montage expérimental que nous avons entièrement développé et réalisé est ensuite décrit en insistant sur l'influence de certains choix technologiques sur les paramètres importants du dépôt : pression partielle des réactifs, température et durée de dépôt. Nous montrons que nos résultats sont conformes aux prévisions théoriques, en particulier pour l'évolution de la vitesse de dépôt avec la température.

Le troisième chapitre concerne toutes les caractérisations structurales que nous avons été amenés à faire sur nos couches minces. Un effort tout particulier est apporté à la détermination de l'épaisseur des couches, ainsi que de la taille des grains. En effet, un des buts initiaux de cette étude était de maîtriser la stabilité électrique du matériau, en contrôlant notamment la taille des grains par l'intermédiaire de la température de dépôt et de la température de recuit. L'utilisation des rayons X en incidence rasante est présentée dans le détail, puisqu'elle est utilisée pour la détermination des structures, des tailles de grains, ainsi que des épaisseurs par réflectométrie. Au niveau du matériau intrinsèque, nous verrons comment la spectroscopie ESCA nous a permis de contrôler la stoechiométrie du dioxyde d'étain.

La caractérisation électrique des couches minces de SnO_2 est présentée dans le quatrième chapitre. Nous nous sommes d'abord attachés à déterminer dans quelle mesure la conductivité sous air pur de nos couches pouvait varier en fonction des conditions d'élaboration (essentiellement la température de dépôt, la durée de dépôt - c'est-à-dire l'épaisseur - , et le recuit effectué ultérieurement). Nous avons ensuite évalué les principales caractéristiques électriques des couches sous certains gaz (éthanol, méthane, monoxyde de carbone). Il s'agit principalement de la sensibité, du temps de réponse, ainsi que de la stabilité et de la reproductibilité des réponses électriques.

Enfin, dans le cinquième chapitre, nous proposons une interprétation de nos résultats expérimentaux. Nous essayons, dans la mesure du possible, d'établir une corrélation entre les paramètres d'élaboration de nos couches (température de dépôt, durée de dépôt, conditions de recuit), les caractéristiques structurales des couches (épaisseur, taille de grains, texture, stoechiométrie), ainsi que les performances électriques de celles-ci (conductivité sous air, sensibilité, temps de réponse, stabilité, sélectivité).

A cet effet, nous présentons un modèle géométrique très simple basé sur une représentation granulaire des couches. Nous montrons ainsi comment il est possible, en faisant varier des paramètres tels que la taille des grains et l'épaisseur de la zone de déplétion, et en faisant quelques hypothèses réalistes sur la texture de nos dépôts, d'expliquer certaines variations de conductivité observées, notamment en fonction de l'épaisseur de la couche.

Chapitre I

Les capteurs de gaz au dioxyde d'étain

I. Situation du sujet au sein du laboratoire

Ce travail portant sur les couches minces de SnO_2 s'inscrit dans le cadre d'une recherche effectuée depuis une quinzaine d'années dans le laboratoire de chimie-physique des semiconducteurs de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. Cette recherche concerne essentiellement l'étude des phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors des interactions gaz-solide, et plus particulièrement dans le cas du dioxyde d'étain SnO_2.

Une partie fondamentale est consacrée à la compréhension des mécanismes de détection et de conduction électrique dans le dioxyde d'étain. Cette étude sur les couches minces de SnO_2 déposées par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est la suite logique des précédentes recherches effectuées au laboratoire, d'abord sur le dioxyde d'étain élaboré par frittage à partir de poudre [1, 2], puis sur des couches minces de SnO_2 déposées par évaporation réactive et par CVD [3, 4].

Une autre partie, beaucoup plus appliquée, concerne l'étude et le développement de capteurs de gaz pour des applications spécifiques. Cette action est menée à bien sous forme d'un transfert de technologie entre le laboratoire et un industriel associé, la société Coreci, qui entretient une collaboration étroite depuis plusieurs années par le biais de diverses actions contractuelles.

Une grande partie du travail de thèse a d'ailleurs été effectuée dans le cadre d'un contrat européen BRITE-EURAM, pour la mise au point d'un capteur de gaz SnO_2 en couche mince, en relation avec d'autres laboratoires universitaires, ainsi que des partenaires industriels.

Cette étude sur les couches minces présente un double intérêt :

D'un point de vue fondamental, la maîtrise et le contrôle des conditions d'élaboration du matériau doivent nous permettre de mieux comprendre les mécanismes de conduction dans SnO_2, et notamment de préciser le rôle particulier que joue la surface par rapport au volume de la couche, en faisant varier l'épaisseur du dépôt.

Par ailleurs, comme une étude précédente l'a laissé entrevoir [3], le procédé de dépôt CVD permet de contrôler la morphologie du matériau (taille de grains, épaisseur, texture), ce qui doit nous aider à déterminer l'influence de la microstructure sur les propriétés électriques.

D'un point de vue technologique, les couches minces présentent de nombreux avantages par rapport au matériau massif :

- miniaturisation des dispositifs de détection,

- diminution importante de la puissance nécessaire pour chauffer l'élément sensible à température élevée (400 à 500°C),

- possibilité d'utiliser les technologies développées en microélectronique pour le dépôt de couches minces et permettant l'intégration sur une même puce de l'électronique de traitement du signal,

- diminution du coût de fabrication dans le cas d'une production à grande échelle,

- possibilité de constituer des systèmes multi-capteurs ("pattern recognition"), etc ...

Parmi les nombreux laboratoires de recherche travaillant sur le SnO_2 (une cinquantaine environ dans le monde), l'étude des couches minces s'est largement développée ces dernières années, et il est très probable que les capteurs de demain feront largement appel à la technologie "couche mince", tant pour l'élément sensible que pour les électrodes de mesure et l'électronique associée.

Cela est d'autant plus vrai que les couches minces permettent également d'utiliser cet élément sensible avec d'autres transducteurs : fibres optiques, transistors à effet de champ (MOSFET), ondes acoustiques de surface (SAW), ...

Ce sujet se situe dans un secteur assez concurrentiel où il existe des enjeux économiques importants. En effet, le marché des capteurs de gaz est un marché porteur, du moins en Europe, et la concurrence s'exerce pour les capteurs de type semiconducteur (principalement SnO_2), mais également parmi d'autres types de capteurs de gaz fonctionnant sur des principes différents : capteurs à fibres optiques, capteurs à transistors à effet de champ (CHEMFET, ISFET, MOSFET), cellules électrochimiques, analyseurs infrarouge, capteurs à ondes acoustiques de surface, capteurs de type ionique (sondes à oxygène), etc ...

II. Le marché des capteurs de gaz

II.1. Historique

Les propriétés particulières de conduction électrique modulée par l'adsorption de gaz de certains oxydes métalliques ont été mises en évidence pour la première fois dans les années 1950 (Brattain et Bardeen 1953, Heiland 1954).

C'est en 1962 que Seiyama [5] présenta le premier dispositif de détection de gaz fonctionnant sur ce principe, avec un élément sensible constitué d'un film d'oxyde de zinc. Parallèlement à ces travaux, le japonais Taguchi, de la société Figaro, déposa un brevet de

fabrication d'un détecteur de gaz à partir de dioxyde d'étain dès 1962 [6], et commercialisa les premiers capteurs à partir des années 1970.

Depuis, de très nombreuses améliorations ont été apportées au dispositif initial, notamment en ce qui concerne les procédés de fabrication et de mise en forme du matériau, l'utilisation de dopants et de traitements physico-chimiques divers afin d'améliorer la sensibilité du matériau, ainsi que la miniaturisation des dispositifs et de l'électronique associée pour le pilotage du capteur et le traitement du signal.

Parmi tous les oxydes métalliques possédant des propriétés électriques intéressantes vis-à-vis de la détection des gaz, il faut noter le rôle particulier et prépondérant que joue le dioxyde d'étain, qui reste le matériau le plus performant et le plus largement étudié et employé dans le domaine des capteurs de gaz semiconducteurs.

Il suffit pour s'en persuader de comptabiliser le nombre de publications et de communications sur les capteurs SnO_2 qui sont présentées régulièrement dans les revues scientifiques ("Sensors and Actuators") ainsi que dans les congrès spécialisés (Eurosensors, The International Meeting on Chemical Sensors, ...).

Parmi l'abondante littérature concernant le dioxyde d'étain et ses propriétés dans le domaine de la détection des gaz, on peut noter les travaux de Yamazoe et de son équipe, qui résume parfaitement l'état actuel des connaissances sur le sujet, dans un ouvrage de référence spécialisé sur les capteurs [7].

II.2. Le marché actuel : enjeux et perspectives

Du fait de la législation en vigueur au Japon concernant l'utilisation du gaz de ville (méthane), il existe dans ce pays un très gros marché pour les capteurs de gaz à usage domestique. Ainsi, la société Figaro, principal fabricant de détecteur de gaz de type SnO_2 a vendu 50 millions de capteurs entre 1968 et 1990.

En Europe, l'utilisation de capteurs de gaz est restée très confidentielle. Cependant, il y a de très gros marchés potentiels à exploiter. En effet, l'absence de réglementation dans le contrôle de la pollution en milieu urbain ou domestique, ainsi que l'engouement actuel pour tout ce qui touche à l'environnement, laissent à penser que le marché des capteurs de gaz devrait bientôt connaître un nouvel essor.

Au niveau de la détection des gaz, il faut distinguer les méthodes physiques d'analyse, telles que la spectroscopie Infra-rouge ou la spectrométrie de masse, et ce que l'on appelle les microcapteurs. Les coûts ne sont pas les mêmes, (50 000 francs pour un analyseur de gaz Infra-rouge, environ 100 fois moins pour un microcapteur), les applications visées sont aussi différentes : de façon schématique, les analyseurs sont utilisés pour faire de la mesure (détermination précise de la concentration d'un gaz donné), les microcapteurs plutôt pour signaler la présence d'un gaz (déclenchement d'une alarme).

Parmi les microcapteurs, on distingue trois grands types commercialisés actuellement : les cellules électrochimiques, les détecteurs de type catalytique, et les détecteurs semiconducteurs. Tous possèdent leurs avantages et leurs inconvénients.

Pour situer le marché actuel, et si l'on exclue les sondes à oxygène (sondes zircone et sondes lambda), on estime qu'en 1990 il a été vendu en Europe 130 000 détecteurs de type catalytique (pellistors), 250 000 détecteurs de type électrochimique, et 400 000 de type semiconducteur.

Les sondes à oxygène représentent pour leur part 80% du marché des capteurs (3 millions de sondes vendues en 1990), en raison de leur utilisation dans l'automobile pour le réglage de la combustion des moteurs. Toujours pour le marché européen, les prévisions pour 1996 montrent des progressions très importantes pour les sondes lambda bien évidemment (12 millions), mais aussi pour les capteurs semiconducteurs (1 million) et les capteurs électrochimiques (1 million), au détriment des capteurs catalytiques (150 000).

Cependant, les capteurs semiconducteurs semblent promis à un bel avenir, notamment en vue d'une production de masse, en raison de leur très faible coût de fabrication. En 1991, le prix moyen d'un capteur SnO_2 est de 100 à 200 francs, contre 500 à 1500 francs pour une cellule électrochimique, et 400 à 1000 francs pour une sonde lambda. Dans l'hypothèse de productions de capteurs SnO_2 de plusieurs centaines de milliers d'unités par an, les coûts de fabrication estimés pourraient s'abaisser à quelques dizaines de francs seulement, notamment en faisant appel aux technologies de fabrication de l'industrie microélectronique.

Actuellement, la société Figaro détient un quasi-monopole (96 %) sur le marché des capteurs semiconducteurs en Europe. Les perspectives économiques engendrées par ce marché sont estimées à environ 2 milliards de francs pour 1996.

Les marchés porteurs concernent principalement l'industrie automobile (pollution dans l'habitacle et rejet des gaz en fin de combustion), l'environnement (contrôle de la pollution ambiante), la domotique (appareils à usage domestique), les industries chimiques et agro-alimentaires (contrôle des procédés de fabrication).

III. La conduction électrique dans le dioxyde d'étain polycristallin

Comme nous l'avons déjà précisé, il est couramment admis que les espèces gazeuses adsorbées à la surface d'un oxyde métallique peuvent affecter ses propriétés électriques par différents processus physico-chimiques.

Les divers mécanismes réactionnels susceptibles de se produire au cours de ces interactions ont déjà été bien recensés dans différents articles de synthèse tels ceux de Yamazoe [7], de Morisson [8], ou de Heiland [9]. Ces auteurs prennent généralement en compte le fait que les matériaux utilisés pour les capteurs de gaz semiconducteurs sont de nature polycristalline.

Pour mesurer la conductance d'un tel matériau polycristallin, il faut mettre en forme le matériau (céramique élaborée à partir de poudre frittée ou couche mince déposée sur un substrat), et disposer d'électrodes métalliques pour les contacts électriques.

On constate (figure I-1) que cette mesure globale intègre différents phénomènes physico-chimiques que l'on peut schématiser en trois contributions principales : le grain lui même, le joint de grain, et l'interface métal-semiconducteur localisée aux électrodes. Le dispositif électrique résultant peut être considéré comme une succession d'éléments résistifs traduisant le comportement intrinsèque des grains reliés entre eux par des éléments résistifs et capacitifs représentant les barrières de potentiel aux différentes interfaces (jonctions métal-semiconducteur et joints de grains).

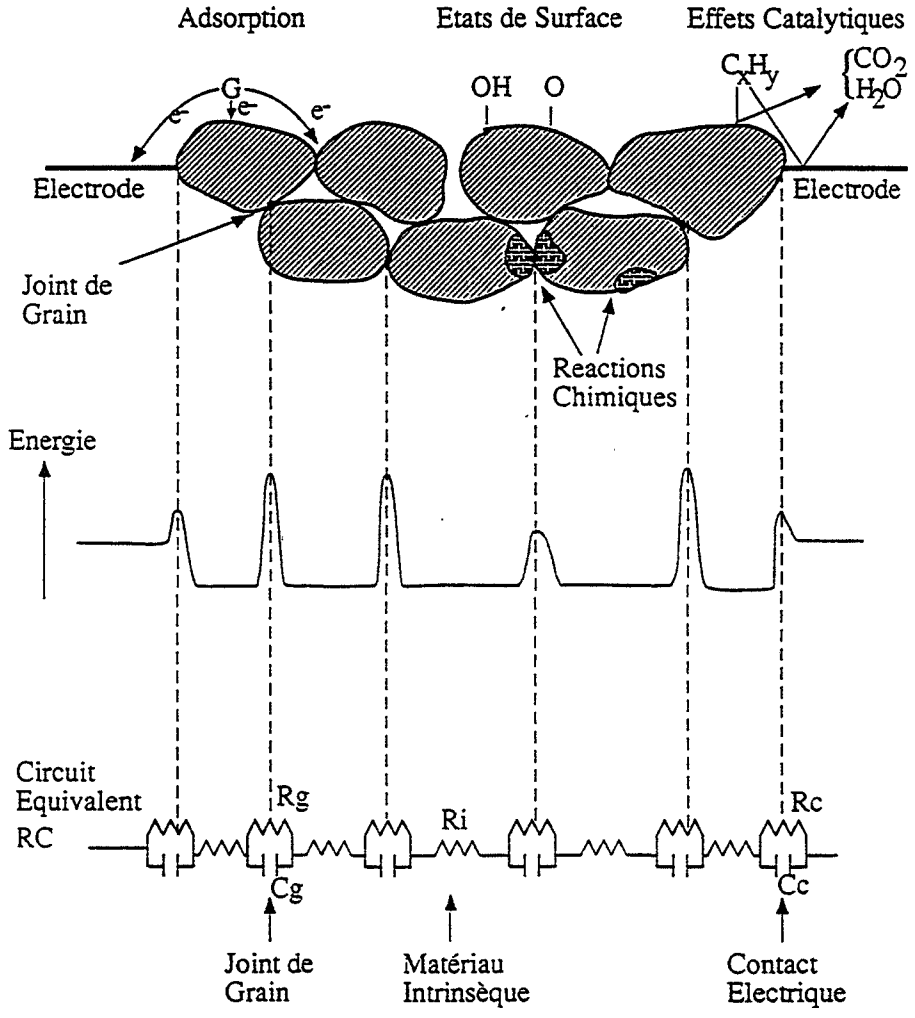


Figure I - 1 : Modélisation des phénomènes mis en jeu entre du dioxyde d'étain polycristallin et un gaz (d'après [2]).

Par ailleurs, les capteurs de gaz basés sur le principe d'une variation de la résistance selon l'adsorption de molécules gazeuses fonctionnent généralement à température élevée afin de garantir une bonne réversibilité des phénomènes d'adsorption (désorption de l'espèce détectée lorsque la concentration de celle-ci diminue dans la phase gazeuse).

Typiquement, ces températures sont de l'ordre de 300 à 500°C dans le cas du dioxyde d'étain. Or, la plupart des processus évoqués précédemment sont dépendants de la température. Le franchissement des barrières de potentiel aux interfaces est activé par la température. La variation de la conductivité intrinsèque du matériau avec la température peut présenter différentes allures, puisqu'elle résulte du produit de deux termes pouvant varier en sens inverses : la mobilité et la concentration en porteurs majoritaires (des électrons dans notre cas, avec une conductivité qui s'écrit : $\sigma = n.q.\mu$).

De plus, la majorité des phénomènes intervenant dans cette chaîne dépendent aussi de la présence d'espèces gazeuses dans l'atmosphère environnante. C'est bien sûr le cas pour l'adsorption sur le grain lui même, phénomène à priori prépondérant pour les capteurs de gaz. Mais l'adsorption intervient aussi au niveau des électrodes et surtout au niveau des joints de grains. Ceux-ci présentent en effet une densité de défauts importante, et par suite constituent des sites d'adsorption privilégiés vis-à-vis de certains gaz. Il faut aussi tenir compte des défauts extrinsèques de surface tels que les groupements hydroxyls largement présents à la surface du dioxyde d'étain, ainsi que des effets catalytiques pouvant intervenir soit sur le matériau lui-même, soit sur les électrodes.

On conçoit donc toute la complexité qui ressort de l'association de l'ensemble des phénomènes présentés ci-dessus, et de leurs évolutions respectives avec la température ou avec l'atmosphère gazeuse environnante. Cette complexité se manifeste en particulier avec l'obtention de courbes de conductance en fonction de la température ($G = f(T)$) pouvant présenter des maxima selon la nature et la concentration des gaz.

Depuis plus d'une dizaine d'année, le laboratoire tente d'exploiter ces courbes dans des dispositifs de détection sélectifs de certains gaz [10,11]. Cette exploitation passe bien évidemment par une maîtrise de chacun de ces phénomènes, et donc un souci permanent est d'essayer de séparer ces différentes contributions.

Les travaux portant sur du dioxyde d'étain fritté préparé à partir de poudre ont permis de mettre en évidence d'une part l'importance des jonctions métal-semiconducteur au niveau des contacts métalliques [1] (un soin tout particulier est porté depuis sur la réalisation des prises de contact), et d'autre part l'influence de la taille des grains sur la conductivité électrique [2]. Il faut noter que cette dernière étude n'a pas permis de quantifier cette influence puisque la poudre de départ présentait une granulométrie très dispersée avec des tailles de grains relativement élevées (1000 Å - 1 µ).

Afin de mieux étudier l'influence de la microstructure sur les performances électriques de tels matériaux polycristallins, une étude comparative de dépôt de dioxyde d'étain en couche mince a été par la suite menée à bien [3]. Celle-ci concerne des dépôts effectués soit par évaporation réactive d'étain sous pression résiduelle d'oxygène, soit par une méthode CVD à partir d'un organométallique de l'étain.

Un enseignement majeur résultant de cette étude réside dans le fait que les performances électriques sous gaz des couches alors obtenues ne dépendent que très peu de la surface spécifique et de la porosité, contrairement à ce que beaucoup d'auteurs affirment, en

s'appuyant sur la nécessité d'avoir une grande surface d'échange gaz-solide pour garantir de grandes sensibilités.

Ainsi dans notre cas, des variations de conductance pratiquement semblables (pour certains gaz) ont été obtenues avec des couches minces déposées par évaporation réactive, présentant une structure très poreuse (spongieuse dans certains cas), de grandes surfaces spécifiques, ainsi qu'avec des couches minces élaborées par CVD, très compactes et parfaitement planes et régulières en surface.

En d'autres termes, cela signifie que **l'influence de la texture des matériaux sur leurs performances électriques ne se manifeste pas à l'ordre macroscopique, mais qu'il faut étudier en détail la microstructure.** Nous reviendrons en détail sur ce point qui constitue un des buts premiers de le présente étude.

Pour mieux cerner les contributions respectives du matériau et de la microstructure, nous présentons dans les deux paragraphes suivants une partie des bases théoriques ainsi que certaines données bibliographiques concernant ces deux contributions.

IV. Conductivité "intrinsèque" du dioxyde d'étain

Le dioxyde d'étain est un semiconducteur de type n sous-stoechiométrique en oxygène, de formule $SnO_{2-\delta}$, qui possède un gap d'énergie important (de l'ordre de 4 eV). Sa conductivité est essentiellement de type électronique, résultant de la présence d'électrons libres associés aux lacunes d'oxygène (défauts majoritaires).

Les interactions entre les espèces chimiques présentes dans la phase gazeuse (molécules de gaz réducteur R, oxygène de l'air, vapeur d'eau, etc ...) et la surface du dioxyde d'étain vont modifier la concentration en lacunes d'oxygène, et donc la conductivité du matériau. Il s'agit en fait de réactions d'oxydo-réduction qui vont, dans le cas d'un semiconducteur de type n comme le dioxyde d'étain, augmenter la conductivité du matériau si le gaz adsorbé est réducteur, ou la diminuer si celui-ci est oxydant.

L'adsorption d'espèces oxydantes à la surface du SnO_2 (principalement l'oxygène de l'air) va se traduire par l'apparition d'une zone en surface partiellement déplétée en électrons (zone de charge d'espace, qui s'apparente à une zone de déplétion), chargée positivement, et peu conductrice par rapport au reste du matériau. Selon la température, l'oxygène gazeux O_2 se décompose en ions O^-, O^{2-}, ou O_2^- à la surface du SnO_2, et il s'établit une série d'équilibres avec les atomes d'oxygène du réseau, par l'intermédiaire des lacunes d'oxygène, que l'on écrit :

$$\frac{1}{2}O_2\,(g) = \frac{1}{2}O_2\,(ads)$$

$$O_O = V_O + \frac{1}{2}O_2\,(g)$$

$$V_O = V_O^{\bullet} + e'$$

$$V_O = V_O^{\bullet\bullet} + 2\,e'$$

d'où :

$$O_O = \frac{1}{2}O_2\,(g) + V_O^{\bullet} + e' \qquad \text{et} \qquad O_O = \frac{1}{2}O_2\,(g) + V_O^{\bullet\bullet} + 2\,e'$$

où $V_O^{\bullet}$ et $V_O^{\bullet\bullet}$ sont des lacunes d'oxygène simplement ou doublement ionisées, O_O un atome d'oxygène en site normal, et e' un électron libre.

Lorsque l'on se trouve sous forte pression partielle d'oxygène (sous air par exemple), l'équilibre ci-dessus est déplacé vers la gauche, la concentration en lacunes d'oxygène $V_O^{\bullet}$ et $V_O^{\bullet\bullet}$ et en électrons libres e' diminue, de même que la conductivité.

Si l'on applique la loi d'action de masse à l'équilibre précédent, on trouve une dépendance en 1/6 de la conductance avec la pression partielle d'oxygène [12] :

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

Le coefficient -1/6 correspond à des lacunes d'oxygène doublement ionisées, alors que l'on obtient -1/4 pour des lacunes simplement ionisées.

Inversement, un gaz réducteur R va réagir avec les sites "acides" de surface O_O' et O_O'' pour libérer des électrons de conduction :

$$R\,(g) = R\,(ads)$$

$$O_O + e' = O_O' \qquad\qquad O_O + 2\,e' = O_O''$$

$$R\,(ads) + O_O' = RO\,(g) + e' \qquad\qquad R\,(ads) + O_O'' = RO\,(g) + 2\,e'$$

Globalement, on peut distinguer :

1. **L'oxyde "stoechiométrique" SnO_2** qui est très peu conducteur, et dont la concentration en lacunes d'oxygène est faible. Dans ce cas, l'équilibre se trouve déplacé vers la gauche et le matériau est saturé en oxygène. Cela correspond à la partie déplétée du SnO_2, qui se trouve à la surface de l'échantillon et qui est en contact avec l'oxygène ou des espèces oxydantes à l'état vapeur.

   Les électrons libres des lacunes sont piégés en surface, et la couche de déplétion

(chargée positivement) se comporte comme un isolant par rapport au coeur de la couche de SnO_2 (figure I-2).

2. **L'oxyde "sous-stoechiométrique" $SnO_{2-\delta}$.** Dans ce cas, les lacunes d'oxygène permettent une conduction électronique de type n. Cela correspond à la partie non déplétée du SnO_2 (coeur de la couche), pour laquelle l'adsorption des gaz n'a plus d'effet.

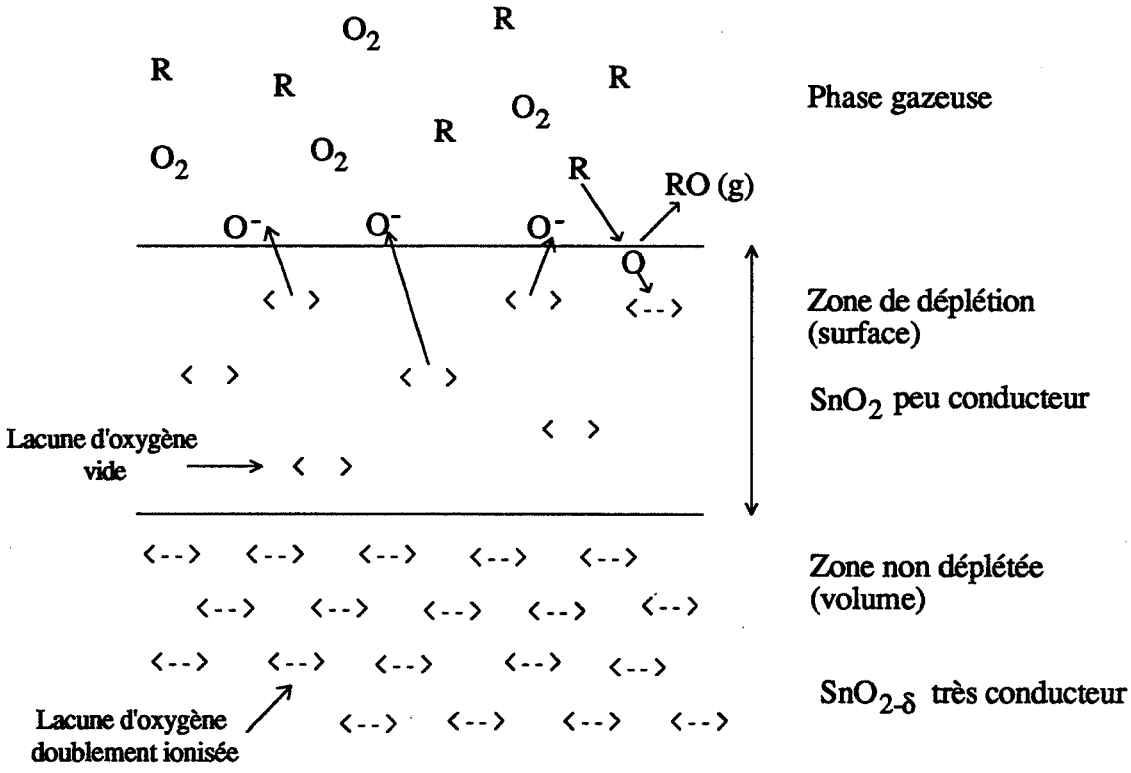


Figure I - 2 : Zone de déplétion du SnO_2

V. Influence de la microstructure sur la conductivité

V.1. Taille des grains

Des études concernant la conductance sous air ainsi que la sensibilité en fonction de la taille des grains ont été effectuées sur des couches minces [13-18], ainsi que sur du dioxyde d'étain fritté [2, 19, 20]. Le contrôle de la taille des grains est effectué par l'intermédiaire de la température d'élaboration [14, 15, 18], de l'ajout de dopants [20], ou des conditions de recuit : température [2, 13, 15, 17, 19, 20], et durée [2, 14, 15, 16].

Dans tous les cas, l'augmentation de la température ou de la durée de recuit s'accompagne d'une part, d'une augmentation de la taille des grains, et d'autre part d'une diminution de la conductance sous air et d'une augmentation de la sensibilité.

Dans le modèle de Yamazoe [20], la couche mince de SnO_2 est constituée de grains sphériques de petite taille (50 à 300 Å de diamètre) reliés entre eux par des cols, et formant de petits amas. Selon les tailles relatives du grain D et de l'épaisseur de la zone de déplétion L (estimée à 30 Å par Ogawa [21]), Yamazoe distingue 3 modes de conduction (figure I-3).

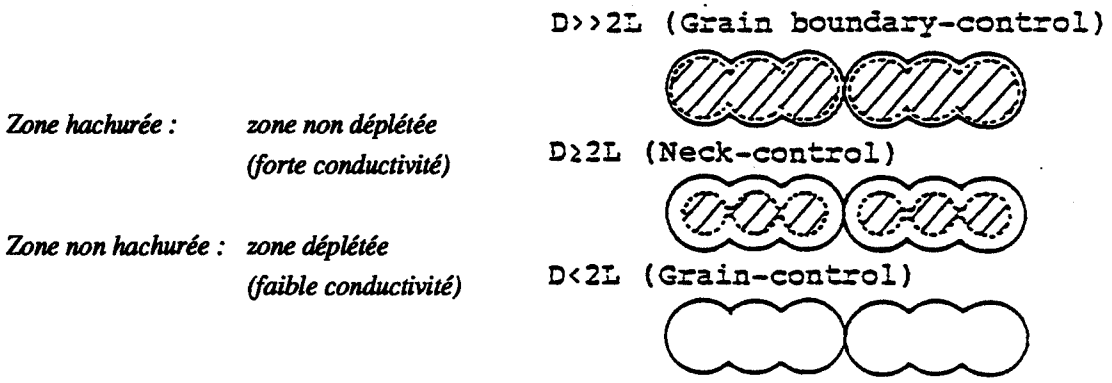


Figure I - 3 : Modèle de conduction dans SnO_2 (d'après [20])

Pour les gros grains (D >> 2L), la zone de déplétion peu conductrice est localisée à la surface des amas de grains, et la conductance de l'ensemble est contrôlée par les joints de grain. Lorsque la taille de grain D est du même ordre de grandeur que 2L, le contrôle de la conductance s'effectue au niveau du col entre 2 grains dans un amas, qui devient brusquement "bloquant" ou "passant" selon D. Enfin, quand les grains sont très petits (D < 2L), ceux-ci sont entièrement déplétés et la conductance est contrôlée par le grain.

Yamazoe a d'ailleurs établi une corrélation entre la résistance électrique du dioxyde d'étain et la taille des grains de SnO_2, et il a observé une importante chute de résistance vers 60 Å (figure I-4). Cela correspond à des tailles de grains D ≈ 2L, à partir desquelles le canal de conduction au niveau du col entre deux grains devient "passant".

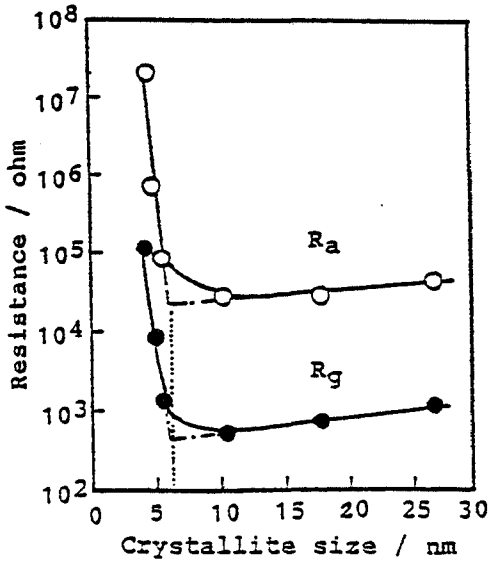


Figure I - 4 : Effets de la taille de grains sur la résistance électrique à 300°C sous air et sous H_2 800 ppm après recuit à 400°C (d'après [20])

E.G. Jeon [14] a étudié l'influence de la taille des grains sur la résistivité de couches minces pures et dopées (Sb) de SnO_2 déposées par réaction chimique classique (hydrolyse par HCl de $SnCl_4$). Il a mis en évidence une diminution de la résistivité lorsque la taille de grains augmente (sous l'effet du recuit), et il attribue ceci à une diminution de la concentration en joints de grains qui sont plus résistifs.

H. Pink [13] a pour sa part corrélé une diminution de conductance (de $5.10^{-8}\ \Omega^{-1}$ à $8.10^{-9}\ \Omega^{-1}$) avec une augmentation de taille de grains (de 250 à 900 Å) pour des couches minces de SnO_2 déposées par un procédé pyrosol.

Une étude théorique sur le mode de conduction dans les couches minces de SnO_2 déposées par CVD (oxydation de $SnCl_4$ en phase vapeur) a été réalisée par Kojima [18]. Cet auteur trouve que la conduction électrique par effet tunnel à travers les joints de grains est prédominante par rapport à la conduction par émission thermoionique.

Ce qu'il est important de noter, sans rentrer dans le détail de ces différents mécanismes, c'est que l'auteur souligne l'influence de la taille du grain sur la conduction par effet tunnel (mesures par effet Hall). Cependant, il est délicat de comparer ces résultats avec les nôtres, puisque les tailles de grains y sont beaucoup plus grandes (1000 à 2300 Å, contre 0 à 300 Å).

Enfin, toutes les études portant sur l'influence de la taille des grains sur la sensibilité [17, 20, 21] attribuent l'augmentation de sensibilité quand la taille des grains diminue à une augmentation de la surface d'adsorption accessible aux gaz.

V.2. Epaisseur

D'après les résultats déjà publiés dans la littérature, il semble que l'épaisseur du dépôt de SnO_2 ait une grande influence sur la conductivité électrique. En fait, il est plus judicieux d'étudier l'influence de cette épaisseur, non pas dans l'absolu, mais en la comparant à l'épaisseur de la couche de déplétion (figure I-5).

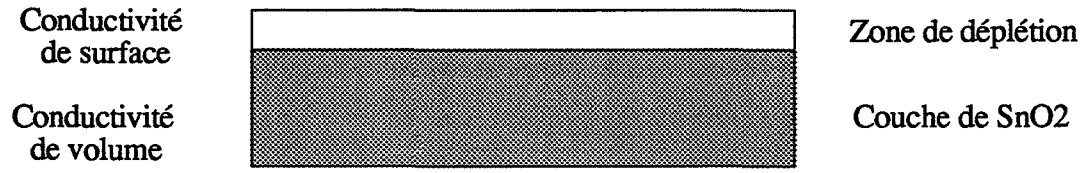


Figure I - 5 : Zone de déplétion en surface dans une couche mince de SnO_2

La couche de déplétion, appelée encore zone de charge d'espace, correspond à la région pour laquelle les électrons libres ont été déplétés, c'est-à-dire fixés sur des espèces oxydantes adsorbées en surface.

Si l'on considère que le défaut majoritaire responsable de la conductivité est une lacune d'oxygène doublement ionisée, de concentration volumique N_L, et que la barrière de potentiel

associée à la zone de déplétion vaut eV_s (figure I-6), on démontre [22] que l'épaisseur de cette zone vaut :

$$d_{sc} = \sqrt{\frac{\varepsilon eV_s}{e^2 N_L}}$$

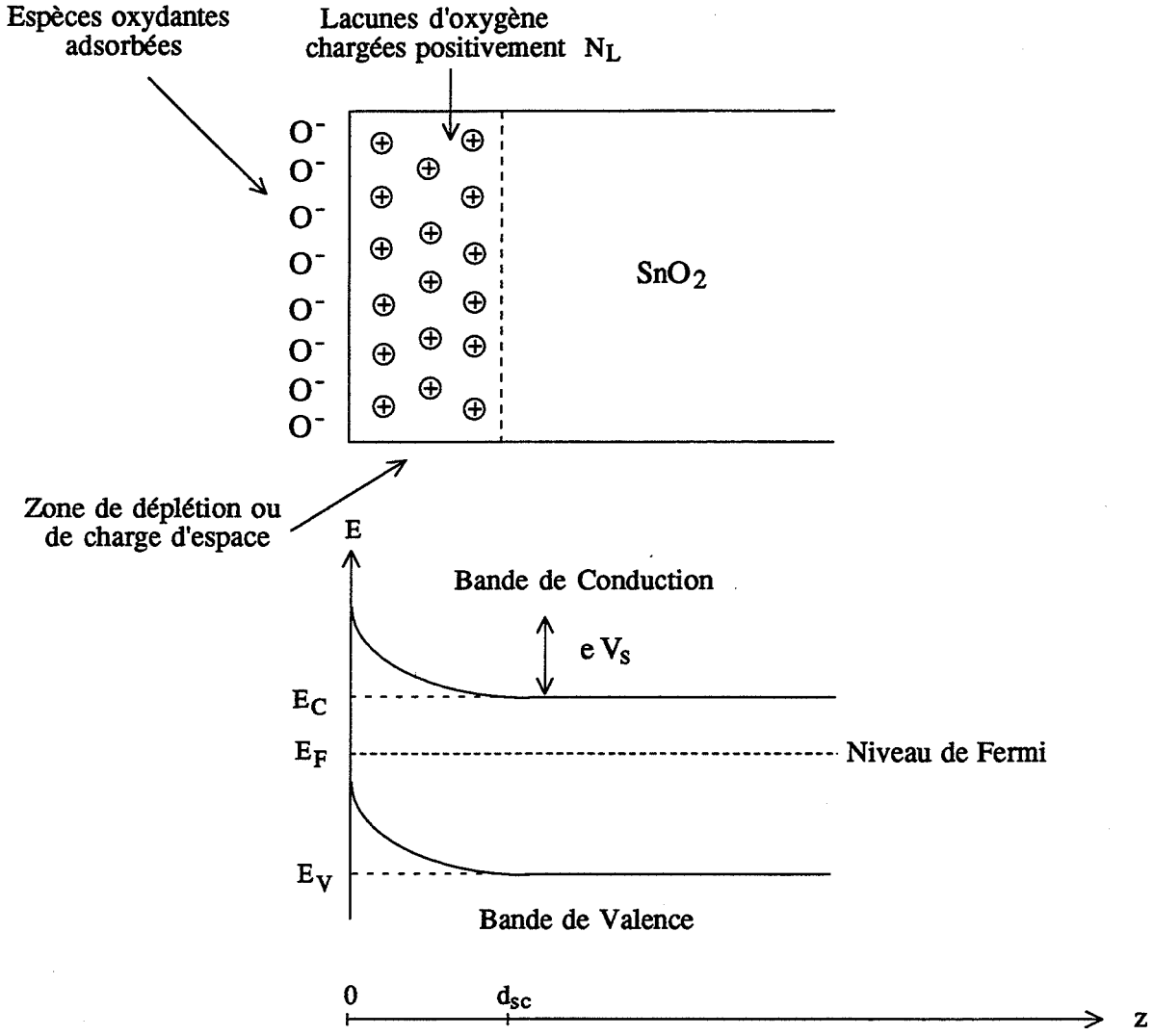


Figure I - 6 : Chimisorption d'oxygène à la surface de SnO_2 : zone de déplétion dans un diagramme de bande

Cette grandeur d_{sc} est représentative d'un matériau (du dioxyde d'étain élaboré dans certaines conditions, avec des caractéristiques physico-chimiques différentes du SnO_2 monocristallin idéal), dans un environnement gazeux donné.

On utilise parfois une longueur L_D, ou longueur de Debye, dont la valeur dépend uniquement des propriétés intrinsèques du matériau. On montre [2] que :

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{e^2 N_L}}$$

soit encore

$$d_{sc} = \sqrt{\frac{eV_s}{kT}}\, L_D$$

On retiendra que d_{sc} ou L_D sont inversement proportionnelles à la racine carrée de la concentration en lacunes d'oxygène.

Les valeurs de d_{sc} ou de L_D mesurées ou calculées par différents auteurs dépendent évidemment du mode de préparation du SnO_2. Ainsi, pour des couches minces de SnO_2 élaborées par évaporation réactive, Ogawa [21] a calculé une longueur de Debye à 300°C : L_D = 30 Å . Pour sa part, T. Suzuki [23] estime d'après l'équation ci-dessus que L_D varie entre 30 Å et 200 Å à 300°C.

R. Sanjines [24] a effectué des mesures d'effet Hall pour déterminer la concentration en lacunes N_L. Selon la durée de vieillissement des couches minces de SnO_2 déposées par sputtering, N_L varie de 3.10^{18} cm^{-3} (échantillons neufs) à 10^{17} cm^{-3} (échantillons "vieillis" pendant une semaine), ce qui correspond respectivement à L_D = 30 Å et L_D = 100 Å à 300°C.

Une étude plus approfondie et particulièrement intéressante a été réalisée par Gutierrez [25]. Cet auteur a étudié l'influence de la température et de l'atmosphère gazeuse sur d_{sc} et L_D pour des couches minces de SnO_2 déposées par sputtering (épaisseur : 4000 Å, taille de grains : 75 Å). Des mesures d'effet Hall ont permis de calculer des mobilités, des concentrations en porteurs, et d'en déduire les valeurs de L_D et de d_{sc} (Tableau I-7).

Atmosphère gazeuse	Longueur de Debye L_D (Å)	Couche de déplétion d_{sc} (Å)
Ar pur	28	34
H_2, 0,2 % dans Ar	20	21
O_2, 2 % dans Ar	31	43
Ar pur (échantillon vieilli)	30	44

Tableau I - 7 : Valeurs de L_D et d_{sc} en fonction de l'atmosphère gazeuse à T < 150°C (d'après [25])

L'épaisseur e du dépôt de SnO_2 va donc avoir une influence sur la conductance électrique, d'autant plus que cette épaisseur sera proche de celle de la couche de déplétion. Comme nous le verrons au chapitre V, nous serons donc amenés à comparer e et d_{sc} et à envisager différents cas de figure.

VI. Buts de l'étude par rapport aux performances attendues d'un capteur

Parmi les principales caractéristiques d'un système de détection (temps de réponse, reproductibilité, fiabilité), on fait souvent référence dans le cas particulier des microcapteurs, à ce que l'on appelle "les trois S", à savoir : Sensibilité, Sélectivité, et Stabilité.

En ce qui concerne les capteurs à base de dioxyde d'étain, on peut noter que globalement, il n'y a pas de problème de sensibilité , et que les progrès à effectuer concernent plutôt la sélectivité et la stabilité [26, 27]. En effet, le dioxyde d'étain présente des variations très importantes de conductivité électriques lorsque l'on modifie la phase gazeuse environnante. Cette grande sensibilité à de nombreux gaz est certainement la raison historique de la très large utilisation du SnO_2 par de nombreux chercheurs pour la réalisation de détecteurs de gaz. Cela permet en particulier de répondre aux exigences requises pour de nombreuses applications, par exemple détecter quelques ppm de monoxyde de carbone dans le cas du suivi de la pollution atmosphérique.

A l'inverse de ces sensibilités satisfaisantes, le dioxyde d'étain souffre d'un manque de sélectivité. La sélectivité représente l'aptitude du capteur à déceler la présence d'un gaz particulier parmi un mélange d'autres gaz interférents. Ce manque de sélectivité va de pair avec une grande sensibilité et résulte du fait que ce matériau présente de bonnes réponses électriques pour de nombreux gaz. Une partie très importante des travaux de recherche menés actuellement dans les différents laboratoires dans le monde s'intéressant aux capteurs à base de dioxyde d'étain concerne justement l'amélioration de la sélectivité. Compte tenu du très grand nombre de publications relatives à cette propriété, il n'est pas question ici d'en faire le tour de manière exhaustive.

De façon générale, les travaux actuels portent sur l'amélioration des performances de détection (sensibilités relatives), soit par dopage (véritable dopage au niveau du matériau intrinsèque ou dopage par ajouts métalliques modifiant les propriétés catalytiques), soit par le mode d'utilisation de ces éléments sensibles, en particulier avec la température.

En effet, comme nous l'avons vu précédemment, la conductivité globale de ce matériau polycristallin résulte de la superposition de différents phénomènes (contacts - grains - joints de grains) qui évoluent avec l'atmosphère gazeuse et la température [28]. Expérimentalement, on obtient des courbes originales $G = f(T)$, à partir desquelles le laboratoire cherche depuis plusieurs années à obtenir une information sélective (dépôt de plusieurs brevets [29]). Malheureusement, la richesse des informations provenant de ces courbes $G = f(T)$ (dépendant du mode d'élaboration du matériau, de la température d'utilisation, etc...) va aussi de pair avec la complexité des phénomènes, et donc avec la difficulté de leur réelle maîtrise.

En ce qui concerne la stabilité des réponses électriques mesurées, et indépendamment des autres performances, on observe souvent une dérive dans le temps du signal électrique avec ce type de capteur de nature polycristalline. Cela a longtemps constitué un défaut majeur des capteurs SnO_2, et a contribué à la déception de certains utilisateurs dans les années 1970 - 1980 (commercialisation des premiers capteurs SnO_2), et ceci par rapport à l'enthousiasme suscité lors de leur apparition sur le marché de l'instrumentation capteur.

Il faut ici bien prendre en compte que, par rapport aux divers prototypes et maquettes de laboratoire qui permettent de montrer une faisabilité sans étude à long terme, les capteurs de type industriel sont destinés à être incorporés dans des dispositifs de mesure, et que l'électronique associée (et le traitement du signal) nécessite une parfaite stabilité du signal mesuré. De plus, les microcapteurs chimiques doivent rester des systèmes simples et peu onéreux compte tenu des applications visées, et par conséquent, il convient de ne pas trop sophistiquer l'électronique associée avec des systèmes de compensation de dérives, ainsi que des calibrations et étalonnages fréquents.

Depuis de nombreuses années, le laboratoire a bien intégré cette propriété que constitue la stabilité du capteur, et ceci par rapport à la sensibilité et la stabilité. Ainsi, le travail a porté d'abord sur la maîtrise du matériau pur non dopé, compte tenu des effets connus de ségrégation aux joints de grains, ou même de l'influence des dopants sur le frittage des poudres et le grossissement des grains. Ce n'est que récemment (depuis deux ans) qu'une étude sur le dopage palladium a été entreprise sur des poudres de SnO_2.

En ce qui concerne la sélectivité, on peut aussi remarquer que beaucoup d'auteurs pensent qu'une solution au problème réside dans la réalisation de systèmes multi-capteurs (réseaux et reconnaissance de forme par analyse multivariable). Cela est exact dans l'absolu, mais réaliste que si les différents capteurs présentent suffisamment de stabilité dans le temps.

Si l'on considère la stabilité du matériau sensible comme la première des propriétés à satisfaire, on peut s'interroger sur la façon de la maîtriser correctement. Pour situer le problème, on peut mentionner ici que la solution adoptée industriellement par la société Figaro (premier fabricant de capteurs SnO_2) pour garantir une bonne stabilité consiste à faire "vieillir" (mise en température de fonctionnement) les capteurs pendant environ 6 mois en usine avant de les commercialiser.

Comme nous l'avons vu précédemment, la conductance électrique résulte de la superposition de différents phénomènes, et par conséquent la stabilité globale dépend de la stabilité de chacun de ces phénomènes. On en revient alors aux deux influences principales qui concernent le matériau intrinsèque d'une part, et la microstructure d'autre part.

Différents travaux antérieurs nous ont montré toute l'importance des états de surface, en particulier le rôle des groupements hydroxyls. Une étude en cours menée au laboratoire porte sur la compréhension des phénomènes intervenant sur le matériau préparé à partir de poudre de SnO_2, en particulier sur l'identification et le rôle des défauts dans ce solide, tant au niveau de l'adsorption que de la conductivité électrique.

Il apparait évident que la microstructure du matériau influence elle aussi considérablement la stabilité. Ainsi, nous nous trouvons en présence d'un matériau polycristallin qui fonctionne en température (400 à 500°C). Au cours du temps, la surface spécifique évolue forcément (diminution), résultat du frittage des grains entre eux (grossissement des grains), et par conséquent la conductance électrique évolue elle aussi, puisque les lignes de courant passent par les grains et les joints de grains.

Cela veut dire qu'**un des buts premiers de cette étude est de s'intéresser à l'influence de la microstructure sur les propriétés électriques**, et en premier lieu sous air pur.

Cette finalité a conditionné le choix de la méthode de mise en forme du matériau. En effet, la méthode CVD semble bien adaptée pour obtenir des couches minces de différentes épaisseurs, mais surtout présentant des tailles de grains relativement petites, et variables selon les conditions de dépôt (essentiellement la température). Puisque l'on part de petits grains, il va également être possible d'étudier l'influence des recuits ultérieurs, et ainsi essayer de corréler les évolutions des propriétés électriques avec les évolutions texturales.

Par ailleurs, la microstructure n'a certainement pas qu'une influence sur la stabilité de la conductance électrique sous air, mais elle conditionne aussi la sélectivité [26]. D'autre part, des travaux récents [30, 31, 32] montrent en particulier à l'aide de spectroscopie d'impédance complexe que les gaz n'agissent pas de la même façon au niveau des grains et au niveau des joints de grains (sites d'adsorption différents).

Ainsi, en dehors de l'intérêt industriel et technologique qu'il y a à développer et maîtriser une technique de dépôt d'un élément sensible aux gaz sous forme de couches minces, cette étude doit nous permettre d'un point de vue fondamental de mieux comprendre l'influence de la microstructure sur les propriétés électriques, que ce soit au niveau de la stabilité de la conductance sous air pur, ou au niveau des performances sous gaz.

Bibliographie du chapitre I :

[1] C. Pijolat, "Etude des propriétés physico-chimiques et électriques du dioxyde d'étain en fonction de l'atmosphère gazeuse environnante. Application à la détection sélective des gaz", *Thèse d'Etat*, Saint-Etienne, 1986

[2] S. Vincent, "Influence du prétraitement thermique sur les propriétés électriques du dioxyde d'étain polycristallin. Application à la détection du méthane", *Thèse*, Saint-Etienne, 1992

[3] P. Breuil, "Elaboration de couches minces de dioxyde d'étain sensibles à l'action des gaz. Performances électriques et mécanismes réactionnels", *Thèse*, Saint-Etienne, 1989

[4] R. Lalauze, P. Breuil, C. Pijolat, "Thin films for gas sensors", *Sensors and Actuators*, 1991, 3, 175-182

[5] T. Seiyama, H. Kato, K. Fujiishi, M. Nagatani, *Anal. Chem.* , 1962, 34, 1502

[6] N. Taguchi, Japan Patent n° 45-38200, 1962

[7] N. Yamazoe, N. Miura, "Some basic aspects of semiconductor gas sensors", *Chemical Sensor Technology*, Vol. 4, Kodansha LTD. 1992, Elsevier, 19-42

[8] S. Roy Morrison, "Semiconductor gas sensors", *Sensors and Actuators*, 1982, 2, 329-341

[9] G. Heiland, "Homogeneous semiconducting gas sensors", *Sensors and Actuators*, 1982, 2, 343-361

[10] R. Lalauze, C. Pijolat, "A new approach to selective detection of gas by an SnO_2 solid-state sensor", *Sensors and Actuators*, 1984, 5, 55-63

[11] R. Lalauze, J.C. Le Thiesse, C. Pijolat, M. Soustelle, "SnO_2 gas sensor. Effect of SO_2 treatment on the electrical properties of SnO_2", *Solid States Ionics*, 1984, 12, 453-457

[12] P. Kofstad, "Non-stoichiometry, diffusion and electrical conductivity in primary metal-oxides", 1983, *Robert E. Kriger Publishing Company*, J. Wiley and Sons

[13] H. Pink, L. Treitinger, L. Vite, "Preparation of fast detecting SnO_2 gas sensors", *Jap. Journal of Applied Physics*, 1980, 19 (3), 513-517

[14] E.G. Jeon, J.H. Choy, Q.W. Choi, H. Kim, "An electron microscopic investigation of the structure of thin film tin oxide material", *Bulletin of Korean Chem. Soc.*, 1985, 6 (5), 304-308

[15] B. Gautheron, "Elaboration de couches minces de SnO_2 pures et dopées (Pd, Ni) par pyrolyse d'un aérosol généré par ultrasons. Caractérisation microstructurale et électrique. Application à la détection des gaz", *Thèse*, 1992, Grenoble, 1992

[16] A. Raccanelli, A. Maddalena, "Electrical conductivity of heat-treated SnO_2 films", *J. American Ceram. Soc.*, 1976, 59 (9-10), 425-430

[17] Y.K. Fang, J.J. Lee, "A tin oxide thin film sensor with high ethanol sensitivity", *Thin solid films*, 1989, 169, 51-56

[18] M. Kojima, H. Kato, A. Imai, A. Yoshida, "Electronic conduction of tin oxide thin films prepared by chemical vapor deposition", *J. Appl. Phys.*, 1988, 64 (4), 1902-1905

[19] K. Murakami, S. Yasunaga, S. Sunahara, K. Ihokura, "Sensitivity and sintering temperature of SnO_2 gas sensors", *Proc. of the First Int. Meet. on Chem. Sensors*, 1983, Fukuoka, 18-23

[20] N. Yamazoe, "New approaches for improving semiconductor gas sensors", *Proc. of the Third Int. Meet. on Chem. Sensors*, 1990, Cleveland, 3-8

[21] H. Ogawa, M. Nishikawa, A. Abé, "Hall measurement studies and an electrical conduction model of tin oxide ultrafine particle films", *J. Appl. Phys.*, 1982, 53 (6), 4448-4455

[22] V. Demarne, "Réalisation d'un capteur de gaz intégré sur silicium. Etude des mécanismes physico-chimiques liés au fonctionnement de ces capteurs, dans le cas de couches minces de dioxyde d'étain pur et dopé", *Thèse*, 1991, Lausane, Ecole Polytechnique Fédérale

[23] T. Suzuki, J.F. Baumard, "Ultrathin films of tin oxide for gas sensors", *Ann. Chim. Fr.*, 1991, 16, 463-466

[24] R. Sanjines, V. Demarne, F. Levy, "Hall effect measurements in SnO_x film sensors exposed to reducing and oxidizing gases", *Thin Solid Films*, 1990, 193-194, 935-942

[25] F.J. Gutierrez et al., "Hall coefficient measurements for SnO_2 doped sensors, as a function of temperature and atmosphere", *Sensors and Actuators B*, 1993, 15-16, 98-104

[26] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, "Effect of crystallite size upon gas sensitivity of porous SnO_2-based sensors", *Technical digest of the 9th sensor symposium*, 1990, 95-98

[27] N. Yamazoe, Y. Kurokawa, T. Seiyama, "Effects of additives on semiconductors gas sensors", *Sensors and Actuators*, 1983, 4, 283-289

[28] R. Lalauze, C. Pijolat, S. Vincent, L. Bruno, "High-sensitivity materials for gas detection", *Sensors and Actuators*, 1992, 8, 237-243

[29] R. Lalauze, C. Pijolat, J.P. Couput, "Procédé, capteur et dispositif de détection de traces de gaz dans un milieu gazeux", Brevet Français n° 81 19 536, 1981

[30] B. Gautheron, M. Labeau, G. Delabouglisse, U. Schmatz, "Undoped and Pd-doped SnO_2 thin films for gas sensors", *Sensors and Actuators*, 1993, 15-16, 357-362

[31] C. Pijolat, R. Lalauze, "Influence of adsorbed hydroxyl species on the electrical conductance of SnO_2", *Sensors and Actuators*, 1988, 14, 27-33

[32] K.D. Schierbaum, J. Geiger, U. Weimar, W. Göpel, "Specific palladium and platinum doping for SnO_2-based thin film sensors arrays", *Sensors and Actuators*, 1993, 13-14, 143-147

Chapitre II

Le dépôt chimique en phase vapeur

L'utilisation de nouveaux matériaux sous forme de couches minces s'est largement développée ces trente dernières années, afin de répondre aux exigences des industries chimiques, électroniques, nucléaires, aéronautiques ou mécaniques.

Parmi les différentes techniques d'élaboration de couches minces, on distingue les méthodes physiques (principalement l'évaporation sous vide et la pulvérisation cathodique), qui consistent en la condensation d'une vapeur obtenue soit par fusion du matériau source, soit par bombardement ionique d'une cible, et les méthodes dites chimiques, dans lesquelles une réaction chimique a lieu en phase vapeur pour donner un produit solide.

Ces dernières techniques, communément appelées CVD (Chemical Vapor Deposition) sont utilisées aussi bien dans l'industrie (revêtements de pièces contre l'usure mécanique, la corrosion, l'oxydation haute température, réalisation de composants pour la microélectronique, de films transparents pour des applications optiques et optoélectroniques), que dans la recherche, fondamentale ou appliquée.

I. Principe d'un dépôt chimique en phase vapeur. Théorie

Nous nous proposons, dans ce premier paragraphe, de présenter de façon générale les différentes théories concernant le dépôt chimique en phase vapeur. Cette introduction doit nous permettre de mieux appréhender les résultats expérimentaux qui seront présentés plus loin, ainsi que de comprendre les choix concernant le type d'appareillage adopté et les conditions opératoires des dépôts. Notons que toute la théorie et les calculs présentés ci-dessous ne seront plus directement utilisés par la suite.

Ce premier paragraphe fait largement appel à différents articles de référence sur la CVD, et plus particulièrement à ceux de H.O. Pierson [1] et F. Teyssandier [2].

I.1. Introduction

La méthode CVD est relativement ancienne puisque les premiers travaux s'apparentant à cette technique datent des années 1880 et concernent le dépôt de carbone ou de métal sur les filaments des lampes incandescentes, dans le but d'augmenter leur solidité. Mais cette technique s'est surtout développée à partir de 1945, et a pris un nouvel essor dans les années 1960 grâce à l'industrie des semiconducteurs.

Le principe CVD consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact, soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface en question de façon à provoquer une réaction chimique donnant au moins un produit solide. Cette

méthode permet la croissance d'une grande variété de matériaux tels que des éléments purs, des composés, des solutions solides ou des matériaux composites sur différents substrats. Dans un processus CVD pur, la réaction est activée uniquement thermiquement, et les températures de réaction sont souvent très élevées (800 - 1500°C).

Il existe de nombreuses variantes qui permettent soit d'abaisser la température de réaction, soit d'augmenter la vitesse ou la qualité du dépôt. Les matériaux inorganiques étant généralement très stables chimiquement, on emploie parfois des précurseurs organométalliques (MOCVD) plus volatils, ce qui permet d'obtenir des dépôts à des températures plus basses (200 à 600°C). Il est également possible d'activer la réaction par des méthodes physiques couplées, en utilisant un plasma (PECVD) ou un laser (LECVD).

Afin de s'affranchir de certains problèmes de diffusion en phase gazeuse, on peut effectuer des dépôts à basse pression (LPCVD). En effet, dans ce domaine de pression (0,1 à 10 mbar), la diffusivité des gaz, qui est inversement proportionnelle à la pression totale, est multipliée par 1000 environ, ce qui permet de minimiser les effets du transfert de masse en phase gazeuse. La vitesse globale du dépôt est alors contrôlée par les réactions de surface, ce qui assure une meilleure homogénéité du dépôt, tant en composition qu'en épaisseur, d'autant plus qu'à ces pressions là, les flux gazeux ont généralement un écoulement laminaire.

Dans le domaine des basses pressions ($P < 100$ mbar), un abaissement de la pression provoque donc une augmentation de la vitesse de dépôt (à débit d'entrée des gaz constant), du fait du meilleur "rendement" de la réaction, ainsi qu'un gain sur la quantité de gaz consommé lorsque l'on travaille à vitesse de pompage constante, en contrôlant la pression par le débit d'entrée des gaz.

I.2. Approche d'un dépôt CVD

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

Bien que la technique CVD soit maintenant parfaitement connue et maîtrisée du point de vue industriel, il est extrêmement difficile de décrire de manière précise à l'échelle microscopique les différentes étapes du processus, et de modéliser les phénomènes ayant lieu en phase vapeur ou à la surface du substrat. La modélisation de ces phénomènes est d'ailleurs l'un des domaines de recherche fondamentale les plus étudiés ces dernières années en CVD.

Lorsque l'on veut effectuer un dépôt CVD d'un matériau donné, il convient de suivre une démarche logique et rigoureuse afin de choisir le type de CVD le mieux adapté aux besoins que l'on aura préalablement définis.

Une étude bibliographique bien ciblée permet rapidement de dégrossir le sujet, et l'on a constaté que dans le cas du dioxyde d'étain, un grand nombre de publications font état de travaux concernant le dépôt par CVD de couches minces de SnO_2, essentiellement pour ses

propriétés optiques (revêtement de verres, cellules solaires), et plus récemment pour ses propriétés électriques (détecteurs de gaz).

Lorsque le ou les matériaux précurseurs ont été choisis, il s'agit de déterminer la réaction chimique qui se produit. Cette réaction, qui peut être une réaction de déplacement, une décomposition thermique, une hydrolyse, une réduction ou une oxydation, est dite en phase hétérogène (ou plus simplement hétérogène), puisque, contrairement aux dépôts physiques, la composition de la phase gazeuse est différente de celle de la phase solide.

I.2.1. Etude thermodynamique

Il peut être judicieux d'effectuer préalablement une étude thermodynamique de la réaction afin de prédire la faisabilité du procédé dans des conditions données. Les calculs thermodynamiques permettent de déterminer les pressions partielles de toutes les espèces sous forme gazeuse dans des conditions expérimentales définies (température, pression totale). Cela permet donc de définir les paramètres du procédé, mais cela ne donne aucune indication sur la vitesse de celui-ci (vitesse de dépôt), puisque ces calculs supposent l'établissement de l'équilibre chimique dans le réacteur.

La démarche classique consiste tout d'abord à vérifier si la réaction est thermodynamiquement possible à une température donnée, c'est-à-dire si la variation d'enthalpie libre de la réaction ΔG_r est négative. Dans le cas général d'une réaction $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightarrow \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$, où A_1 et A_2 sont les réactifs, A_3 et A_4 les produits, ν_i le coefficient stoechiométrique du constituant A_i, l'enthalpie libre de cette réaction s'écrit :

$$\Delta G_r = \Delta G_f^0 + RT \, Ln \, Q \text{ , où :} \qquad (1)$$

$$\Delta G_f^0 = \sum_i \nu_i \, \Delta G_{f,i}^0 \text{ (produits)} - \sum_i \nu_i \, \Delta G_{f,i}^0 \text{ (réactifs)} \qquad (2)$$

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i} \qquad (3)$$

ΔG_f^0 : enthalpie libre standard (P = 1 atm.) de formation de la réaction

$\Delta G_{f,i}^0$: enthalpie libre standard de formation du constituant "i"

ν_i : coefficient stoechiométrique de l'espèce "i" ($\nu_i > 0$ pour les produits, $\nu_i < 0$ pour les réactifs)

a_i : activité de l'espèce i ($a_i = 1$ pour les solides purs, et $a_i = p_i = x_i \, p_T$ pour les gaz)

x_i : fraction molaire de l'espèce "i"

p_i : pression partielle de l'espèce "i"

p_T : pression totale.

Cette méthode nécessite de connaitre les enthalpies libres standard de formation $\Delta G_{f,i}^0$ des espèces i que l'on peut trouver dans des tables pour les composés les plus usuels, ou que l'on peut calculer à partir des enthalpies et des entropies de formation :

$$\Delta G_{f,i}^0 = \Delta H_{f,i}^0 - T \, \Delta S_{f,i}^0 \qquad (4)$$

En traçant la caractéristique $\Delta G_f^0 = f(T)$ d'après l'équation (2), on peut déterminer le domaine de température pour lequel la réaction sera thermodynamiquement possible, c'est-à-dire le domaine pour lequel on aura $\Delta G_f^0 < 0$.

Lorsque l'on se trouve à l'équilibre thermodynamique, par définition $\Delta G_r = 0$ et $Q_{eq} = K$ = constante d'équilibre de la réaction. L'équation (1) devient :

$$\Delta G_f^0 = -RT \, Ln \, K \qquad (5)$$

La constante d'équilibre K étant définie par l'équation 3, il est ainsi possible de connaitre les pressions partielles p_i de toutes les espèces gazeuses, et donc leurs concentrations, dans des conditions expérimentales définies (pression totale, température).

I.2.2. Etude cinétique

La situation réelle dans un réacteur de CVD peut différer des prédictions de la thermodynamique. Il est donc nécessaire d'évaluer les facteurs qui sont la cause du déplacement de l'équilibre.

La réaction de dépôt est une réaction hétérogène que l'on décompose généralement en différentes étapes successives :

1°) Diffusion des réactifs vers la surface.

2°) Adsorption des réactifs à la surface du substrat.

3°) Phénomènes de surface : diffusion, réaction chimique, germination, incorporation dans le réseau, croissance.

4°) Désorption des produits de la réaction.

5°) Diffusion des produits au-delà de la surface.

Ces étapes sont séquentielles et la plus lente détermine la cinétique de la réaction de dépôt. Celle-ci sera fortement dépendante des phénomènes de transfert de chaleur et de masse qui se produisent en phase vapeur.

Les phénomènes de transport dans un fluide sont complexes et dépendent de la nature du flux, de sa vitesse, de la pression totale, de la géométrie du réacteur, et des gradients de température au voisinage de la surface de dépôt.

I.3. Différents types de réacteurs

Une grande variété de réacteurs CVD de différentes formes et de différentes tailles sont couramment employés dans des laboratoires de recherche ou pour des applications industrielles. On peut les classer en deux groupes principaux : les réacteurs à parois chaudes, et les réacteurs à parois froides.

I.3.1. Réacteurs à parois chaudes

La principale caractéristique de ce type de réacteur est que tout le volume de la phase gazeuse se trouve à la température de réaction, puisque le réacteur est placé à l'intérieur d'un four. Un inconvénient majeur est que le dépôt ne s'effectue pas seulement sur les pièces à recouvrir, mais également sur les parois du réacteur, ce qui peut être une source de pollution car des espèces gazeuses sont susceptibles de s'adsorber sur ces parois et de réagir pour former des impuretés solides.

Ce type de réacteur est principalement utilisé pour des applications industrielles en grande série, notamment pour le recouvrement ou ce que l'on appelle l'infiltration de pièces de formes compliquées. Il s'agit généralement de réacteurs cylindriques horizontaux traversés par un flux forcé de gaz réactif. Afin de minimiser les effets du transport de masse en phase vapeur, on associe souvent à ces réacteurs l'utilisation de la basse pression. Dans ce cas, le dépôt est contrôlé par les cinétiques de surface, ce qui favorise l'homogénéité de la couche en épaisseur et en composition.

I.3.2. Réacteurs à parois froides

Dans ce type de réacteur, seule la surface à recouvrir est chauffée, ce qui exclue le recouvrement de pièces non planes, dans le cas où le four est constitué d'un plateau chauffant. Le chauffage du substrat est assuré soit par induction radio-fréquence, soit par l'intermédiaire de résistances électriques. Cela se traduit par l'existence d'un important gradient thermique au voisinage du substrat. Du fait des phénomènes de diffusion thermique en phase gazeuse (effet Soret), il en résulte des problèmes de turbulences et de recirculations qui modifient le flux idéal des gaz.

Ce problème de dynamique des fluides doit être pris en compte et peut être fortement atténué en se plaçant en basse pression. Une attention toute particulière doit également être apportée à la forme du réacteur et à l'arrivée des gaz dans le réacteur afin de minimiser ces effets de circulation en phase vapeur. Dans le cas de réacteurs verticaux, une géométrie axisymétrique du flux, ainsi que l'utilisation de supports rotatifs tendent à améliorer l'homogénéité du dépôt.

I.4. Les mécanismes de croissance par CVD

La difficulté pour parvenir à une compréhension globale des phénomènes de croissance provient du grand nombre de paramètres interdépendants tels que la température, la pression, la

composition de la phase vapeur, les débits gazeux, le type de réacteur, ... et la complexité des différentes étapes du processus.

On peut classer ces mécanismes individuels en deux catégories :

- Les phénomènes qui se produisent en phase vapeur, tels le transport de masse ou de chaleur dans un flux de gaz, et qui font appel à des mécanismes de diffusion (loi de Fick).
- Les phénomènes de surface, comprenant l'adsorption, la diffusion, la réaction et la désorption des espèces réactives.

Dans ce cas, il faut faire la distinction entre l'amorçage du dépôt où des interactions entre le substrat et la phase gazeuse ont lieu, conduisant aux mécanismes de nucléation-germination, et la phase de croissance de la couche lorsque l'on se trouve dans des conditions d'état stationnaire.

Le processus CVD fait appel à une large variété de domaines scientifiques différents (mécanique des fluides, thermodynamique, cinétique, chimie du solide), et l'on utilise couramment certaines hypothèses simplificatrices afin de pouvoir faire une description compréhensive des résultats expérimentaux.

I.4.1. Description du processus

Les étapes élémentaires du processus CVD sont généralement décrites de la façon suivante (figure II-1) :

1 : Diffusion des espèces réactantes de la phase gazeuse vers la surface du substrat à travers la couche limite de diffusion.

Dans cette étape, il faut tenir compte de différents paramètres hydrodynamiques du flux de gaz. Généralement, on travaille "en dynamique", c'est-à-dire que l'on amène les gaz réactifs au contact du substrat (souvent par l'intermédiaire d'un gaz vecteur inerte) d'un côté du réacteur, et on les aspire de l'autre au moyen d'une pompe de circulation ou d'une pompe à vide si l'on travaille en basse pression.

Il existe au voisinnage du substrat une couche contenant les produits gazeux de la réaction qui viennent de désorber, et à l'intérieur de laquelle se trouve un gradient de concentration des espèces réactantes. La diffusion à travers cette couche limite va dépendre de la pression totale, de la concentration des réactifs, des gradients de température au voisinage du substrat (dans le cas des réacteurs à parois froides), et également de la géométrie du réacteur.

Les modèles classiques en CVD décrivant l'existence d'une couche limite de diffusion à la surface du substrat sont toujours présentés dans le cas d'un réacteur horizontal, pour lequel le flux de gaz est parallèle à la surface à recouvrir. Dans un réacteur vertical comme dans notre cas, celui-ci est perpendiculaire à la surface du substrat, ce qui doit certainement modifier l'épaisseur de la couche limite, et également induire des effets de bord selon l'épaisseur du substrat.

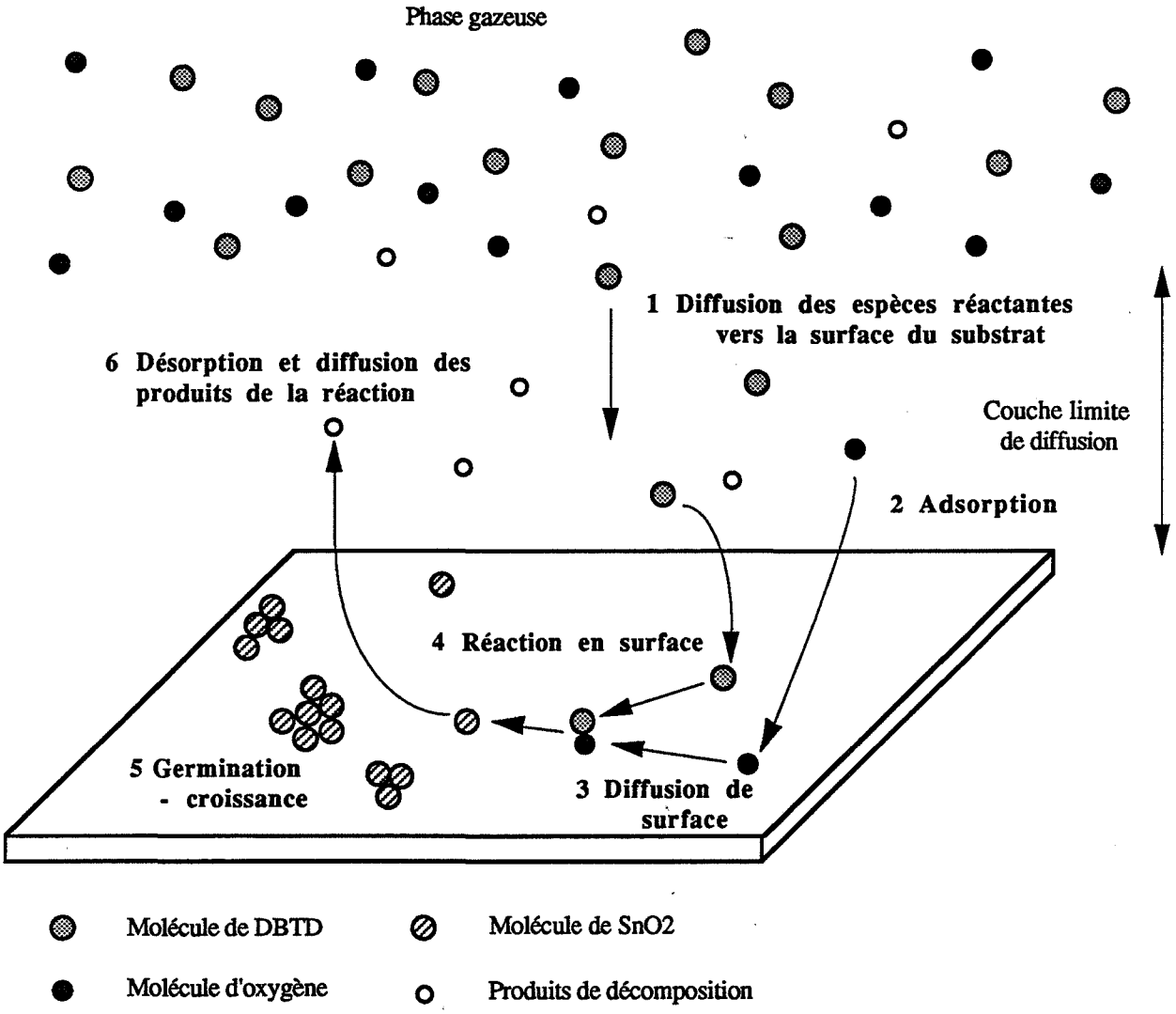


Figure II - 1 : Processus réactionnel en CVD

2 : Adsorption des espèces réactantes à la surface du substrat.

Au cours de cette étape, une molécule gazeuse qui vient frapper la surface du substrat peut soit "rebondir" à la suite d'un choc élastique, soit rester en contact avec cette surface si les interactions molécule-surface sont suffisamment fortes.

Il s'agit généralement de physisorption, ce qui correspond à de faibles énergies de liaison dûes à des forces électrostatiques de type Van der Waals (1 à 20 kJ/mol), puis de chimisorption, qui met en jeu des énergies de liaisons beaucoup plus importantes, et implique un réarrangement des molécules (forces de valence de 40 à 800 kJ/mol).

L'adsorption dépend évidemment de la pression partielle de l'espèce gazeuse concernée, de la température du substrat, mais également de son état de surface. En effet, selon la nature du substrat (état de surface poli ou nettoyé, préalablement chauffé ou non), selon la texture du dépôt en cours (amorphe, cristallisé, épitaxié, ...) ou la concentration de ses défauts

intrinsèques (lacunes, joints de grains, interstitiels) ou extrinsèques (présence de dopants), il existe des sites préférentiels d'adsorption qui peuvent modifier la vitesse ou la nature du dépôt.

3, 4, 5 : Phénomènes de surfaces incluant les étapes de diffusion, de réaction proprement dite, et de germination-croissance.

Tous ces processus sont essentiellement activés par la température. Une augmentation de température va favoriser la diffusion des espèces adsorbées à la surface qui vont se regrouper pour former des germes de croissance. Les dépôts effectués à basse température sont souvent amorphes, et l'on observe une augmentation de la cristallisation du dépôt et de la taille des grains avec la température de dépôt.

6 : Diffusion des produits de la réaction à travers la couche limite vers la phase gazeuse.

Cette étape est l'inverse de l'étape 1, mais dans le cas d'un réacteur vertical, il faut tenir compte du flux forcé de gaz réactif qui s'oppose à cette diffusion.

I.4.2. Influence de la pression et de la température

La réaction étant décomposée en une série d'étapes successives, la vitesse globale de la réaction est fixée par la vitesse de l'étape la plus lente. On distingue ainsi deux modes de croissance en CVD, selon que l'étape limitante concerne le transfert de masse en phase vapeur (régime diffusionnel), ou les réactions en surface (régime réactionnel, appelé encore régime cinétique).

D'une manière générale, les phénomènes en phase vapeur sont régis par la pression, et les phénomènes en surface par la température. La détermination expérimentale du type de contrôle de la réaction (diffusionnel ou réactionnel) est obtenue en traçant le logarithme de la vitesse de dépôt en fonction de l'inverse de la température (figure II-2). On peut ainsi avoir accès à une énergie d'activation apparente de la réaction, en supposant que celle-ci obéit à l'équation générale phénoménologique de type Arrhénius : $V = K \exp(-E_a / RT)$.

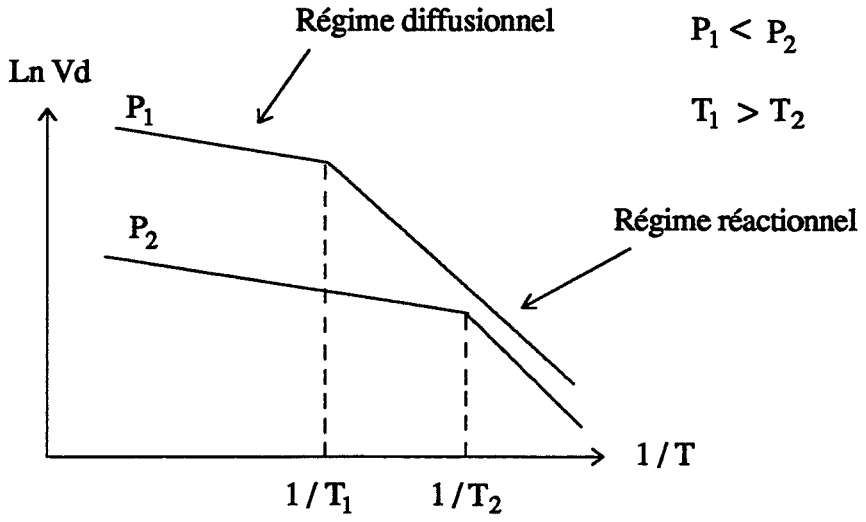


Figure II - 2 : Régimes de croissance en CVD

I.4.2.1. Régime réactionnel

Dans un régime réactionnel, le transfert de masse en phase vapeur est tel que la quantité de matière nécessaire à la réaction au niveau de la surface du substrat est toujours en excès. Une augmentation de la température, dans le cas d'une réaction endothermique, ce qui est presque toujours le cas, va se traduire par une augmentation de la vitesse de dépôt. On mesure typiquement dans ce cas des énergies d'activation de 100 à 300 kJ/mol.

I.4.2.2. Régime diffusionnel

Dans ce cas, l'étape limitante concerne l'apport de matière de la phase gazeuse vers la surface. La vitesse de croissance est donc très peu dépendante de la température, et les énergies d'activation mesurées expérimentalement sont très faibles.

Lorsque l'on travaille à pression réduite, il est possible, en modifiant la pression totale, de mettre en évidence les deux types de régimes de croissance (voir figure II-2). Lorsque la pression totale augmente de P_1 à P_2 ($P_2 > P_1$), la diffusivité des gaz diminue du fait de la plus grande résistance à leur déplacement, et l'on observe une diminution de la vitesse de dépôt, et un déplacement de la température de transition entre les deux régimes ($T_2 < T_1$).

Selon les paramètres physiques du dépôt, pression totale et température de réaction, il existe une compétition entre ces deux types de croissance. D'une manière générale, le régime de croissance diffusionnel est considéré comme un processus déstabilisant qui conduit à des inhomogénéités de dépôt en épaisseur et en rugosité de surface.

Nous avons d'ailleurs expérimentalement clairement mis en évidence ce phénomène sur nos couches minces de SnO_2, sur lesquelles des inhomogénéités en épaisseur ont été décelées lors de dépôts "haute pression" à 10 mbar (franges d'interférence dans le domaine visible représentatives des variations d'épaisseur). Comme nous le verrons au chapitre III (§ 2), la rugosité de surface peut également être appréciée qualitativement d'après le nombre et la qualité des franges d'interférence de rayons X en réflectivité sous incidence rasante.

Il est donc possible, lorsque les caractéristiques du processus ont été déterminées expérimentalement (courbes $\text{Ln } V_d = f(1/T)$ pour différentes pressions), d'adapter les paramètres du dépôt (pression, température, concentration des gaz) de telle sorte que l'on se trouve en régime réactionnel.

I.4.3. Modèle de la couche limite

De nombreux modèles décrivant les phénomènes de transport en phase vapeur ont été proposés par différents auteurs. Il font presque tous intervenir l'existence d'une couche limite à la surface du dépôt. Un modèle proposé par Van Den Brekel [3] prédit de manière qualitative l'influence de la température et de la pression sur la vitesse de dépôt. Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

1) Le transport de masse des espèces réactives a lieu par :
   (i) diffusion à travers la couche limite vers l'interface vapeur-solide
   (ii) transfert de masse à l'interface de croissance.

2) La réaction a lieu en phase hétérogène (c'est-à-dire à l'interface vapeur-solide).

3) La pression et la température sont constantes dans la phase gazeuse.

4) La diffusion des produits de la réaction de l'interface vers la phase gazeuse est négligée.

Considérons la surface d'un substrat à recouvrir balayé par un courant de gaz réactif, et la couche limite ajdacente (figure II-3).

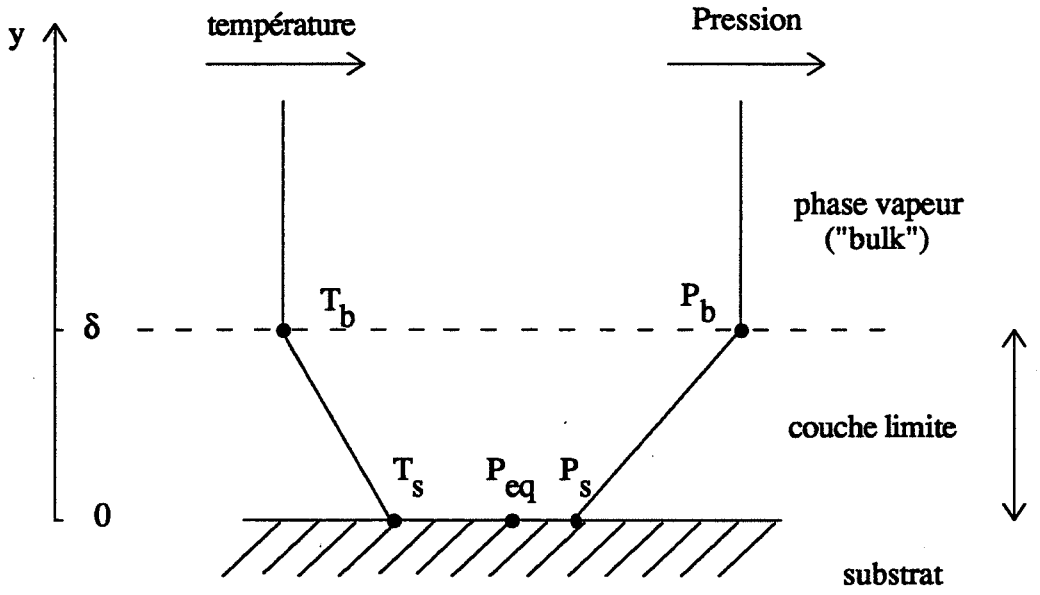


Figure II - 3 : Couche limite de diffusion à la surface du substrat

Il existe à l'intérieur de cette couche limite un gradient de température et un gradient de pression que nous supposerons constants. Selon la loi de Fick, le flux de diffusion à travers la couche limite est donné par l'expression [3] :

$$J_d = \frac{D_0 (T_s - T_b)(P_b - P_s)}{\delta T_0^2 k \, \mathrm{Ln}\left(\frac{T_s}{T_b}\right)} \qquad (6)$$

où : D_0 = coefficient de diffusion à température ambiante (m^2/s)
δ = épaisseur de la couche de diffusion (m)
T_S, T_b, T_0 = température du substrat, de la phase gazeuse, ambiante (K)
P_b, P_S = pression partielle de l'espèce considérée dans la phase vapeur, à la surface (Pa)
k = constante de Boltzmann (J/K).

A la surface, on peut définir un flux de transfert de masse : $J_{tr} = \frac{k_d}{kT}(P_s - P_e)$ (7)

où k_d est un coefficient de transfert de masse incluant l'adsorption, la réaction, et d'un point de vue général, les mécanismes de surface. Le terme $(P_S - P_e)$ qui représente la différence entre la pression réelle à la surface et la pression à l'équilibre est appelée force motrice du processus de dépôt ou **sursaturation.**

A l'état stationnaire, les flux de diffusion et de transfert de masse sont égaux, et l'on a :

$$\frac{P_b - P_s}{P_s - P_e} = \frac{k_d \delta T_0^2 Ln\left(\frac{T_s}{T_b}\right)}{D_0 (T_s - T_b) T_s} = N_{CVD} \quad (8)$$

Ce nombre sans dimension est appelé nombre CVD (N_{CVD}). C'est le rapport de la résistance au flux de diffusion ($P_b - P_S$) sur la résistance au flux de transfert ($P_S - P_e$), et il caractérise l'état d'un processus CVD. En effet, lorsque $N_{CVD} >> 1$, on a $P_b >> P_S$ ou $P_S \approx P_e$, et le processus de réaction est contrôlé par la diffusion en phase vapeur à travers la couche limite : on se trouve dans un régime diffusionnel. Pour $N_{CVD} << 1$, on a $P_S >> P_e$ ou $P_b \approx P_S$, le processus de réaction est contrôlé par les réactions de surface (régime réactionnel).

Lorsque l'on se trouve dans des conditions isothermes à l'intérieur du réacteur (cas des réacteurs à parois chaudes), la température T_b tend vers T_S et l'expression (8) se simplifie :

$$N_{Nu} = \frac{k_d \delta}{D_{T_s}} \quad (9)$$

N_{Nu} est appelé nombre de Nusselt et caractérise l'influence relative de la diffusion en phase vapeur δ/D_{T_s} et des cinétiques de réaction en surface k_d (T_S : température de substrat). Dans ce cas, l'expression globale du flux de transfert de masse est la suivante :

$$J = \frac{P_b - P_e}{kT\left(\frac{\delta}{D} + \frac{1}{k_d}\right)} \quad (10)$$

Nous allons maintenant discuter des influences relatives de la température et de la pression totale sur la vitesse de dépôt à partir de l'équation (10).

I.4.3.1. Influence de la température

Les termes δ/D et $1/k_d$ ne varient pas de la même façon en fonction de la température. Le coefficient de transfert de masse k_d, représentatif d'une réaction chimique, augmente exponentiellement avec la température. L'épaisseur de la couche limite δ est proportionnelle à la racine carrée de la viscosité cinématique ν : $\delta \propto (\eta/\rho)^{1/2}$

où η représente la viscosité dynamique et ρ la masse volumique [4]. Puisque η est proportionnelle à $T^{5/8}$, et ρ à $1/T$, on a : $\nu = (\eta/\rho) \propto T^{13/8}$, et donc $\delta \propto T^{13/16}$.

Par ailleurs [4], la diffusivité D est proportionnelle à $T^{5/3}$, d'où :

$(\delta/D) \propto T^{-0,85}$ et l'on a également : $(1/k_d) \propto T^{-\alpha}$ avec $\alpha > 1$.

A basse température, k_d est très faible, δ/D est négligeable devant $1/k_d$ et la vitesse de croissance est contrôlée par les cinétiques de surface (figure II-4, courbe A). A haute température, δ/D devient le principal facteur résistant. La diffusion des espèces réactantes est alors l'étape limitante, et la vitesse de dépôt est pratiquement indépendante de la température (figure II-4, courbe B).

La courbe résultante donnant la variation de la vitesse de dépôt en fonction de la température (courbe C) est en bon accord avec les résultats expérimentaux (voir figures II-14 et II-15).

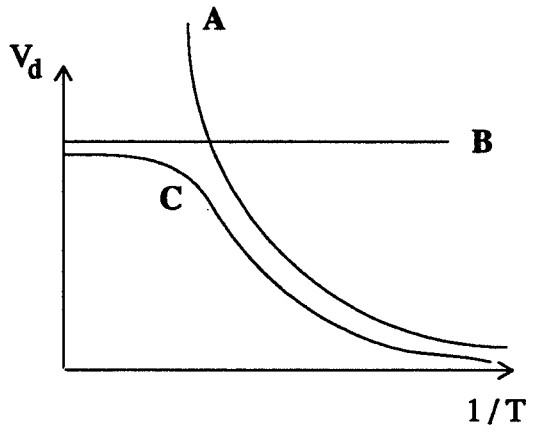


Figure II - 4 : Modélisation de la vitesse de dépôt en fonction de la température de dépôt (d'après [3])

I.4.3.2. Influence de la pression totale

A partir des équations précédentes, il est possible de prévoir l'influence de la pression totale sur la vitesse de dépôt. Seul le facteur δ/D va être affecté par une variation de pression. Comme nous l'avons déjà vu, δ est proportionnelle à la racine carrée de la viscosité cinématique ν. Par ailleurs, la viscosité dynamique η est indépendante de la pression et δ varie comme $(1/\rho)^{1/2}$, c'est-à-dire que $\delta \propto P^{-1/2}$.

Comme la diffusivité D varie avec la pression P selon $D = D_0 (P/P_0)^{-1}$, nous pouvons en déduire une augmentaion du terme δ/D avec la pression : $\delta/D \propto P^{1/2}$. Une augmentation de pression, qui correspond à une diminution de la diffusivité des gaz (à cause des interactions entre molécules qui s'opposent à leurs déplacements), et une augmentation de l'épaisseur de la couche limite de diffusion, va entrainer une diminution de la vitesse de dépôt d'après l'équation 10 (figure II-2). On peut représenter schématiquement les influences de P et T sur la vitesse de dépôt (figure II-5).

Conclusion : Cette modélisation, bien qu'elle puisse paraître un peu compliquée, permet de retrouver, à partir de bases théoriques, les tendances concernant les variations de la vitesse de dépôt en fonction de la pression totale et de la température (figures II-2 et II-4).

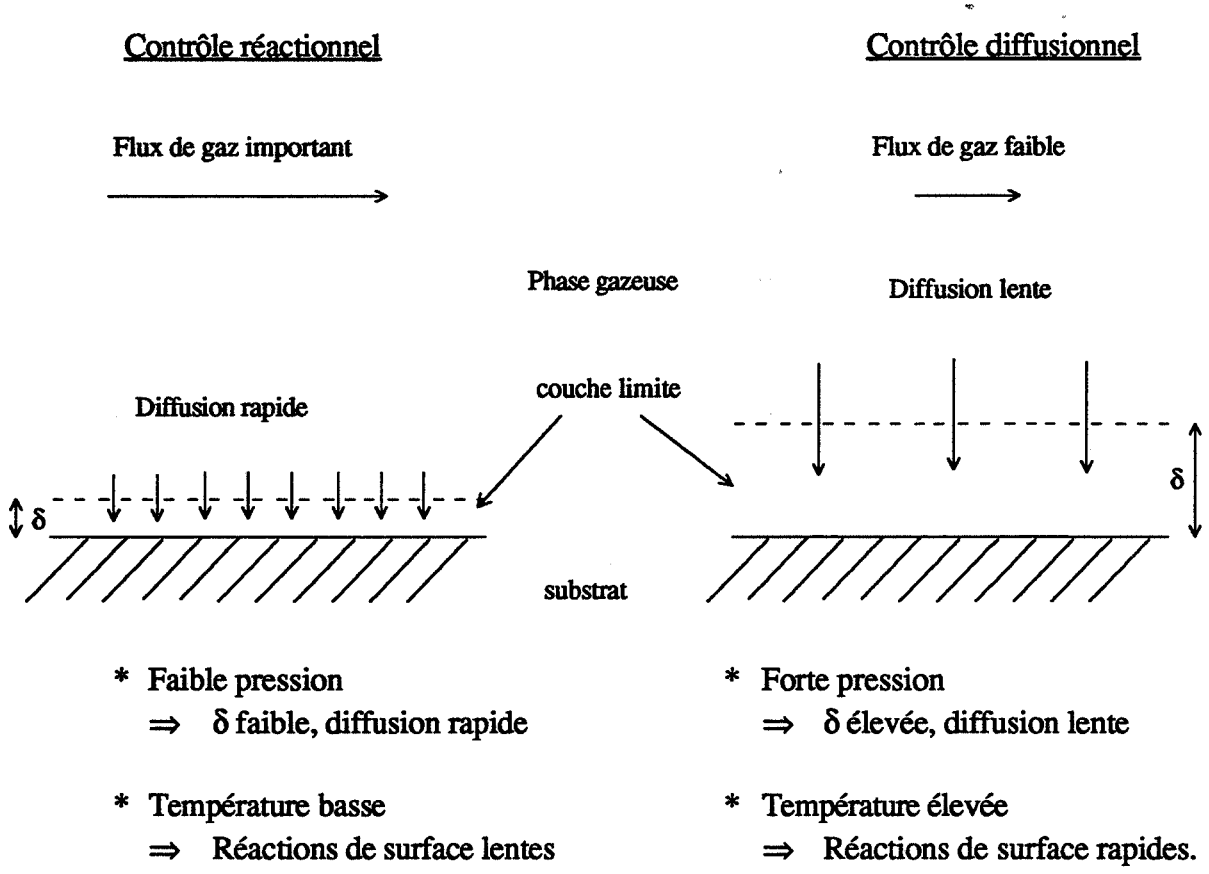


Figure II - 5 : Modèle de la couche de diffusion

II. Choix de la méthode utilisée

II.1. Etude bibliographique

Un grand nombre de publications font état de travaux sur l'élaboration de couches minces de SnO_2 par CVD [5 à 36]. La méthode la plus couramment employée consiste en l'oxydation de chlorure d'étain $SnCl_4$ ou $SnCl_2$ par décomposition thermique sous oxygène entre 200°C et 600°C, ou par hydrolyse à 300°C [9 à 24]. Des composés mixtes tels que $(CH_3)_2$-$SnCl_2$ ou (C_4H_9)-$SnCl_3$ ont également été utilisés par certains auteurs [5 à 8].

Les dépôts sont généralement effectués dans des réacteurs cylindriques horizontaux à parois chaudes balayés par un courant de gaz réactif. Le principal inconvénient de ce type de précurseur (les chlorures stanniques) provient du fait que l'on retrouve parfois du chlore dans les films de SnO_2, sans que l'on puisse vraiment contrôler ce "dopage" [37]. Le chlore Cl se comporte comme un donneur d'électrons et modifie la conduction électrique dans les films de SnO_2, que l'on ne maîtrise alors plus.

Les autres méthodes utilisées font appel à des composés organostanniques [25 à 36]. Les deux composés les plus utilisés sont le tétraméthylétain $(CH_3)_4$-Sn [31 à 36], et le dibutyldiacétate d'étain $(C_4H_9)_2$-Sn-$(OOCCH_3)_2$ [25 à 30]. La pyrolyse sous oxygène du tétraméthylétain se produit entre 400°C et 550°C pour donner de l'oxyde d'étain SnO_2 (travaux

de B.J. Baliga et al. [31] et de R.N. Ghoshtagore [14]).

En ce qui concerne le dibutyldiacétate d'étain, Kane et Schweizer ont, les premiers, étudié et décrit le dépôt par CVD de SnO_2 à partir de ce composé [25]. De nombreuses études ont par la suite été menées sur ce sujet. On peut en particulier citer les travaux récents effectués par B. Gautheron sur des couches minces de SnO_2 déposées par un procédé pyrosol [39].

II.2. Expérience antérieure en CVD

Cette étude de dépôt chimique en phase vapeur de dioxyde d'étain fait suite à des travaux effectués au laboratoire dans le cadre de le thèse de P. Breuil [38]. En effet, comme nous l'avons déjà précisé, l'activité principale du laboratoire concerne l'étude des interactions gaz-solide sur des matériaux semiconducteurs (essentiellement SnO_2), responsables de variations de conductivité dûes à l'adsorption en surface de molécules gazeuses.

Après avoir longtemps étudié le dioxyde d'étain sous forme de poudre frittée, le laboratoire a décidé de s'intéresser il y a 8 ans environ au dioxyde d'étain sous forme de couches minces. Un procédé d'élaboration chimique plutôt que physique avait alors été choisi, afin de mieux contrôler et modifier les propriétés structurales (cristallisation, stoechiométrie, impuretés) et texturales (taille des grains, densité, épaisseur) du dépôt.

La méthode choisie, du fait de sa mise en oeuvre très simple, consistait en l'oxydation à pression atmosphérique de dibutyldiacétate d'étain par de l'oxygène. Le schéma de l'appareillage utilisé alors est représenté à la figure II-6.

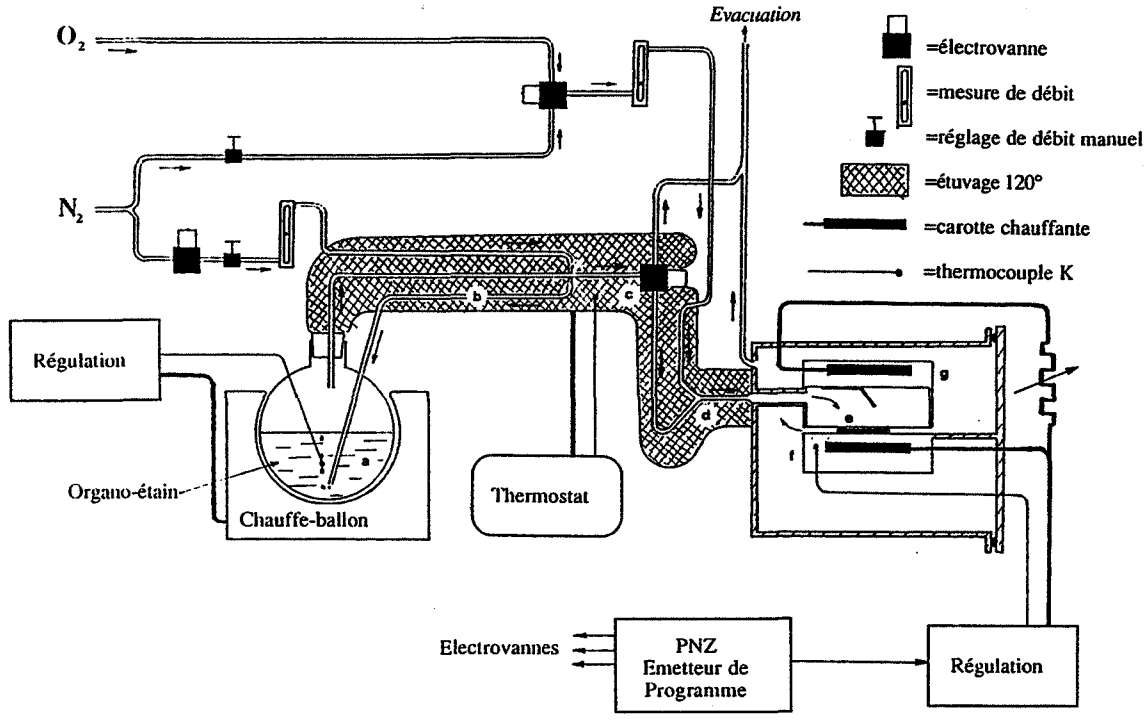


Figure II - 6 : Première installation de CVD (d'après [38])

Les dépôts obtenus présentaient des propriétés électriques intéressantes vis-à-vis de la détection d'espèces gazeuses. Cependant, vu la "rusticité" de l'appareillage utilisé, de gros problèmes de reproductibilité se sont posés, tant au point de vue de la morphologie des couches (inhomogénéités en épaisseur), que de celui de leurs performances électriques : en particulier des évolutions des courbes de conductance en fonction de la température G = f (T) non contrôlées avec les paramètres de dépôt température et épaisseur.

Il a alors été décidé, fort de cette première expérience prometteuse, de poursuivre dans ce procédé CVD en repensant totalement l'installation de dépôt avec comme objectifs :

- effectuer des dépôts à basse pression et non plus à pression atmosphérique
- mieux contrôler la concentration des réactifs (génération et débits).

II.3. Mise en oeuvre d'une nouvelle méthode CVD

II.3.1. Le précurseur organométallique [39]

Le précurseur d'étain que nous avons choisi d'utiliser pour les dépôts de SnO_2 est un composé organométallique : le dibutyldiacétate d'étain (DBTD), de formule brute $C_{12}H_{24}O_4Sn$ et de formule semi-développée $(CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2\text{-}Sn\text{-}(OOCCH_3)_2$. C'est un composé liquide à température ambiante, stable à l'air, incolore et visqueux (densité à 20°C = 1,32). Il est utilisé en raison de ses propriétés physiques : il possède une tension de vapeur à 100°C d'environ 1 mbar [25], ce qui le rend facilement transportable en phase vapeur par l'intermédiaire d'un gaz vecteur inerte. Par ailleurs, c'est l'un des rares composés organostanniques que l'on trouve facilement dans le commerce, donc à un prix raisonnable, par rapport au coût d'une synthèse à façon comme c'est le cas pour beaucoup de composés organométalliques.

Cependant, il faut le manipuler avec précaution, car c'est un produit corrosif et hautement toxique. Il peut être mortel par inhalation à forte dose. C'est un produit vésicant (brûlures de la peau), et qui a des effets chroniques sur le système nerveux, le sang, les yeux, le foie.

Réactivité :

- Hydrolyse : Le DBTD s'hydrolyse très facilement, par simple action de l'humidité de l'air à température ambiante au bout de quelques jours. Il se forme un produit blanc solide, à la suite de l'attaque des radicaux acétates ($CH_3\text{-}COO$) par H_2O, ce qui conduit au dibutyldihydroxyde d'étain $<(Bu)_2\text{-}Sn\text{-}(OH)_2>$ instable, qui polymérise sous la forme :

$$\left(\begin{array}{c} Bu \\ | \\ -\ Sn\ -\ O\ - \\ | \\ Bu \end{array} \right)_n$$

Le réseau (- Sn - O -) est très solide et ce polymère est insoluble dans l'eau.

- Décomposition thermique : Celle-ci est peu connue, cependant, du DBTD scellé sous vide dans une ampoule et chauffé à 400°C donne du SnO. 70 % des radicaux butyls se transforment en butane, et 18,6 % en butène. On retrouve ainsi du CO_2 dans le tube et un résidu solide brun contenant de l'étain, du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène.

Par ailleurs, nous avons essayé de faire des analyses par spectrométrie de masse de la phase gazeuse dans le réacteur, dans le but de suivre in situ la décomposition du DBTD lors d'un dépôt. Cependant, les difficultés expérimentales rencontrées (trop faible concentration du DBTD, problèmes d'étuvage pour éviter la recondensation de l'organométallique) ne nous ont pas permis de mener à bien cette étude.

II.3.2. Utilisation de la basse pression

Comme nous venons de le voir, l'un des principaux inconvénients de la première installation de CVD développée au laboratoire [38] provenait de la mauvaise reproductibilité des dépôts. Celle-ci semblait être dûe aux phénomènes de transfert de masse en phase gazeuse qui n'étaient absolument pas contrôlés. En effet, les inhomogénéités en épaisseur des dépôts ainsi obtenus mettaient en évidence les problèmes de circulation des flux de gaz réactifs au niveau du substrat, et l'apparition de phénomènes de turbulence dans la phase gazeuse.

La géométrie du réacteur avait été à l'époque l'objet d'une attention particulière, cependant, à cause du fort gradient thermique au voisinage de la surface de dépôt, et des évacuations de gaz probablement insuffisantes, il n'avait pas été possible de s'affranchir de ces problèmes de turbulences en phase gazeuse (figure II-7).

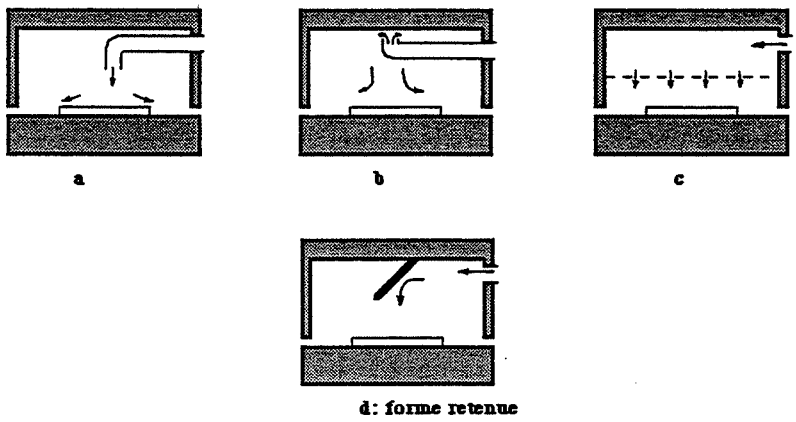


Figure II - 7 : Différentes géométries de réacteurs (d'après [38])

La solution à ce problème réside dans l'utilisation d'une circulation dynamique des gaz en basse pression. Dans ce cas (voir § I.), on se trouve dans des conditions de flux laminaires, et si la température de dépôt est suffisamment élevée, la pression suffisamment basse, et le débit de gaz important, la réaction se produit dans un régime de croissance réactionnel. L'homogénéité du dépôt est alors très bonne, et ceci d'autant plus que l'on aura optimisé la taille et la forme du réacteur.

II.3.3. Le réacteur CVD

Le choix du type de réacteur est très important, car il conditionne la réaction et peut modifier la nature du dépôt. Par rapport à la première installation CVD, nous avons choisi d'augmenter la taille du réacteur afin d'améliorer l'homogénéité de la phase gazeuse, et de s'affranchir de certains effets de bord.

Il s'agit d'un réacteur de type paroi froide, cylindrique et vertical, avec une arrivée de gaz en haut, un support chauffant au milieu, et une évacuation des gaz par le bas. Cette géométrie axisymétrique, associée à une régulation de la pression totale dans le réacteur, est supposée assurer des conditions hydrodynamiques favorables à l'obtention d'un dépôt homogène (Régime d'écoulement laminaire des gaz du fait de la basse pression et des vitesses de pompage élevées, voir figure II-8).

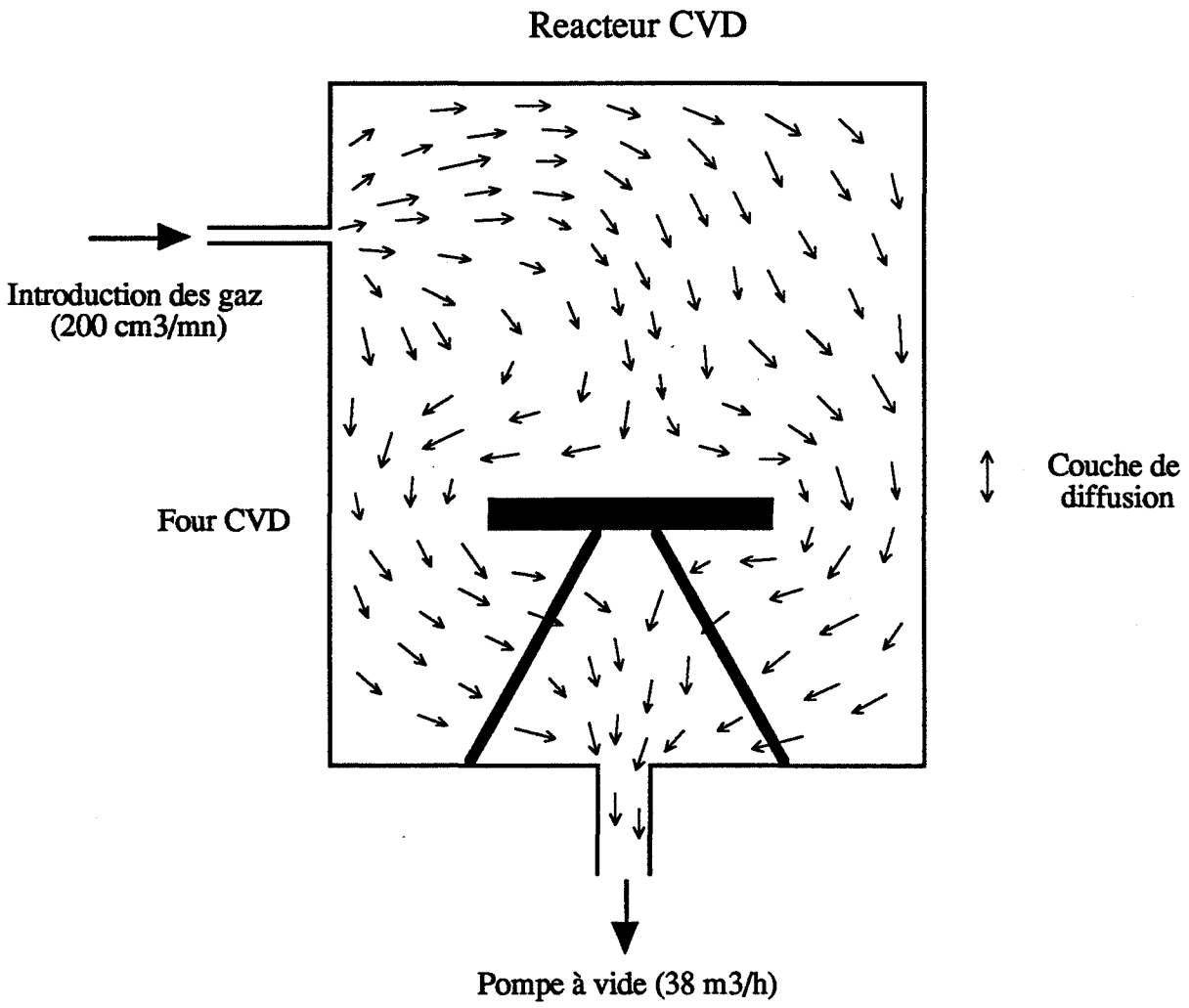


Figure II - 8 : Ecoulement laminaire des gaz dans le réacteur CVD

III. Description du montage expérimental

Une partie importante de la thèse a été consacrée à la conception et à la réalisation de l'installation de CVD, qui est représentée à la figure II-9.

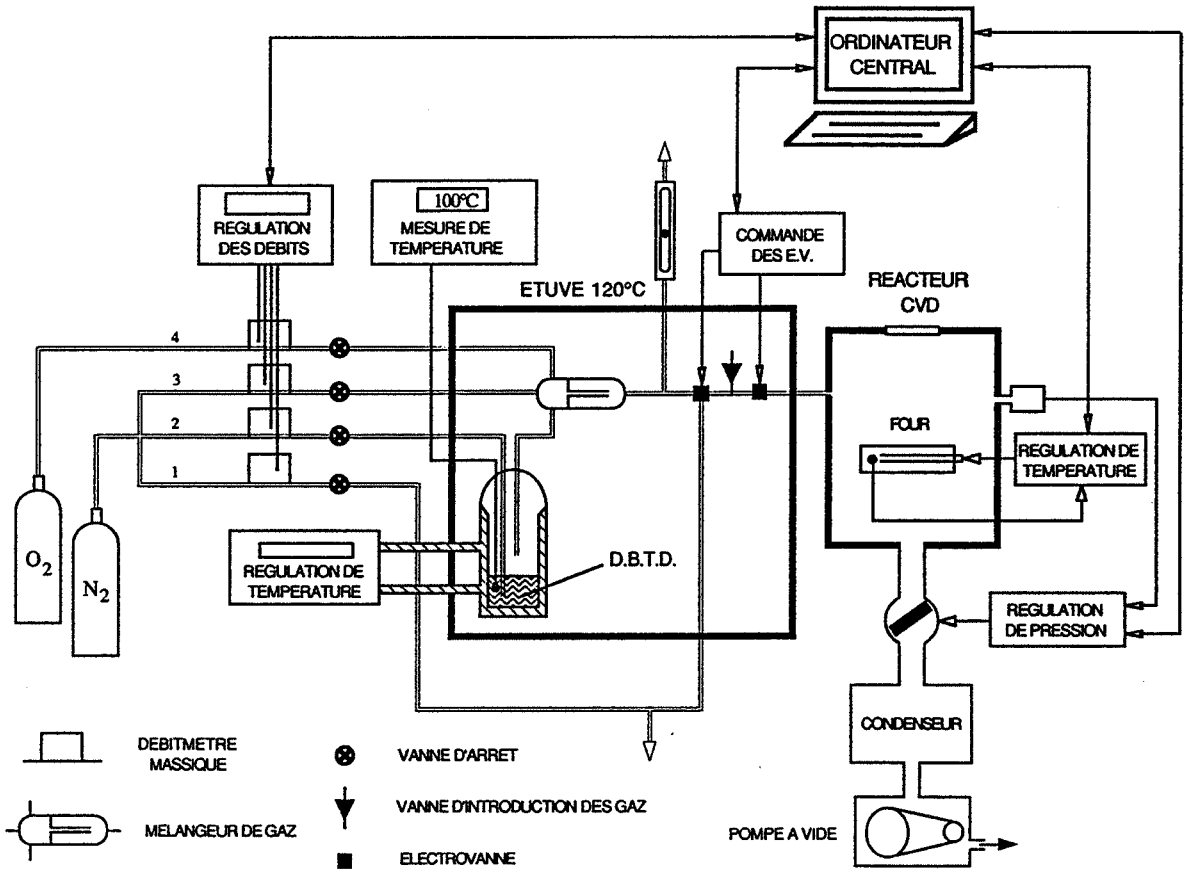


Figure II - 9 : Schéma d'ensemble de l'appareillage

Celle-ci est principalement composée d'un dispositif de génération des réactifs en phase vapeur, d'un réacteur équipé d'un système de chauffage, et d'un système de régulation de la pression et d'évacuation des gaz.

III.1. Génération des réactifs en phase vapeur

La réaction d'oxydation du dibutyldiacétate d'étain n'a pas été étudiée de manière académique (étude thermodynamique, puis cinétique, cf. § I.2.) à cause du manque de données bibliographiques sur le sujet, et du manque d'intérêt que présente une telle approche théorique, puisque l'étude pratique avait déjà été réalisée et la faisabilité du procédé démontrée [25]. Cependant, nous savons que la réaction peut s'écrire de la manière simplifiée suivante :

$(C_4H_9)_2$-Sn-$(OOCCH_3)_2$ (g) + O_2 (g) $\xrightarrow[300°C\text{-}600°C]{}$ SnO_2 (s) + produits de décomposition du DBTD

Nous ne nous sommes intéressés qu'aux espèces chimiques intervenant directement dans la réaction de formation de SnO_2 solide, sachant qu'à la suite de la décomposition du DBTD sous atmosphère oxydante à haute température, il doit se former des résidus de butanol et d'acide butanoïque, ainsi que d'acide acétique lors de la rupture de la liaison Sn-O.

Afin de s'affranchir des problèmes de stoechiométrie et de rendement de la réaction, nous nous sommes placés dans des conditions où l'oxygène est en excès par rapport au DBTD, de manière à ce que la réaction soit totale vis-à-vis du précurseur stannique.

Le dibutyldiacétate d'étain liquide est placé dans un ballon à double enveloppe en pyrex, thermostaté à une température de 100°C. A cette température, il possède une tension de vapeur d'environ 1 mbar. Il est entrainé en phase vapeur par un courant d'azote (N_2 qualité C) qui vient barboter dans le DBTD liquide. Cette circulation de gaz est effectuée à pression atmosphérique, si bien que, dans des conditions d'équilibre thermodynamique entre la phase liquide et la phase vapeur, la concentration du DBTD dans la phase gazeuse est fixée par sa pression de vapeur saturante à la température du bain liquide considéré. A 100°C, la concentration molaire du DBTD dans l'azote est donc d'environ 0,1 %.

Le DBTD est ensuite mis en contact avec de l'oxygène (O_2 qualité C) par l'intermédiaire d'un mélangeur, afin de constituer le mélange réactionnel. Le mélangeur de gaz a été conçu de manière à assurer la meilleure homogénéisation possible. Il s'agit d'une pièce en pyrex constituée de deux chambres indépendantes reliées entre elles par un tube. Dans la première chambre, les deux flux de gaz arrivent l'un en face de l'autre, ce qui crée des turbulences et un mélange efficace, puis pénétrent dans la deuxième chambre avant d'être dirigés vers le réacteur. Une troisième voie d'azote permet soit de diluer le mélange, soit de purger l'ensemble du circuit gazeux (figure II-10).

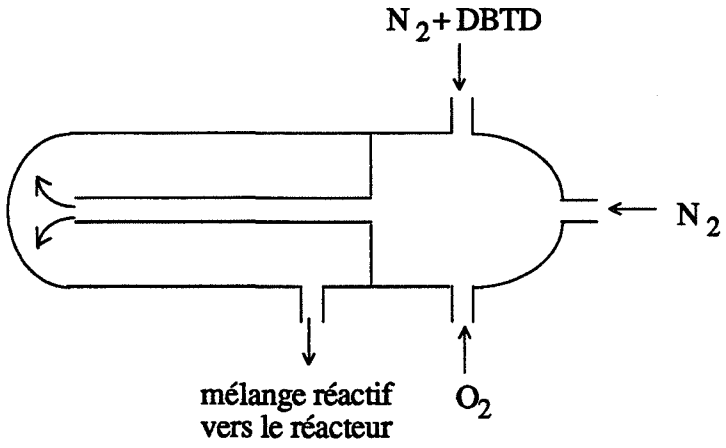


Figure II - 10 : Le mélangeur de gaz

Afin d'éviter les problèmes de recondensation du DBTD, il est nécessaire d'étuver toutes les parties en contact avec le mélange gazeux. Nous avons choisi de placer le système de génération des gaz dans une étuve à une température de 120°C. Cela pose d'ailleurs des problèmes quant à l'utilisation des matériaux en contact avec le DBTD à une telle température.

En effet, c'est un produit très corrosif qui attaque les joints en néoprène, occasionnant par là même de nombreuses fuites. Nous avons donc dû utiliser du viton ou du Kalrez en ce qui concerne les joints d'étanchéité, des tuyaux en acier inox de diamètre 1/4" pour les circulations de gaz, et du pyrex pour le ballon de DBTD et le mélangeur de gaz.

Les débits de gaz sont régulés par des débitmètres massiques, par l'intermédiaire d'un coffret de commande, relié à un ordinateur par une interface série de type RS 232. Un contrôle en aval des débits de gaz est effectué par un rotamètre à bille, ce qui permet de s'assurer qu'il n'y a pas de fuite dans le circuit de gaz. Toute cette circulation de gaz a lieu à pression atmosphérique et, en l'absence de dépôt, les gaz sont dirigés vers une colonne de condensation réfrigérée par eau, avant d'être envoyés en évacuation. On recueille ainsi sous forme liquide le DBTD gazeux qui n'a pas réagi.

L'introduction des gaz dans le réacteur se fait par l'intermédiaire de deux électrovannes. La première est une électrovanne 3 voies qui permet de passer alternativement du mélange réactionnel (N_2 + DBTD + O_2) à une purge d'azote. La deuxième est une électrovanne 2 voies située juste en amont du réacteur, et qui permet l'introduction des gaz dans celui-ci. Entre ces deux électrovannes, se trouve une vanne de réglage fin, de très faible conductance, qui permet d'obtenir une grande perte de charge, et donc d'introduire les gaz sous faible pression totale.

Tous les gaz situés en amont de cette vanne se trouvent à la pression atmosphérique alors que ceux en aval sont à la pression du réacteur (0,1 à 10 mbar). La détente qui se produit au niveau de cette vanne provoque une forte diminution de la température du gaz, et donc une condensation du DBTD ce qui a pour effet de boucher rapidement celle-ci. Il nous a donc fallu étuver la vanne à une température de 200°C, afin de remédier à ce problème. Ceci a été possible en fabriquant une pièce en duralumin en deux parties qui "encapsule" la vanne, le chauffage étant assuré par deux résistances électriques situées dans le corps de la pièce. En raison des contraintes expérimentales (température de travail élevée, atmosphère corrosive), nous avons dû utiliser des joints en Kalrez.

III.2. Le réacteur CVD

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, le réacteur est constitué d'une enceinte cylindrique verticale en acier inox, de diamètre intérieur 216 mm, et de hauteur 224 mm (volume = 8,2 l). La face supérieure du réacteur est pourvue d'un hublot circulaire (Ø 100 mm) qui permet de surveiller le dépôt en cours, et notamment de contrôler l'épaisseur (et donc les vitesses de dépôt) en appréciant la couleur des couches minces de SnO_2 se déposant sur un substrat en silicium (cf. chapitre III, § 2).

Deux ouvertures symétriques de diamètre normalisé 16 mm situées à 4,2 cm du haut sont utilisées pour l'introduction des gaz d'une part, et pour la mesure de la pression d'autre part. Dans la face inférieure du réacteur, une ouverture circulaire et centrée de taille suffisante (Ø 45 mm) est reliée au système de pompage. Quatre ouvertures situées au fond du réacteur sont utilisées pour l'alimentation électrique du four et pour la mesure de température.

La surface externe du réacteur est parcourue par un tuyau en cuivre dans lequel circule un fluide, afin de mieux contrôler la température dans la phase gazeuse à l'intérieur du réacteur. Il est en effet possible de refroidir le réacteur avec une circulation d'eau froide, ou au contraire de minimiser les gradients de température en étuvant le réacteur, ce qui aurait pour effet de transformer ce réacteur à parois froides en réacteur à parois chaudes.

Cependant, vu la très forte puissance dissipée dans le réacteur par le four sous forme de radiation ou de convection, même en basse pression, les parois du réacteur sont très chaudes (température de l'ordre de 100°C quand le four se trouve à 400-500°C), ce qui signifie que le gradient thermique au voisinage du four est certainement moins important que pour un four chauffé par induction. Dans notre cas, le tuyau de circulation sur le réacteur n'est utilisé avec de l'eau froide qu'en fin de dépôt afin de stopper brutalement la réaction par condensation sur les parois refroidies des molécules de DBTD restant dans l'enceinte, et afin d'accélérer le refroidissement de l'ensemble du réacteur qui présente une grande inertie thermique.

III.3. Le four CVD

C'est un des éléments essentiels de l'appareillage, et sa conception et sa réalisation ont été l'objet de constantes améliorations sur différentes versions de four. En effet, la réaction en CVD est activée thermiquement, et la température a une grande influence sur la vitesse et le mode de croissance, ainsi que sur la texture du dépôt.

Le four est constitué d'un bloc de laiton carré de 8 cm de côté, de 16 mm d'épaisseur, et se situe à peu près au centre du réacteur. Il est supporté par un axe vertical en alumine qui l'isole thermiquement de l'intérieur du réacteur qui est en inox.

Le chauffage du four est effectué par quatre résistances cylindriques montées en parallèle, d'une résistance équivalente de 35 Ω, et situées à l'intérieur du bloc de laiton. Un thermocouple est placé juste sous la surface du four, et la régulation de température est assurée par un régulateur-programmateur Microcor IIIA (Coreci), interfacé à un ordinateur de type PC (RS 232).

La taille de ce four est suffisamment grande pour offrir une surface de dépôt importante (6 x 6 cm) avec une température homogène, en s'affranchissant également des effets de bord. Cependant, cela peut aussi présenter quelques inconvénients. En effet, la puissance nécessaire pour chauffer le four à une température moyenne d'utilisation (450°C) est importante (environ 100 W), ce qui fait que la température à l'intérieur du réacteur devient élevée, même à basse pression où on aurait pu penser ne pas avoir de conduction thermique. En fait, il semble que le rayonnement soit suffisamment important pour provoquer une augmentation de température dans l'ensemble du réacteur.

Cela pose des problèmes d'ordre technologique pour le choix des matériaux à utiliser dans une atmosphère fortement corrosive et à une température élevée au voisinage du four. Un des points sensibles du système de chauffage concerne l'isolation électrique des résistances, notamment au niveau des connexions entre les fils d'alimentation et le corps de la résistance très

près du four. Au voisinage immédiat de celui-ci, à cause de la température élevée et si l'on ne prend pas de précaution particulière, il se produit un dépôt conducteur de SnO_2 qui court-circuite l'alimentation du four.

Une fois tous ces problèmes expérimentaux résolus, notamment en isolant les connexions électriques et les fils de thermocouple avec un blindage approprié, la régulation de la température se fait parfaitement (au degré près, sans fluctuation en cours de dépôt), ce qui va nous permettre, comme nous le verrons plus loin, de bien étudier l'influence de ce paramètre, et de pouvoir effectuer des dépôts de manière reproductible.

III.4. Le système de régulation de pression

Il existe plusieurs manières de réguler une même pression dans une enceinte, selon les débits d'entrée de gaz et les vitesses de pompage que l'on utilise. A la limite, il est possible de travailler dans des conditions quasi-statiques si l'on introduit dans une enceinte isolée juste la quantité de gaz nécessaire pour atteindre la pression désirée, en compensant la diminution de pression lors de la réaction gaz-solide par une introduction contrôlée de gaz dans le réacteur.

Nous avons choisi de travailler dans des conditions dynamiques, avec un débit d'entrée de gaz en amont constant (microfuite d'introduction contrôlée, en général, 200 cm^3/mn), une vitesse de pompage constante et importante vu le volume du réacteur (38 m^3/h), et une vanne de conductance variable entre le réacteur et la pompe à vide. Il s'agit d'une vanne de type "papillon" constituée d'un disque à l'intérieur d'un anneau qui pivote autour d'un axe entre une position fermée (conductance de 0,4 l/s) et une position ouverte (conductance de 80 l/s).

La vanne papillon n'est pas parfaitement adaptée à notre appareillage, puisque sa conductance varie entre 24 et 4800 l/mn, pour une capacité de pompage de 600 l/mn. Cependant, nous n'avons pas trouvé de vanne de ce type de plus faible conductance, et il n'était pas non plus souhaitable de "surdimensionner" le groupe de pompage par rapport à la taille de l'installation. Néanmoins, cette configuration va nous permettre d'avoir accès à un domaine de pression correspondant aux conductances limites (c'est-à-dire 24 et 600 l/mn, en négligeant les fuites), et dont les valeurs extrêmes varient dans un rapport 600/24, soit un rapport 25.

Cette vanne (VAT) est reliée à un coffret de commande, lui-même connecté à un capteur de pression de type Pirani (Balzers TPR 017). En fonction des variations de pression mesurées par le capteur, dues par exemple à une fluctuation du débit d'entrée, ou à une production importante de produits de la réaction, la vanne ajuste sa conductance de manière à ce que la pression dans le réacteur reste constante.

Selon des caractéristiques propres à l'appareillage (volume du réacteur, conductance de l'ensemble entre l'arrivée des gaz et la pompe à vide, vitesse de pompage), on détermine expérimentalement des courbes débit-pression pour les positions ouverte et fermée de la vanne, et qui indiquent le domaine de pression accessible pour un débit d'entrée donné (figure II-11).

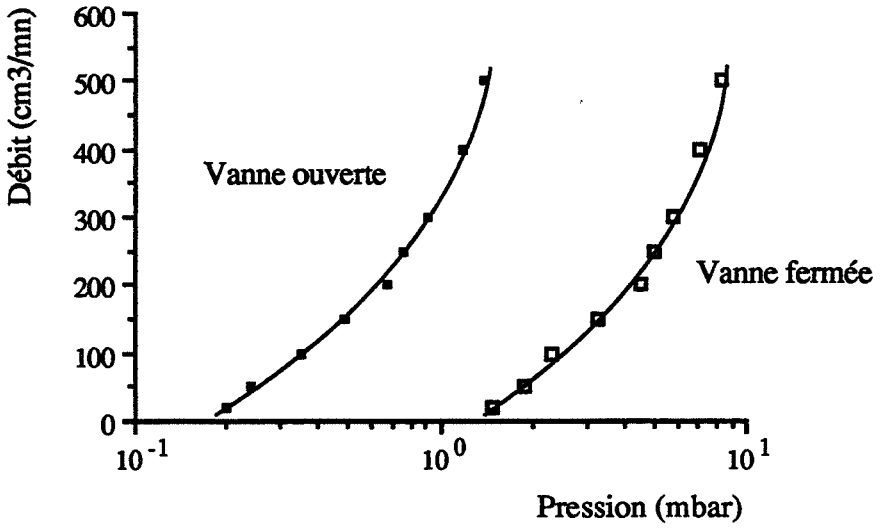


Figure II - 11 : Courbes débit-pression

Nous voyons sur la figure II-11 que le domaine de pression dans lequel il est possible de faire une régulation avec ce système varie à peu près de 0,1 à 10 mbar. Généralement, nous travaillons avec un débit d'entrée de 200 cm^3/mn et à une pression de 1 mbar. Dans ce type de régulation, la différence de pression entre le circuit de gaz en amont et le réacteur se fait brutalement à partir d'une vanne de conductance très faible.

Habituellement, lorsque l'on génère des gaz à partir d'une solution liquide, on vient pomper directement sur l'enceinte contenant le liquide, afin de l'entrainer plus facilement en phase vapeur. Dans ce cas, le débitmètre massique qui contrôle le débit de gaz vecteur se trouve en amont de la solution liquide. Celle-ci est à la même pression que le réacteur (si l'on néglige les pertes de conductance), et donc la concentration du précurseur en phase vapeur est plus forte.

Cependant, il nous a semblé qu'il serait plus facile d'effectuer un mélange homogène à pression atmosphérique, et surtout, qu'en travaillant de la sorte, on se placerait immédiatement dans les conditions d'un dépôt. En effet, lorsque l'on veut effectuer un dépôt, après avoir fait un vide préalable du réacteur (10^{-2} à 10^{-3} mbar), on introduit les gaz réactifs et la régulation de pression est quasi-instantanée (moins de 5 secondes).

III.5. L'évacuation des gaz

Le dibutyldiacétate d'étain étant un produit toxique, il est nécessaire de prendre certaines précautions afin de ne pas le rejeter dans la pièce ou dehors en cours ou en fin d'expérience.

Avant un dépôt, lorsque l'on établit la régulation de température et de pression (sous azote) dans le réacteur, le mélange de gaz réactif N_2 + DBTD + O_2 est entièrement envoyé en

évacuation. En sortant de l'étuve, celui-ci traverse une colonne de condensation réfrigérée par eau. Le bas de la colonne est bourré de laine de verre, ce qui augmente considérablement la surface d'échange entre les molécules de DBTD à l'état gazeux et la laine de verre. La présence de cette laine de verre est indispensable afin d'assurer une bonne mouillabilité, et permet de condenser la totalité du DBTD en phase gazeuse, que l'on recueille dans un petit ballon sous la colonne. Le débit total de gaz est ensuite mesuré à l'aide d'un rotamètre à bille, ce qui permet de vérifier qu'il n'y a pas de fuite dans le circuit, puis celui-ci est acheminé en dehors de la pièce et rejeté à l'air par l'intermédiaire d'un tuyau en inox 1/4".

En ce qui concerne les gaz provenant du réacteur, ceux-ci traversent un gros condenseur à eau (Balzers) avant d'arriver à la pompe, puis sont également refoulés en dehors de la pièce. Enfin, un système de ventilation relié à l'extérieur assure un renouvellement constant de l'air de la pièce.

IV. Influence des paramètres sur le dépôt

IV.1. Influence des débits de gaz

Le débit des gaz entrant dans le réacteur a une influence directe sur la pression totale (voir figure II-11), et donc indirectement sur la vitesse de dépôt (figure II-12). Compte tenu du montage expérimental et de ses caractéristiques (cf. § III.4.), le débit d'entrée du mélange gazeux est de 200 cm^3/mn pour un débit total de 300 cm^3/mn. Lorsque l'on effectue un dépôt, on envoie donc les 2/3 du débit total dans le réacteur, le reste partant en évacuation. Le mélange réactionnel est composé de DBTD en phase vapeur dilué dans l'azote, et d'oxygène pur.

La concentration du DBTD est fixée par la température du bain liquide, c'est-à-dire qu'à 100°C, pour une pression de vapeur du DBTD de 1 mbar, cette concentration est de 0,1 % dans l'azote. Si l'on veut mélanger les réactifs dans des conditions stoechiométriques, il faudra un très faible débit d'oxygène. On choisit volontairement de se placer en excès d'oxygène afin que la réaction soit totale par rapport au DBTD.

Nous avons étudié l'influence du rapport x = débit N_2 + DBTD / débit O_2, pour des valeurs variant de 1 à 30. En ce qui concerne les propriétés électriques qui nous intéressent, c'est-à-dire les variations de conductivité en présence d'un gaz, aucune différence majeure n'a été observée (l'oxygène étant toujours hyper-majoritaire par rapport à l'étain).

Par ailleurs, du point de vue des propriétés structurales du SnO_2, il ne semble pas que celles-ci soient modifiées, puisque l'oxygène en excès n'a pas d'influence sur la réaction. Seule la vitesse de dépôt est limitée par la quantité d'espèces minoritaires, c'est-à-dire le DBTD, et celle-ci augmente donc avec le débit N_2 + DBTD. Les proportions couramment utilisées sont les suivantes : débit N_2 + DBTD : 250 cm^3/mn et débit d'O_2 : 50 cm^3/mn.

IV.2. Influence de la pression

Comme nous l'avons vu précédemment, la pression totale dans le réacteur a une influence sur les phénomènes de transport de masse et de diffusion en phase vapeur. Il convient ici de faire la distinction entre la pression partielle des différents gaz, qui correspond à leur concentration, et la pression totale.

Dans notre cas, il faut considérer l'oxygène, dont la pression partielle est donnée par le rapport débit O_2 / débit total, multiplié par la pression totale, soit $p_{O_2} = 50 / 300 = 0{,}17$ mbar ($P_T = 1$ mbar), l'azote ($p_{N2} = 250 / 300 = 0{,}83$ mbar), et le DBTD dont la pression partielle dans le mélange est égale à sa concentration dans l'azote (0,1 %), multipliée par le rapport du débit d'azote sur le débit total. Celle-ci est très faible, et vaut à 100°C :

$p_{DBTD} = \frac{1}{1000}\frac{250}{300} = 0{,}00083$ mbar $\approx 10^{-3}$ mbar, ce qui explique les faibles vitesses de dépôt.

Cette pression partielle peut varier soit en modifiant la température du DBTD liquide, soit en faisant varier la proportion débit N_2 + DBTD / débit total. La pression de vapeur du DBTD étant assez faible, on peut augmenter la concentration du DBTD en phase vapeur en augmentant la température du précurseur liquide. Or, expérimentalement, la température maximale à laquelle on peut raisonnablement travailler est de 100°C. On voit que l'on est dans tous les cas limités par une valeur maximale de la pression partielle en DBTD de l'ordre de 10^{-3} mbar, lorsque la pression totale dans le réacteur est de 1 mbar.

Du fait des propriétés physiques du précurseur choisi (faible tension de vapeur), la concentration des réactifs, ou leur pression partielle, peut être considérée comme constante. Nous nous sommes donc intéressés uniquement à la pression totale dans le réacteur. Ainsi, nous avons déterminé expérimentalement l'influence de la pression totale sur la vitesse de dépôt (figure II-12).

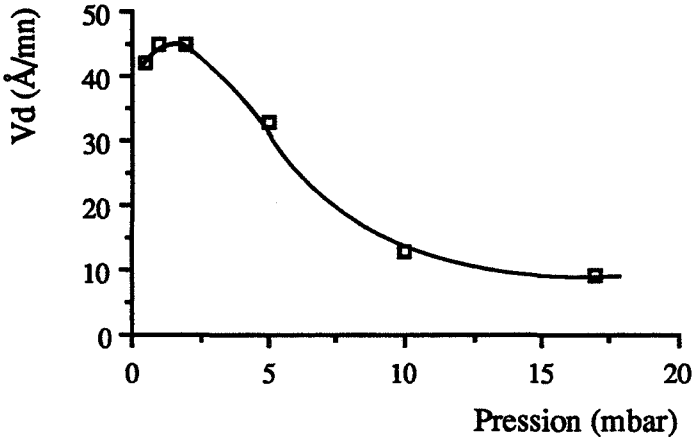


Figure II - 12: Influence de la pression totale sur la vitesse de dépôt ($T_d = 450$°C)

Le domaine de pression accessible expérimentalement avec notre appareillage peut paraitre restreint, cependant il a été possible, en modifiant celui-ci, d'effectuer quelques dépôts dans le domaine de pression 10 - 1000 mbar. Les couches déposées de la sorte à "haute pression" ne présentent pas de propriétés électriques particulières par rapport à celles déposées à plus basse pression. Par contre, l'appareillage n'étant pas adapté pour travailler dans de telles conditions, ces couches posent les mêmes problèmes de reproductibilité et d'homogénéité que ceux qui avaient été rencontrés lors d'une étude précédente [38].

Conformément à ce que prédit la théorie (figure II-2), une augmentation de la pression totale de 1 à 10 mbar correspond à une diminution de la vitesse de diffusion en phase gazeuse, et donc à une diminution de la vitesse de dépôt, puisque la concentration des réactifs minoritaires en phase gazeuse (le DBTD) reste constante. La transition entre le régime de croissance réactionnel (à basse pression) et le régime de croissance diffusionnel (P > 10 mbar) est clairement mis en évidence (vitesses de dépôt très différentes). Sachant que le dépôt est plus homogène en régime réactionnel, nous choisissons de travailler à la pression où la vitesse de dépôt est maximale, c'est-à-dire à 1 mbar.

En ce qui concerne la morphologie d'un dépôt en phase vapeur, on admet généralement que celle-ci dépend de la température, et d'un terme appelé sursaturation, et qui représente la différence entre la pression partielle du gaz réactant adjacent à la surface du substrat, et sa valeur en équilibre avec le substrat (P_s - P_e).

De faibles sursaturations favorisent le développement unidirectionnel des dépôts, tandis que de très grandes sursaturations conduisent à la formation de dépôts amorphes, car les atomes déposés n'ont pas le temps de constituer un arrangement cristallin. L'effet de la température et de la sursaturation est souvent présenté dans le cas de dépôts physiques où il y a condensation d'une phase vapeur en une phase solide [40], et on peut par analogie l'étendre aux dépôts chimiques où la pression a à peu près la même influence que la sursaturation. On a alors le schéma classique (figure II-13) :

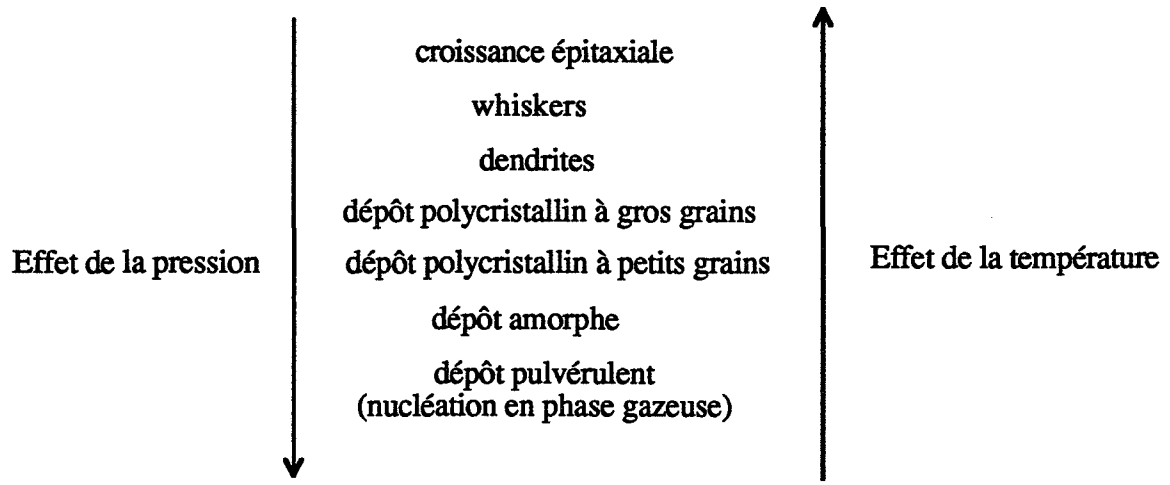


Figure II - 13 : Influence de la température et la pression sur la structure d'un dépôt CVD

Nous verrons dans le chapitre suivant que nous avons effectivement mis en évidence des différences de structure sur les couches minces CVD lorsque l'on fait varier la pression ou la température de dépôt.

IV.3. Influence de la température

C'est le paramètre le plus important dans un dépôt par CVD et un contrôle précis de la température au cours du procédé est nécessaire. Celle-ci a tout d'abord une influence sur la vitesse de dépôt (figure II-14).

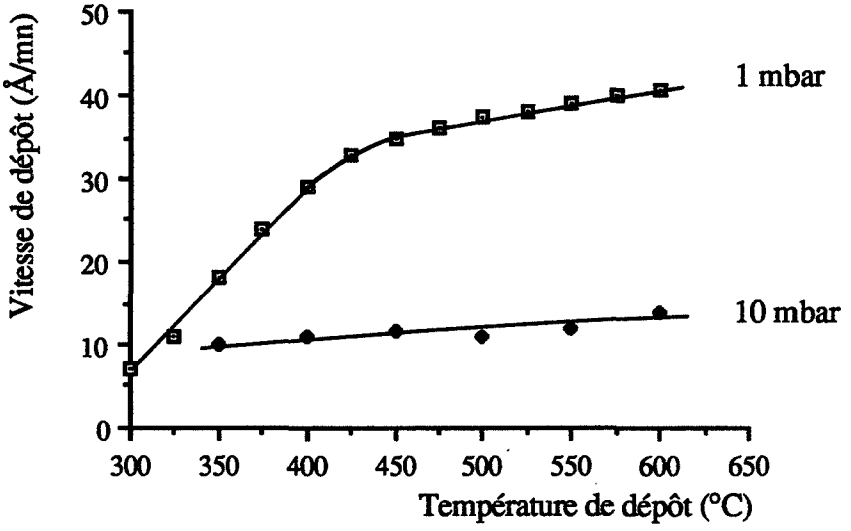


Figure II - 14 : Influence de la température sur la vitesse de dépôt

Lorsque l'on se trouve dans un régime réactionnel (à 1 mbar), la vitesse de dépôt augmente rapidement avec la température jusque vers 450°C environ, puis se stabilise vers une valeur limite de 40 Å/mn pour des températures plus élevées. Si l'on trace les caractéristiques Ln V_d = f (1/T), on trouve une énergie d'activation apparente de la réaction de 0,52 eV dans le domaine réactionnel, et de 0,05 eV dans le domaine de croissance diffusionnel. On vérifie d'ailleurs bien qu'à pression plus élevée (10 mbar), on se trouve dans un régime diffusionnel, et la température n'a que peu d'influence sur la vitesse de dépôt (figure II-15).

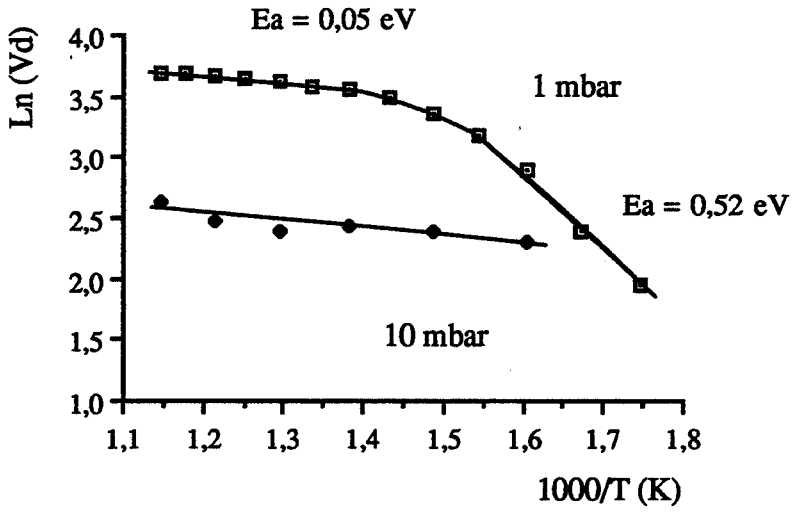


Figure II - 15 : Influence de la température et de la pression sur la vitesse de dépôt

La température, qui fournit l'énergie d'activation de la réaction, a aussi une influence sur la morphologie des dépôts par CVD, comme nous venons de le voir (figure II-13). Expérimentalement, nous avons mis en évidence des différences de structure importantes sur des couches de SnO_2 déposées à différentes températures, grâce à divers moyens d'analyse (diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et en transmission, spectroscopie ESCA, ...). Ces résultats seront discutés plus en détail dans le chapitre suivant.

La structure d'un dépôt en couche mince est dépendante de la température de dépôt, et il existe différents modèles selon le type d'élaboration. Ainsi, le modèle le plus connu auquel on fait souvent référence est le modèle de Movchan et Demchishin [41] concernant l'élaboration de films minces par évaporation sous vide. Un modèle similaire concernant les dépôts par pulvérisation cathodique a été proposé par Thornton [42].

En ce qui concerne les dépôts par CVD, Pierson [1] présente un modèle structural équivalent des deux précédents dans lequel il distingue trois structures principales selon la température de dépôt (Figure II-16).

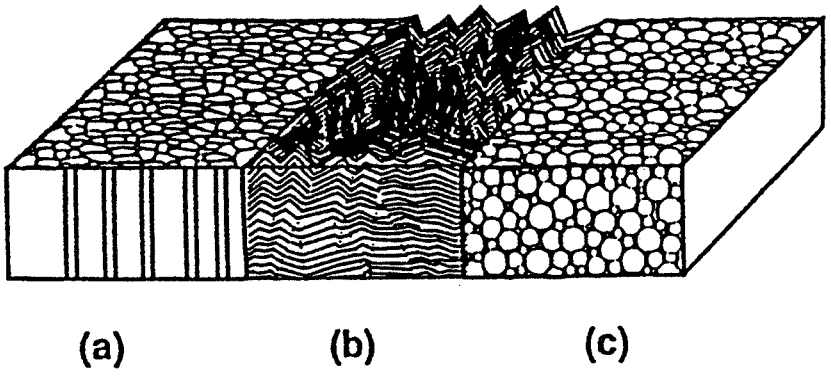


Figure II - 16 : Effet de la température sur la texture d'un dépôt par CVD [d'après 1]

La structure de type A est constituée de grains de forme colonnaire, dont le sommet est recouvert d'une sorte de dôme applati. Lorsque la température de dépôt augmente, on trouve une structure (B) en feuillets avec des grains plus facettés. Enfin, la structure haute température est constituée de petits grains de forme sphérique.

Cependant, ce modèle ne correspond pas à ce que nous avons observé expérimentalement au MEB (voir chapitre III), et si l'on reprend ce dernier modèle en essayant de l'adapter à notre cas, on peut proposer une représentation structurale de nos couches en fonction de la température de dépôt (figure II-17).

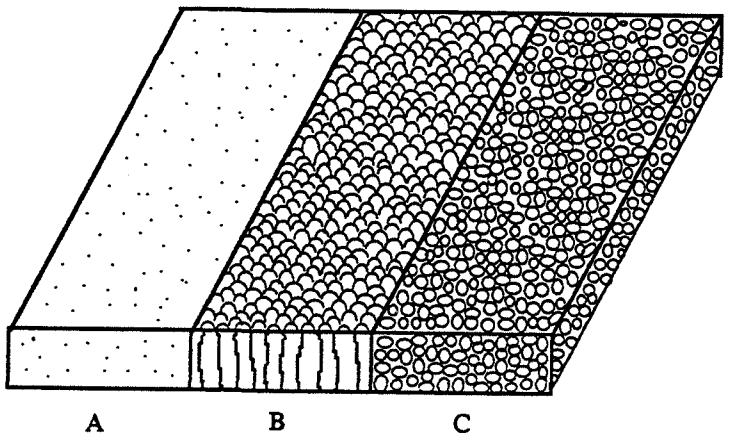


Figure II - 17 : " Modèlisation " structurale de nos dépôts CVD en fonction de la température de dépôt

La structure de type A est constituée de larges colonnes peu marquées, visibles en coupe, et d'une surface régulière et lisse. C'est une structure quasi-amorphe, car à basse température, les adatomes (atomes adsorbés) ont une faible mobilité de surface, ce qui explique la croissance régulière perpendiculairement à la surface du substrat.

Lorsque la température de dépôt augmente (structure B), la mobilité plus grande des adatomes va leur permettre de se regrouper, et l'on a alors une structure caractéristique de type colonnaire. Les colonnes sont bien formées, assez fines et droites, et la surface est légèrement granuleuse.

A température plus élevée, les atomes ou les molécules, après réaction, s'agglomèrent entre eux pour former de petits domaines cohérents, et le dépôt (structure C) est alors formé d'un amas de petits grains plus ou moins sphériques. On obtient ainsi un dépôt polycristallin constitué de grains orientés de manière aléatoire, ou, si la température est suffisamment élevée et si la nature du substrat le permet, un dépôt épitaxié avec des orientations cristallines privilégiées.

La structure cristalline dépend également de la nature du matériau déposé. Les matériaux ayant un point de fusion élevée (cas du SnO_2, $T_f = 1630$ °C) présentent souvent une microstructure de type colonnaire, alors que ceux à bas point de fusion, ce qui permet une

meilleure auto-diffusion de surface et une relaxation structurelle importante, ont plutôt une microstructure de type nodulaire (empilement d'amas de grains monocristallins plus ou moins sphériques, [43]).

Dans le cas de nos couches minces, on peut estimer que la structure des dépôts que nous avons observés se situe entre les types A et B de la figure II-17 (voir chapitre III).

IV.4. Influence du substrat

La nature du substrat peut avoir un effet important sur la structure de la couche déposée par CVD. En effet, lors des premiers instants du dépôt, des interactions se produisent entre la surface du substrat et les atomes ou les molécules qui s'y adsorbent, modifiant la surface d'adsorption et conditionnant ainsi la suite du dépôt. Il faut donc tenir compte de la nature du substrat, notamment de ses caractéristiques physiques (état de cristallisation, coefficient d'expansion thermique, densité, ...), mais également de son état de surface (impuretés, rugosité).

D'une manière générale, l'adhérence des dépôts obtenus par CVD est très bonne, du fait que la réaction se produit en phase hétérogène, c'est-à-dire à la surface du substrat. C'est d'ailleurs toujours ce que nous avons observé pour les dépôts CVD de SnO_2 quelle que soit la nature du substrat et quelles que soient les conditions expérimentales, pour des dépôts "minces" ($e < 1\ \mu m$). Le test d'adhérence classique (test du ruban adhésif) montre bien le bon accrochage d'un dépôt de SnO_2 par CVD, alors qu'une couche mince de SnO_2 obtenue par un dépôt physique possède souvent une mauvaise adhérence. Par exemple, des couches minces de SnO_2 obtenues par évaporation réactive d'étain se décollent ou s'arrachent assez facilement, en particulier pour des dépôts sous pression totale élevée [38].

Cependant, dans le cas de nos couches minces CVD, il a parfois été observé que pour des dépôts très longs (24 h), la couche de SnO_2 se craquelle spontanément et se décolle du substrat, au moment de l'arrêt du dépôt. Cela peut être dû soit aux tensions internes qui existent à l'interface couche-substrat à cause des différences de coefficient d'expansion thermique entre la couche et le substrat, et qui provoquent le décollement de la couche lors d'un refroidissement trop rapide, soit à la remise à la pression atmosphérique du réacteur qui est effectuée trop rapidement alors que le substrat est encore chaud.

Les différents substrats que nous utilisons couramment pour effectuer les caractérisations structurales ou électriques des couches de SnO_2 sont essentiellement le silicium (pour les observations aux rayons X, au microscope électronique, en spectroscopies ESCA et Auger), l'alumine pour les mesures électriques, et le verre pour les mesures d'épaisseur et de densité.

La nature du substrat ne semble pas avoir une influence particulière sur la vitesse de dépôt, car nous avons vérifié que les épaisseurs des couches de SnO_2 déposés sur verre et silicium au cours d'un même dépôt sont sensiblement identiques, et ce quels que soient les paramètres de dépôt.

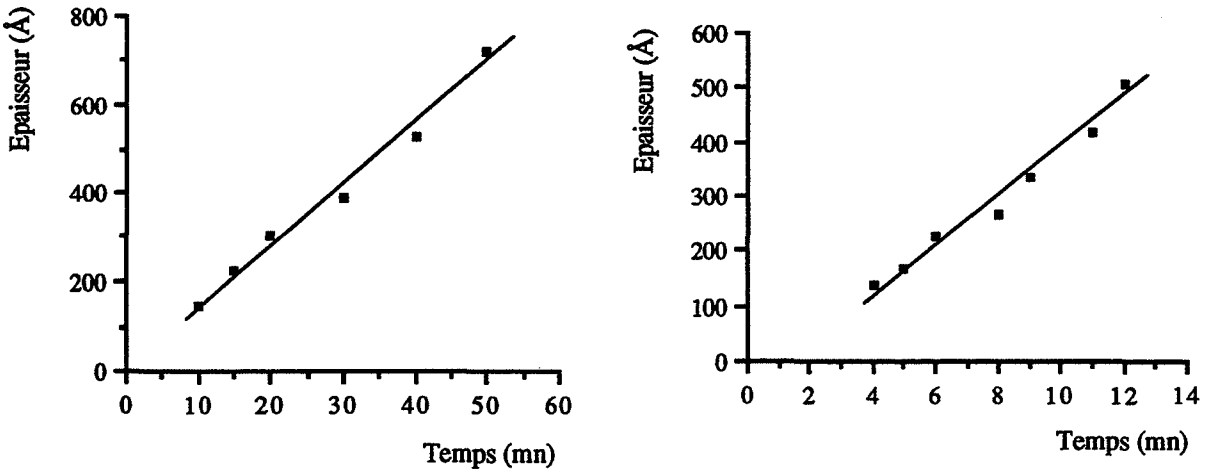
Il est possible d'utiliser les propriétés du substrat pour conditionner l'orientation cristalline du dépôt. En effet, si l'on choisit un substrat monocristallin avec des paramètres de maille voisins de ceux du matériau que l'on dépose, celui-ci va se déposer sur le substrat de manière à "prolonger" l'ordre d'empilement des atomes, formant un dépôt épitaxié selon certaines orientations cristallines privilégiées. Dans notre cas, il n'y a pas de phénomène d'épitaxie, (du moins pour les dépôts "standards", c'est-à-dire ayant une épaisseur inférieure à un micron), car nous avons vérifié en diffraction des rayons X que l'orientation cristalline est absolument indépendante de la nature du substrat : wafers en silicium (100) et (111), plaquettes d'alumine, ou verre amorphe (voir chapitre III).

En ce qui concerne la morphologie des couches de SnO_2 déposées par CVD sur des substrats en verre et en silicium, une analyse de la couche de SnO_2 en coupe (épaisseur + surface du dépôt) au microscope électronique à balayage montre qu'il n'y a pas d'influence du substrat .

IV.5. Influence de la durée de dépôt

Les durées des dépôts de SnO_2 peuvent varier de quelques minutes pour les couches les plus minces (quelques dizaines d'Angströms) à plusieurs heures pour les dépôts les plus épais (plusieurs microns).

Si l'on considère que les paramètres du procédé restent constants et parfaitement maîtrisés tout au long du dépôt, cela veut dire que l'on se trouve dans un état d'équilibre stationnaire et que la durée de dépôt ne doit pas modifier ses caractéristiques. Cela est vrai en ce qui concerne la vitesse de dépôt. En effet, les vitesses de dépôt calculées dans ce domaine d'épaisseur (e < 700 Å) restent constantes lorsque la durée du dépôt augmente, puisque lorsque l'on porte l'épaisseur mesurée en fonction du temps de dépôt, on obtient des droites, et ceci à basse et à haute température de dépôt (figure II-18).



a) $T_d = 350°C$

b) $T_d = 550°C$

Figure II - 18 : Influence de la durée de dépôt à 350°C et à 550°C sur l'épaisseur

Nous avons également vérifié au MEB sur des couches beaucoup plus épaisses (plusieurs microns) que les vitesses de dépôt calculées à partir de dépôts "minces" (720 Å) restent constantes pendant des durées importantes (plusieurs heures).

En revanche, pour ce qui est de la taille des grains, nous avons observé que la taille des grains mesurée à partir de diffractogrammes augmente avec la durée du dépôt (Voir Chapitre II, § I.). Nous avons attribué cet effet de grossissement de grains à un phénomène de recuit in situ qui se produit dans le réacteur lors de dépôts effectués à température élevée, et pendant des durées importantes (plusieurs heures).

Conclusion du chapitre II

Nous venons de voir dans ce chapitre que l'installation de CVD que nous avons développée nous permet de déposer des couches de SnO_2 en contrôlant parfaitement les paramètres de dépôt.

Ceux-ci sont effectués entre 300°C et 600°C, et en basse pression, dans le domaine 0,1 à 10 mbar. Les vitesses de dépôt varient selon la pression totale et la température de dépôt entre 10 et 40 Å / mn Les épaisseurs moyennes des couches que nous utilisons sont de 100 à 1000 Å.

Nous verrons dans les chapitres suivants l'influence des conditions de dépôt sur les propriétés structurales et électriques des couches de SnO_2.

Bibliographie du chapitre II :

[1] H.O. Pierson, "Handbook of CVD, principles, technology and applications", 1991, Noyes Publications, New-Jersey, USA

[2] F. Teyssandier, "Chemical vapor deposition", *Chemistry and Ceramic Summer School*, 14-16 oct. 1991, Montpellier

[3] C.H.J. Van Den Brekel, "Characterization of chemical vapour deposited processes", 1977, *Philips Res. Repts*, 32, 118-133

[4] F. Rosenberger, "Flow dynamics and modelling of CVD", *Proc. of the 10th Int. Conf. on CVD*, 1987, Honolulu, USA, 11-22

[5] R. Muto, S. Furuuchi, "Electrical properties of tin oxide films prepared by chemical vapor deposition", *Reports Res. Lab. Asahi Glass Co.*, Ltd, 1973, 23, 1, 27-44

[6] O. Tabata, T. Tanaka , M. Waseda , K. Kinuhara, "A new CVD method by a reflecting gas stream", *Surface Science*, 1979, 86, 230-237

[7] T. Hatano, K. Uchida, "Growth of SnO_2 crystals from the vapor phase by reaction of tin with water vapor", *J. Cryst. Growth*, 1982, 57, 197-198

[8] K. Adachi, M. Mizuhashi, "CVD SnO_2 films from dimethyl tin dichloride", *Proc. Electrochem. Soc.*, 1987, 87-88, 999-1007

[9] R.G. Livesey, E. Lyford, H. Moore, "A technique for the production of transparent, electrically conducting tin oxide films on glass substrates", *Journal of Scientific Instruments (J. of Physics E)*, 1968, 2, 1, 947

[10] C.G. Fonstad, A. Linz, R.H. Rediker, "Vapor phase growth of stannic oxide single crystals", *J. Electrochem. Soc.*, 1969, 116, 9, 1269-1271

[11] R.F. Bartholomew, H.M. Garfinkel, "Preparation of thick crystalline films of tin oxide and porous glass partially filled with tin oxide", *J. Electrochem. Soc.*, 1969, 116, 9, 1205-1208

[12] J.A. Aboaf, V.C. Marcotte, N.J. Chou, "Chemical composition and electrical properties of tin oxide films prepared by vapor deposition", *J. Electrochem. Soc.*, 1973, 120, 5, 701-702

[13] O. Tabata, "SnO_2 film on silicon synthetized by CVD method", *Proc. of the 5th Int. Conf. on CVD*, 1975, Princeton, 681-694

[14] R.N. Ghoshtagore, "Mechanism of CVD thin film SnO_2 formation", *Proc. Electrochem. Soc.*, 1977, 77, 5, 433-447

[15] T. Muranoi, M. Furukoshi, "Properties of stannic oxide thin films produced from the $SnCl_4$-H_2O and $SnCl_4$-H_2O_2 reaction systems", *Thin Solid Films*, 1978 ,48, 309-318

[16] G.N. Advani, A.G. Jordan, C.H.P. Lupis, R.L. Longini, "A thermodynamic analysis of the deposition of SnO_2 thin films from the vapor phase", *Thin Solid Films*, 1979, 62, 361-368

[17] R. Kalbskopf, "Continuous chemical vapour deposition of tin oxide", *Thin Solid Films*, 1981, 77, 65-66

[18] J.C. Lou, M.S. Lin, J.I. Chyi, J.H. Shieh, "Process study of chemically vapour-deposited SnO_x ($x \approx 2$) films", *Thin Solid Films*, 1983, 106, 163-173

[19] M. Nagano, "Chemical vapor deposition of SnO_2 thin films on rutile single crystals", *J. Cryst. Growth*, 1984, 67, 639-644

[20] S. Varma, K.V. Rao, S. Kar, "Electrical characteristics of silicon-tin oxide heterojunctions proposed by chemical vapor deposition", *J. Appl. Phys.*, 1984, 56, 10, 2812-2822

[21] S. Varma, K.V. Rao, S. Kar, "Properties of SnO_2 films prepared by open tube chemical vapour deposition at 300°C", *Chemtronics*, 1986, 1, 161-166

[22] T. Tabuchi, K. Yamagishi , Y. Tarui, "Low temperature growth of transparent and conductivity tin oxide films by photo-chemical vapor deposition", *Jap. J. of Appl. Phys.*, 1987, 26, 3, L186-L189

[23] L. Colombin, F. Sebastiano, "Technique de dépôt chimique en phase vapeur pour le dépôt en ligne d'oxyde d'étain sur le verre", *Verre*, Paris, janvier 1987, 15-19

[24] K.H. Kim, C.G. Park, "Electrical properties and gas-sensing behaviour of SnO_2 films prepared by chemical vapor deposition", *J. Electrochem. Soc.*, 1991, 138, 8, 2408-2412

[25] J. Kane, H.P. Schweizer, W. Kern, "Chemical vapor deposition of transparent electrically conductive tin oxide films formed from dibutyltindiacetate", *J. Electrochem. Soc.*, 1975, 122, 8, 1144-1149

[26] J. Kane, H.P. Schweizer, W. Kern, "Chemical vapor deposition of antimony-doped tin oxide films formed from dibutyltindiacetate", *J. Electrochem. Soc.*, 1976, 123, 2, 270-277

[27] J. Melsheimer, D. Ziegler, "Thin tin dioxide films of low conductivity prepared by chemical vapour deposition", *Thin Solid Films*, 1983, 105, 71-83

[28] D. Belanger, M. Bartowski, J.P. Dodelet, B.A. Lombos, I. Dickson, L. Dao, "Electrical and optical properties of chemical vapor deposited tin oxide films from organometallics", *J. Can. Ceram. Soc.*, 1983, 52, 28-32

[29] H. Prakash, "Thin film studies of oxides by organometallic CVD technique", *Prog. Crystal Growth and Charact.*, 1983, 6, 371-391

[30] G. Sberveglieri, P. Nelli, G.P. Benussi, L.E. Depero, M. Zocchi, G. Rossetto, P. Zanella, "Enhenced response to methane for SnO_2 thin films prepared with the CVD technique", *Sensors and Actuators B*, 1993, 15-16, 334-337

[31] B.J. Baliga, S.K. Ghandi, "The preparation and properties of tin oxide films formed by oxidation of tetramethyltin", *J. Electrochem. Soc.*, 1976, 183, 6, 941-944

[32] Y.S. Hsu, S.K. Ghandi, "The preparation and properties of arsenic-doped tin oxide films", *J. Electrochem. Soc.*, 1979, 126, 8, 1434-1435

[33] Y.S. Hsu, S.K. Ghandi, "The effect of phosphorous doping on tin oxide films mode by the oxidation of phosphine and tetramethyltin", *J. Electrochem. Soc.*, 1980, 127, 7, 1592-1599

[34] T.P. Chow, M. Ghezzo, B.J. Baliga, "Antimony-doped tin oxide films deposited by the oxidation of tetramethyltin and trimethylantimony", *J. Electrochem. Soc.*, 1982, 129, 5, 1040-1045

[35] C.F. Wan, R.D. Mac Grath, W.F. Keenan, S.N. Frank, "LPCVD of tin oxide from tetramethyltin and oxygen", *J. Electrochem. Soc.*, 1989, 136, 5, 1459-1463

[36] W. Luo, Z. Tan, "Thin solid films of oxides, TiO_2, Fe_2O_3 and SnO_2 prepared by organometallic", *J. de Physique*, 1989, C5, 50, 773-779

[37] I. Chambouleyron, C. Constantino, D. Jousse, R. Assumpcao, R. Brenzikofer, "Electrical and optical properties of amorphes tin oxide", *Journal de Physique*, 1981, C4, 42, 1009-1012

[38] P. Breuil, "Elaboration de couches minces de dioxyde d'étain sensibles à l'action des gaz. Performances électriques et mécanismes réactionnels", *Thèse*, 1989, Saint-Etienne, E.M.S.E.
[39] B. Gautheron, "Elaboration de couches minces de SnO_2 pures et dopées (Pd, Ni) par pyrolyse d'un aérosol généré par ultrasons. Caractérisation microstructurale et électrique ; application à la détection des gaz", *Thèse*, 1992, Grenoble, E.N.S.P.G.
[40] S. Audisio, "Dépôt chimiques à partir d'une phase gazeuse, *Les Techniques de l'Ingénieur*, 1985, M. 1660
[41] A. Movchan, Demchishin, *Phys. Met. Metallogr. USSR*, 1969, 28, 83
[42] J.A. Thornton, "High rate thick film growth", *Ann. Rev. Mater Sci.*, 1977, 7, 239-260
[43] F. Cellier, *Thèse*, 1980, Grenoble

Chapitre III

Caractérisation structurale des couches minces de SnO_2

L' application visée dans notre cas concerne l'utilisation de couches minces de SnO_2 pour la détection d'espèces gazeuses dans l'atmosphère. Comme nous l'avons vu au chapitre I, le principe de cette détection passe par la mesure de la conductivité électrique du SnO_2. Or, celle-ci est fortement dépendante des propriétés structurales du matériau déposé. En effet, il s'agit dans le cas des couches CVD d'un matériau polycristallin ou parfois amorphe, dont la conductivité peut varier, comme nous le verrons plus loin, de 10^{-4} $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ à 10^{2} $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ lorsque ses caractéristiques structurales ou morphologiques varient (taille de grain, stoechiométrie, épaisseur, porosité, nature des contacts intergranulaires, etc...).

Dans le but de maîtriser et d'essayer de comprendre les variations de conductivité en fonction de l'atmosphère gazeuse environnante, il apparait donc primordial d'effectuer une bonne caractérisation physico-chimique de ces couches minces de SnO_2.

I. Taille des grains

En raison des faibles tailles de grains généralement obtenues avec les dépôts par CVD (diamètres variant dans notre cas de 50 à 300 Å), les méthodes de mesures des tailles de grains couramment utilisées avec des poudres frittées (granulomètre laser, MEB) ne sont pas adaptées à nos échantillons.

Les tailles des grains ont donc été évaluées à partir de diffractogrammes de rayons X (formule de Scherrer), ou ont été mesurées à partir de micrographies de microscopie électronique en transmission (MET). Cette dernière méthode semble cependant moins précise, du fait de la difficulté qu'il y a à préparer des échantillons avec "une seule couche de grains" d'épaisseur, mais elle apporte d'autres informations complémentaires.

I.1. Diffraction des rayons X

I.1.1. Principe de la méthode

La méthode utilisée (méthode des poudres) consiste à balayer un échantillon polycristallin avec un faisceau monochromatique de rayons X, et à mesurer l'intensité diffractée à l'aide d'un détecteur placé en position symétrique à la source X par rapport à l'échantillon. Rappelons qu'un cristal est formé d'un empilement régulier tridimensionnel d'atomes situés aux noeuds d'un réseau cristallographique, que l'on peut représenter par des familles de plans d'atomes d'indices (h k l) parallèles entre eux et distants de d_{hkl}.

Chaque atome soumis à l'excitation X devient la source d'une onde sphérique diffusée. Toutes les sources cohérentes sont susceptibles d'interférer et de donner naissance à une onde

diffractée de grande amplitude si la disposition des atomes d'une famille de plans (h k l) satisfait à la relation géométrique de Bragg : $2\ d_{hkl}\ \sin\theta_{hkl} = n\ \lambda$ (figure III-1)

avec : d_{hkl} : distance interréticulaire
θ_{khl} : angle de diffraction
λ : longueur d'onde incidente.

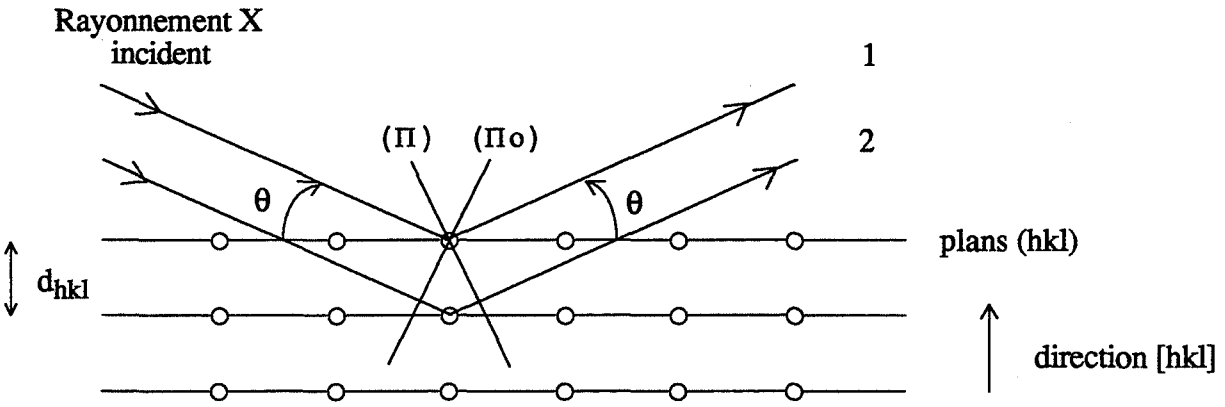


Figure III - 1 : Conditions de Bragg donnant lieu au phénomène de diffraction X

Cette formule traduit le fait que deux rayons 1 et 2 issus du même plan d'onde π_0 (donc en phase) seront toujours en phase si la différence de chemin géométrique $2\ d \sin\theta$ est égale à la différence de chemin optique, soit un nombre entier de longeur d'onde ($n\ \lambda$).

L'enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle d'incidence fournit un diffractogramme caractéristique de chaque composé. Cette méthode d'analyse est très riche en informations et permet, outre l'identification de chaque phase cristalline présente dans le solide, de déterminer -le cas échéant- la nature amorphe ou cristalline du solide, de mettre en évidence des effets de texture (orientation privilégiée des grains dans une direction cristallographique, ou au contraire, disposition aléatoire de ces grains), et enfin, de mesurer la taille moyenne des grains dans un domaine 50-1000 Å.

I.1.2. Conditions opératoires

Nous avons utilisé un diffractomètre D5000 Siemens équipé d'un tube de rayons X classique à anticathode de cuivre (λ = 1,540509 Å) et d'un détecteur linéaire proportionnel à scintillation.

Du fait de la très faible épaisseur de nos couches (e < 1000 Å en général), nous avons été amenés à utiliser un montage en incidence rasante. En effet, la pénétration des rayons X dans la matière est accompagnée d'une absorption variant comme l'exponentielle de l'épaisseur traversée. On admet généralement qu'au-delà d'une dizaine de micromètres, tout le rayonnement est absorbé, et donc qu'aucune figure de diffraction ne peut être observée pour les couches internes d'un matériau situées à plus de 10 µm de la surface.

Le problème qui se pose avec les couches minces CVD est que la plus grande partie de l'intensité diffractée provient du substrat et non de la couche. Afin d'optimiser ce "rapport signal / bruit" pour les couches les plus minces, nous avons utilisé un montage $\alpha - 2\theta$ (figure III-2).

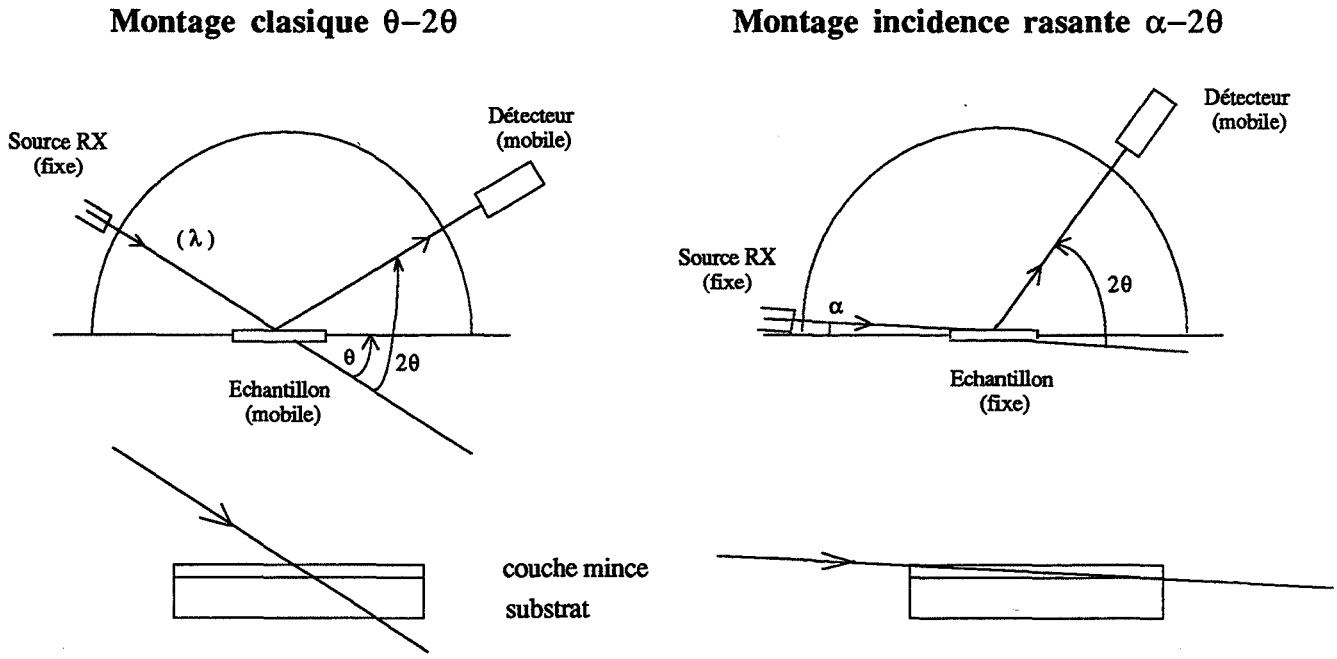


Figure III - 2 : Diffraction des rayons X sur des matériaux en couches minces

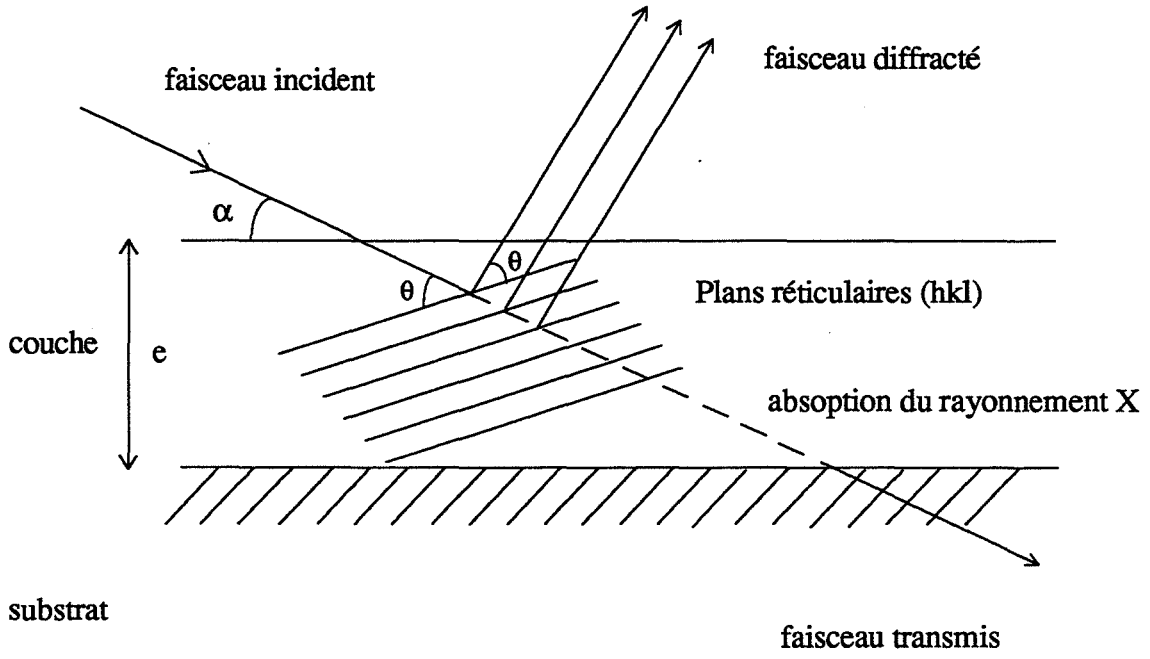


Figure III - 3 : Conditions de Bragg en incidence rasante

Rappelons que dans un montage classique, la source de rayons X est fixe, et que l'échantillon et le détecteur tournent à la vitesse angulaire θ/t et $2\theta/t$ respectivement, de telle sorte que pour chaque famille de plans (h k l), la condition de Bragg soit respectée pour l'angle θ_{hkl} et donne naissance à un pic de diffraction (figure III-2). Dans un montage en incidence rasante, la source de rayons X et l'échantillon sont fixes, et seul le détecteur se déplace à la vitesse angulaire $2\theta/t$ par rapport à la source.

S'il n'y a pas de phénomène d'épitaxie ou d'orientation privilégiée des grains, statistiquement, il existera toujours des grains orientés de telle sorte que la famille de plans (h k l) donne un pic de diffraction pour la position $2\theta_{hkl}$ du détecteur (figure III-3).

Pour les couches les plus minces, nous voyons tout l'intérêt qu'il y a à utiliser l'incidence rasante (figure III-4). Ainsi, une couche de 1000 Å d'épaisseur déposée à 500°C présente un diffractogramme de rayons X sous incidence rasante (0,7°) permettant l'identification de la phase cristalline, ainsi que la détermination de la taille des grains, alors que la même couche analysée aux rayons X en mode θ–2θ présente un diffractogramme quasiment plat, représentatif du substrat et non de la couche.

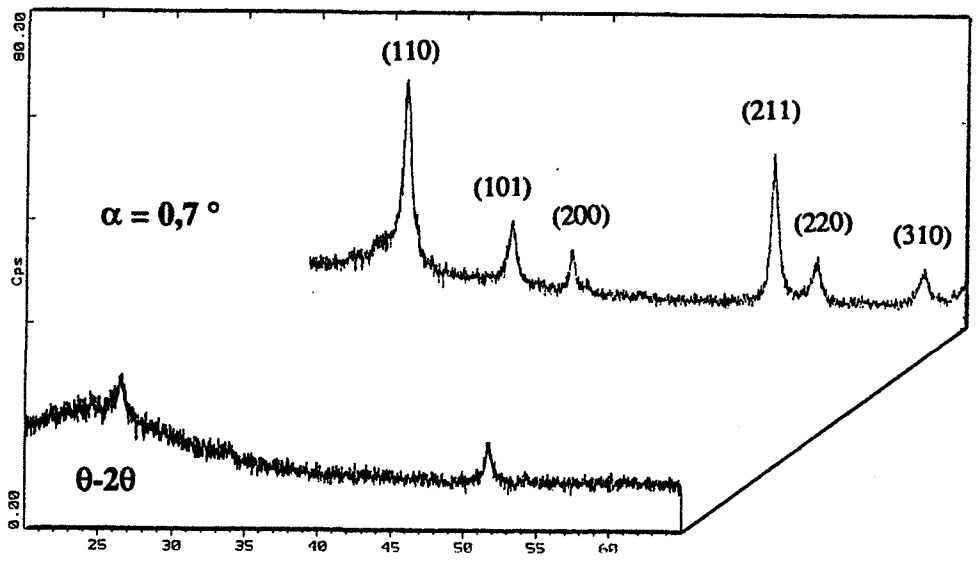


Figure III - 4 : Diffractogrammes de rayons X en incidence rasante et en θ–2θ (T_d = 500°C / e = 1000 Å)

De plus, il est possible, connaissant l'épaisseur de la couche, d'ajuster l'angle d'incidence α afin d'optimiser la contribution de la couche par rapport à celle du substrat. En effet, nous savons que la profondeur de pénétration des rayons X dans la matière est de l'ordre de 10 µm, et nous voyons par exemple sur la figure III-5 que pour une couche de 4500 Å d'épaisseur, l'angle d'incidence le mieux adapté est de 2,5°.

Pour les couches les plus épaisses (e > 1 µm), il va être possible de distinguer la surface (1000 Å en surface pour α = 0,7°) de l'ensemble du volume de la couche pour une géométrie θ-2θ.

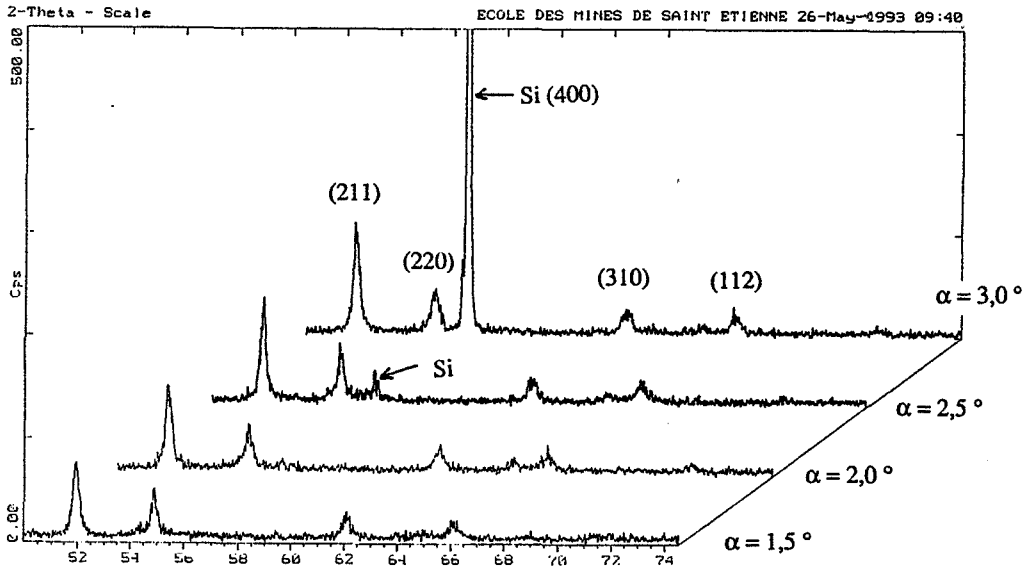


Figure III - 5 : Diffractogrammes de rayons X en incidence rasante effectués à différents angles sur une couche mince de SnO_2 (4500 Å) déposée sur silicium

I.1.3. Mesure de la taille des grains [9]

A partir d'un pic de diffraction X, il est possible de calculer la taille moyenne du domaine cristallographique cohérent donnant naissance à la diffraction, et que l'on peut assimiler à un grain de SnO_2.

En effet, la largeur à mi-hauteur Δ d'une raie de diffraction est dûe :

- à l'appareillage, et notamment au fait que le faisceau incident n'est pas rigoureusement monochromatique,
- à la taille des domaines cohérents L,
- à d'autres causes telles que les contraintes mécaniques, qui seront ici négligées.

On montre [1] que la taille L des domaines cohérents peut être calculée à partir de la mesure de la largeur à mi-hauteur Δ du pic de diffraction à l'aide de la formule de Scherrer :

$$L = \frac{0{,}9\,\lambda}{\Delta \cos\theta}$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau et θ l'angle d'incidence.

L'élargissement dû à l'appareillage peut être corrigé en prenant pour valeur de la largeur à mi-hauteur :

$$\Delta' = \sqrt{\Delta^2 - \Delta_0^2}\ ,$$

où Δ_0 est la valeur mesurée avec un échantillon pour lequel la largeur de raie est théoriquement nulle, c'est-à-dire un échantillon composé de grains relativement gros (typiquement de l'ordre du micron).

D'un point de vue expérimental, nous avons effectué en incidence rasante et en θ-2θ des diffractogrammes de référence à partir d'une poudre de SnO_2 commerciale recuite préalablement pendant 20 h sous air à 1000°C. Nous avons ainsi vérifié qu'il n'y avait pas de différence ente les diffractogrammes effectués sur des poudres par ces deux techniques.

Pour chaque couche mince de SnO_2, la taille de grains a été calculée par la formule de Scherrer pour chaque raie de diffraction, et nous avons vérifié que ces valeurs différaient très peu entre elles, ce qui revient à supposer que le grain est de forme à peu près sphérique. Une valeur moyenne de ϕ est ensuite calculée à partir des raies les plus intenses, par exemple, avec des couches minces déposées à 425 et 525°C, et présentant donc des tailles de grains différentes (tableau III-6).

Echantillon	(110)	(101)	(211)	(220)	ϕ_{moy}
1	102	138	135	107	120
2	152	149	165	156	155

Echantillon 1 : e = 720 Å / T_d = 425°C / non recuit
Echantillon 2 : e = 720 Å / T_d = 525°C / non recuit

Tableau III - 6 : Tailles de grains ϕ (Å) calculées à partir des différentes raies de diffraction (h k l)

Il a ainsi été possible de mesurer par cette technique des tailles de grains de 50 à 300 Å pour les dépôts "minces" (e < 2000 Å), et jusqu'à 600 Å pour les dépôts "épais", correspondant à des durées de dépôt de 5 à 20 h (e > 1 µm).

I.2. Microscopie électronique en transmission

I.2.1. Principe de fonctionnement [2]

Le microscope électronique en transmission (MET) est composé d'un canon à électrons, et d'un ensemble de lentilles dont les fonctions sont analogues à celles d'un microscope optique. Il comprend également un système d'illumination composé en général de deux condenseurs, un objectif qui forme une première image de l'objet, appelée image intermédiaire, et un système d'agrandissement d'image composé de plusieurs lentilles de projection.

Des diaphragmes limitent le faisceau d'électrons au niveau du système d'illumination (diaphragme de condenseur), au niveau de l'objectif (diaphragme d'ouverture ou de contraste), et au niveau de l'image intermédiaire (diaphragme de champ ou de sélection). L'image finale est recueillie sur un convertisseur d'image : écran fluorescent, film photographique ou caméra couplée à un amplificateur de brillance. L'ensemble est placé sous vide pour éviter la diffusion des électrons par les atomes de gaz ambiant.

La précision du microscope est fixée par la longueur d'onde des électrons incidents, qui dépend de la tension d'accélération du canon à électrons. Nous avons utilisé un microscope Hitachi 800 à 200 kV, ce qui correspond à une longueur d'onde du faisceau d'électrons de l'ordre de $2{,}5.10^{-2}$ Å, et une profondeur de pénétration maximale de 1 µm. Le grossissement maximum est de 300 000.

Le faisceau d'électrons arrivant sur l'échantillon mince est bien focalisé et quasi-parallèle. Le faisceau transmis est largement divergent, du fait de la diffusion dans toutes les directions de l'espace des électrons lors de leur interaction avec les atomes rencontrés dans l'échantillon.

On distingue principalement deux modes d'utilisation :

- Le mode image en champ clair :

Dans ce cas, l'image est formée à partir du faisceau transmis. L'intensité de ce faisceau dépend de la nature des atomes, de l'épaisseur du cristal, et de son orientation par rapport au faisceau incident. Le contraste de l'image est alors produit par la variation de l'un de ces paramètres dans les différentes plages de l'échantillon analysé.

Il est possible d'interpréter qualitativement les images : les parties qui diffusent peu, donc qui transmettent bien les électrons, donnent une image claire. C'est le cas des zones riches en éléments légers, des bords des cristaux, des zones cristallines loin de toute position de Bragg. Inversement, les parties sombres sont celles pour lesquelles la zone cristallisée traversée est plus épaisse.

- Le mode diffraction en champ sombre :

Dans ce cas, le faisceau incident parallèle vient frapper la surface de l'échantillon. Si l'objet est cristallisé, la diffusion élastique prend la forme d'un ou de plusieurs faisceaux diffractés qui s'écartent de l'axe optique de petits angles 2θ ($\approx 5.10^{-3}$ à 10^{-2} rad). Chaque faisceau diffracté par les plans (h k l) suivant l'angle $2\theta_{hkl}$ vient converger dans le plan focal, image de l'objectif. On recueille ainsi un diagramme de diffraction homothétique à une coupe du réseau réciproque, qui permet de repérer avec une très grande précision l'orientation du cristal.

Lorsque l'échantillon n'est pas cristallisé, on obtient un diagramme diffus avec une distribution d'intensité en fonction de la distance au centre, I (r), représentant l'intensité diffusée par l'objet en fonction de l'angle, I (2θ). Cela se traduit par des anneaux de diffusion créés par l'ordre à courte distance dans l'échantillon.

I.2.2. Conditions opératoires. Préparation des échantillons

Une des plus grande difficultés expérimentales dans l'utilisation du microscope en transmission réside dans la préparation des échantillons. En effet, afin que le matériau soit traversé par le faisceau électronique, il faut généralement réaliser une lame mince par abrasion

mécanique puis par abrasion ionique, formant ainsi un cratère au centre de l'échantillon. C'est le bord très mince de ce cratère que l'on observe au MET.

Dans le cas de nos échantillons en couche mince, nous avons pu contourner la difficulté en effectuant directement le dépôt de SnO_2 sur une grille de microscope en cuivre recouverte d'un film support en carbone transparent aux électrons.

Nous avons travaillé selon deux modes différents :

- En mode image en champ clair, nous avons une représentation microscopique des grains de SnO_2. Il est ainsi possible d'obtenir des informations sur la taille et la forme des grains, sur la distribution de ces tailles de grains, et sur la forme des contacts intergranulaires.

- En mode diffraction en champ sombre, nous avons un diagramme de diffraction qui nous renseigne sur l'état de cristallisation de la couche.

I.2.3. Interprétation des résultats

Afin d'avoir une image nette de grains bien individualisés, nous avons dû étudier des dépôts très minces, avec une épaisseur de l'ordre de grandeur des tailles de grains, c'est-à-dire typiquement de 100 à 300 Å d'épaisseur. Cela pose d'ailleurs plusieurs problèmes quant à l'interprétation des résultats.

En effet, lorsque nous effectuons un dépôt très mince pendant 5 minutes (figure III-7), la micrographie montre des grains d'une certaine taille, mais nous ne sommes pas sûrs que la croissance des grains soit terminée. En d'autres termes, cela revient à déterminer si un dépôt un peu plus long correspond à une augmentation de la taille des grains de cette première couche, ou à la création de la deuxième couche.

Dans le cas de la figure III-7, vu la différence de taille entre les petits grains qui sont apparemment en cours de croissance, et les plus gros qui sont déjà en contact les uns avec les autres, on peut penser qu'une augmentation de la durée de dépôt correspondrait à une augmentation de la taille des petits grains de la première couche jusqu'à obtenir une répartition à peu près homogène de grains, ainsi que simultanément au début de croissance de la deuxième couche.

Toute la difficulté revient donc à préparer des échantillons constitués "d'une seule couche finie de grains", comme dans le cas de la figure III-8, où les grains sont jointifs entre eux et de taille homogène.

Cette méthode de préparation des échantillons a pour inconvénient de toujours montrer la couche de grains "du dessous", qui d'ailleurs ne croît pas sur un substrat en alumine comme pour les mesures électriques, ou un substrat en silicium comme pour les caractérisations physico-chimiques (RX, MEB, ESCA et Auger).

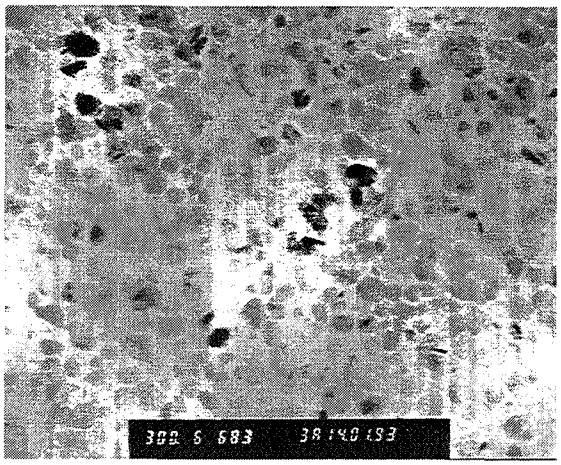


Figure III - 7 : Micrographie MET d'une couche mince de SnO_2 déposée par CVD (T_d = 550°C / e = 125 Å) Grossissement 300 000

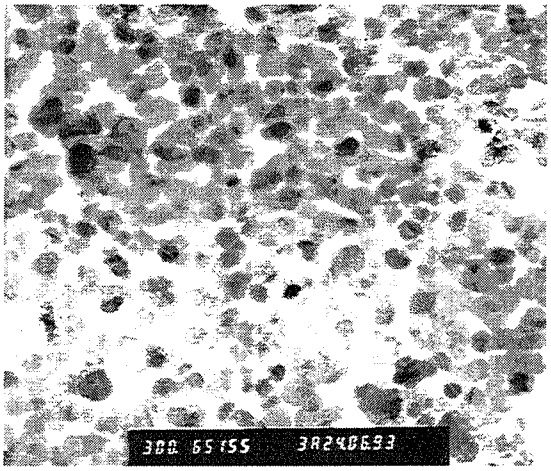


Figure III - 8 : Micrographie MET d'une couche mince de SnO_2 déposée par CVD (T_d = 550°C / e = 150 Å) Grossissement 300 000

Cependant, des échantillons préparés différemment, par décollement d'une couche de SnO_2 de 700 Å d'épaisseur déposée sur un substrat Si-SiO_2, après dissolution de SiO_2 dans une solution de HF à 5 %, présentent néanmoins une distribution et une taille de grains comparables à ce que nous observons habituellement (figure III-9). Cela tend d'ailleurs à prouver que les observations que nous faisons sur des couches très minces (100 à 200 Å) déposées sur une grille de cuivre sont bien représentatives de couches plus épaisses (700 Å) déposées sur un substrat en silicium.

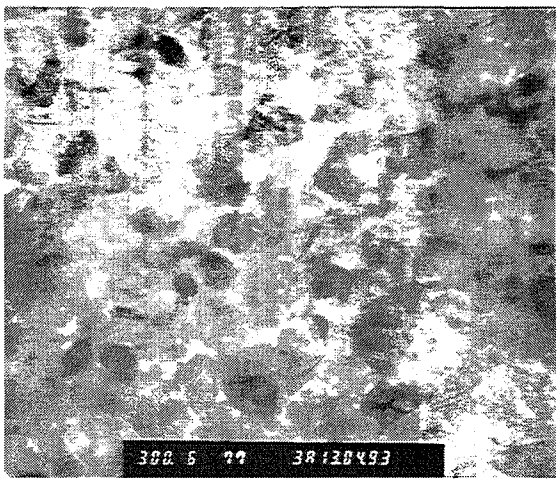


Figure III - 9 : Micrographie MET d'une couche mince de SnO_2 déposée sur Si / SiO_2 décollée par dissolution de SiO_2 dans HF à 5% (T_d = 500°C / e = 720 Å) Grossissement 300 000

En ce qui concerne les diagrammes de diffraction, il est possible, à partir de la position des taches de diffraction, qui est une représentation du réseau réciproque, de retrouver le système dans lequel cristallise le solide étudié, ainsi que de calculer les paramètres de maille.

Dans notre cas, l'analyse sera très qualitative et l'on se limitera à déterminer si le dépôt est amorphe (cercles concentriques de diffusion) ou si le dépôt est plus ou moins bien cristallisé (nombre et intensité des taches de diffraction).

I.3. Influence de la température de dépôt

I.3.1. Diffraction des rayons X

La mesure de la taille de grains se fait à partir des raies de diffraction X. Or, lorsque la durée de dépôt devient très importante (plusieurs heures), ce qui correspond à des couches assez épaisses (e > 5000 Å), celles-ci deviennent texturées et l'on voit apparaître des orientations cristallographiques privilégiées selon la température de dépôt (cf. § III.1.3.).

Il devient donc extrêmement délicat de parler de taille de grain pour un dépôt dont les grains ont une seule orientation cristallographique, (110) par exemple, et de comparer cette mesure avec celle effectuée sur une couche mince présentant toutes les raies de diffraction.

D'après nos résultats expérimentaux, nous pouvons classer les couches minces en deux catégories :

- Celles dont l'épaisseur est inférieure à 1000 Å, ce qui correspond au domaine d'épaisseur dans lequel nous obtenons les meilleures performances électriques. Ce domaine d'épaisseur correspond à des durées de dépôt de 10 minutes à 1 heure selon les températures de dépôt ;

- Celles dont l'épaisseur est supérieure à plusieurs milliers d'Angströms, correspondant à des durées de dépôt de plusieurs heures.

Les tailles des grains mesurées sur des couches "minces" (e < 1000 Å) à partir des diffractogrammes de rayons X augmentent régulièrement avec la température de dépôt (tableau III-10 et figure III-11). On peut remarquer que les dépôts à basse température sont amorphes, et que pour les dépôts cristallisés, les tailles de grains mesurées sur les 3 raies les plus intenses sont tout à fait comparables entre elles.

Température de dépôt (°C)	(110)	(101)	(211)	ϕ_{moy} (Å)
325	/	/	/	amorphe
375	51	67	91	70
425	102	138	135	125
475	123	144	151	139
525	152	149	165	155
575	240	195	283	239

Tableau III - 10 : Tailles de grains mesurées aux rayons X par la formule de Scherrer pour des couches minces de SnO_2 déposées par CVD (e = 720 Å / Substrat Si / non recuit)

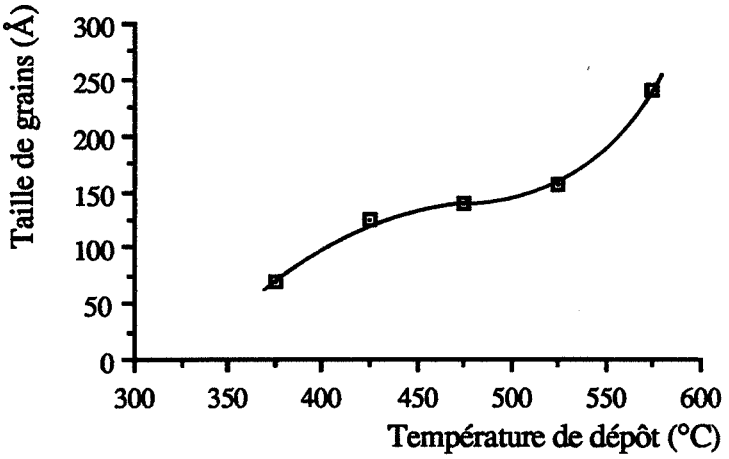


Figure III - 11 : Influence de la température de dépôt sur la taille des grains (e = 720 Å / non recuit)

En ce qui concerne les dépôts longue durée, les tailles de grains mesurées sont plus importantes. Par exemple, pour une série de dépôt de 5000 Å d'épaisseur (3 à 5 heures de dépôt), les tailles de grains mesurées à partir des différentes raies de diffraction sont présentées dans le tableau III-12.

Température de dépôt (°C)	(110)	(101)	(200)	(211)	
375	/	/	/	/	dépôt amorphe
400	/	/	131	/	
425	/	/	235	/	
450	134	117	300	132	
475	266	/	/	542	
500	293	/	/	394	
525	348	/	/	240	
550	471	/	/	/	

Tableau III - 12 : Tailles de grains mesurées aux rayons X par la formule de Scherrer pour des couches minces de SnO_2 déposées par CVD (e = 5000 Å / Substrat Si / non recuit)

Il est difficile dans le cas de ces dépôts longue durée de déterminer une taille moyenne pour une couche mince, en raison des très grandes différences d'intensités entre les pics de diffraction d'une même couche, ainsi que de comparer des tailles de grains sur des dépôts

présentant des orientations différentes. Cependant, si l'on regarde les tailles de grains calculées d'après les orientations principales à basse température (200) et à haute température (110), on observe quand même une augmentation de la taille de grains avec la température de dépôt, puisque globalement on passe de 130 à 450 Å.

I.3.2. Microscopie électronique en transmission

Cette méthode est très peu précise pour la détermination de la taille des grains, en raison des très faibles tailles de grains obtenues lors de dépôts de SnO_2 par CVD. Nous avons représenté à la figure III-13 des micrographies de couches ultra-minces de SnO_2 déposées à différentes températures. On voit bien que les dépôts à basse température (350°C, 400°C) présentent des grains plus petits qu'à haute température (450°C, 500°C ou 550°C). On peut estimer d'après ces micrographies que les tailles de grains des dépôts CVD varient entre 100 et 200 Å.

Cependant, la principale information apportée par cette technique est qualitative et concerne "l'aspect" du dépôt. Il apparait clairement que lorsque la température de dépôt augmente, les grains, même s'ils ne sont pas beaucoup plus gros, sont plus nets et semblent mieux cristallisés. Le contraste entre les parties claires et sombres est bien meilleur sur le dépôt à 550°C que sur celui à 350°C.

Par ailleurs, nous voyons que les grains ont des tailles assez homogènes sur un même échantillon, et que leur répartition dans le plan est également régulière (sauf pour le dépôt à 500°C qui est peut-être trop mince).

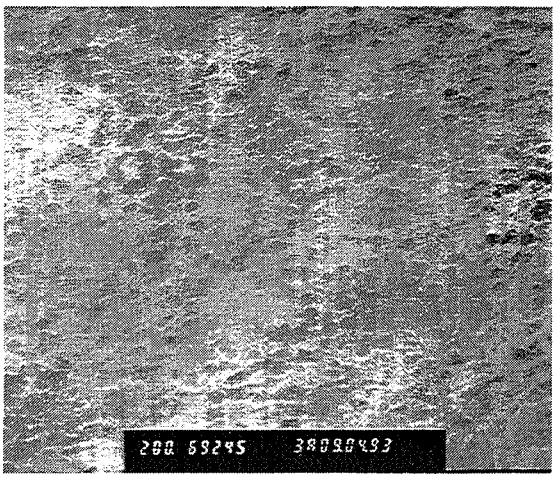
I.4. Influence du recuit

L'influence du recuit sur la taille des grains a été étudiée essentiellement aux rayons X. Cette technique ne pose aucun problème expérimental, puisque les couches minces déposées sur un substrat en silicium (100) peuvent être recuites après dépôt, et ensuite analysées.

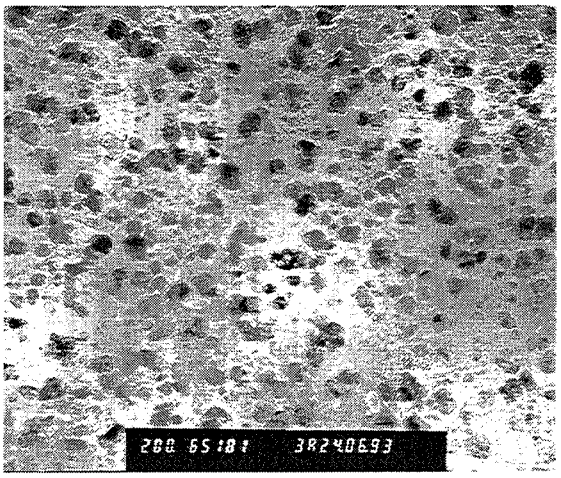
En ce qui concerne la microscopie électronique en transmission, nous avons essayé de recuire des dépôts de SnO_2 sur des grilles en cuivre, mais celles-ci s'oxydent immédiatement et s'effritent ensuite. Il aurait été intéressant de disposer de grilles en or, et d'observer les différences structurales au niveau des grains et des joints de grains avant et après recuit. Cependant, vu les faibles augmentations de tailles de grains mesurées aux rayons X, il n'est pas sûr que cette technique soit bien appropriée pour ce genre d'étude.

I.4.1. Dépôts amorphes

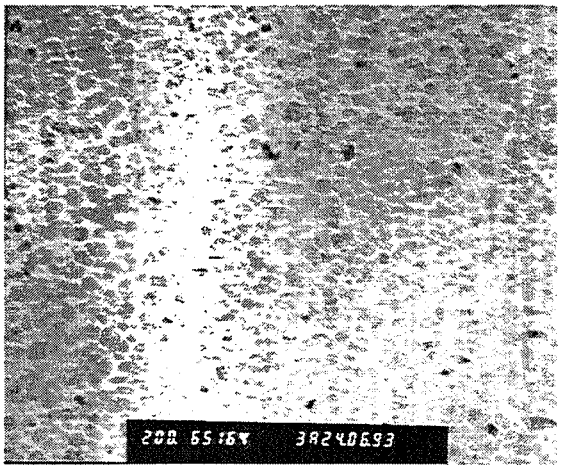
Les dépôts de SnO_2 effectués à une température inférieure à 350°C peuvent être considérés comme amorphes. Des recuits successifs effectués sur un dépôt amorphe ont pour effet de cristalliser celui-ci de mieux en mieux, ce qui se traduit par l'apparition de raies de diffraction de plus en plus fines, et donc par une augmentation de la taille des grains (voir figure III-14).



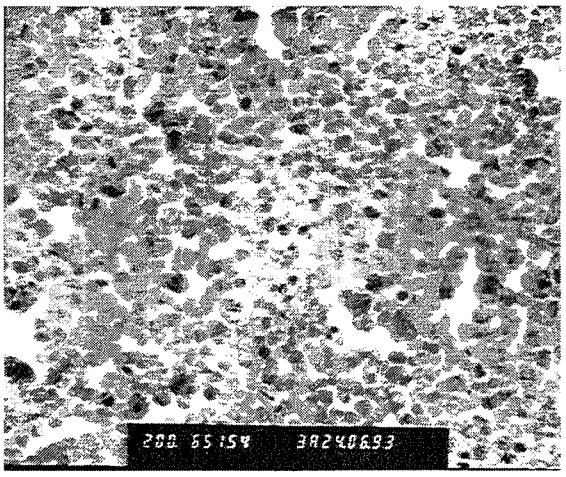
a) $T_d = 350°C$



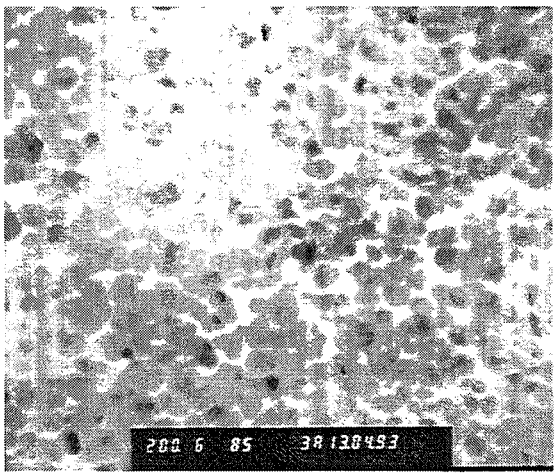
d) $T_d = 500°C$



b) $T_d = 400°C$



e) $T_d = 550°C$



c) $T_d = 450°C$

Figure III - 13 : Micrographies de microscope électronique en transmission pour des couches minces de SnO_2 déposées par CVD à différentes températures (Grossissement 200 000)

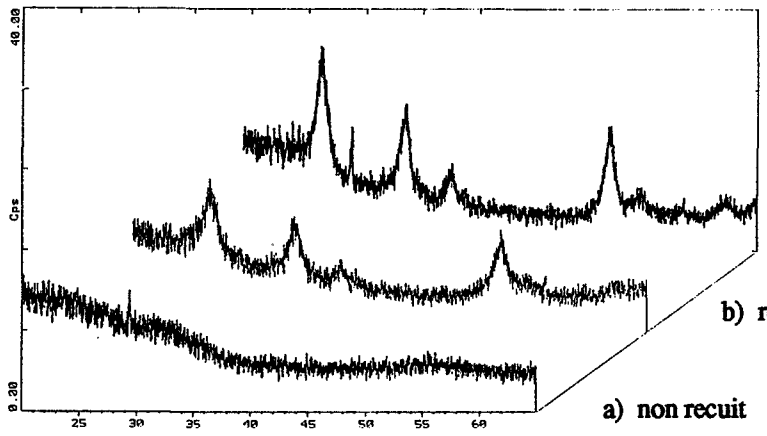


Figure III - 14 : Diffractogrammes effectués sur une couche mince de SnO_2 lors de recuits successifs (T_d = 325 °C / e = 720 Å)

c) recuit 17 h à 600°C + 13 h à 800°C

b) recuit 17 h à 600°C

a) non recuit

I.4.2. Dépôts polycristallins

Lorsque l'on effectue les mêmes conditions de recuit sous air (17 h à 600°C, puis 13 h à 800°C) sur des échantillons déjà cristallisés lors de dépôts à moyenne et haute températures, on constate une évolution régulière de l'allure des diffractogrammes (figures III-15 et III-16).

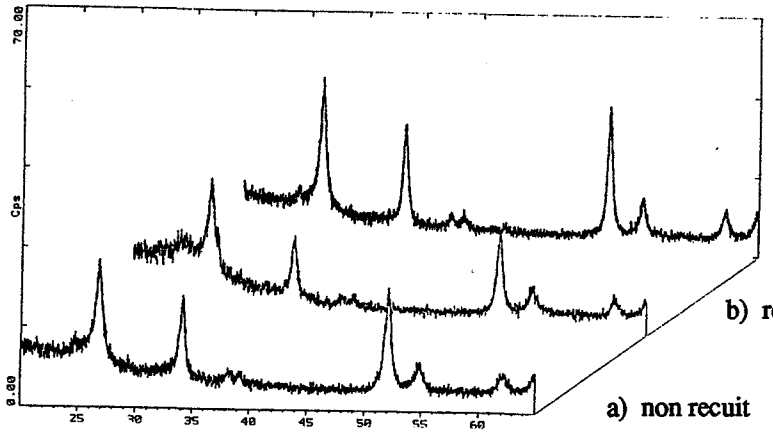


Figure III - 15 : Diffractogrammes effectués sur une couche mince de SnO_2 lors de recuits successifs (T_d = 425 °C / e = 720 Å)

c) recuit 17 h à 600°C + 13 h à 800°C

b) recuit 17 h à 600°C

a) non recuit

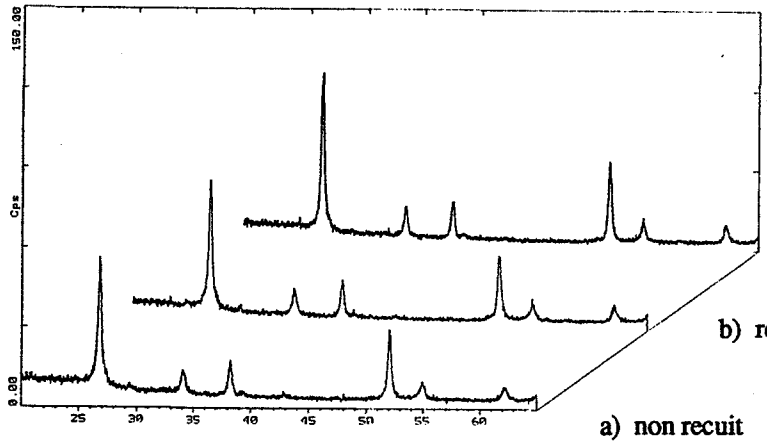


Figure III - 16 : Diffractogrammes effectués sur une couche mince de SnO_2 lors de recuits successifs (T_d = 575 °C / e = 720 Å)

c) recuit 17 h à 600°C + 13 h à 800°C

b) recuit 17 h à 600°C

a) non recuit

Cela se traduit par une faible augmentation de la taille des grains, si l'on compare ces variations avec celles observées en fonction de la température de dépôt (figure III-17). En effet, l'augmentation relative de la taille des grains lors du premier recuit à 600°C est d'environ 15%, de même que lors du second recuit à 800°C, alors que la taille de grains est multipliée par deux lorsque la température de dépôt passe de 375°C à 475°C, et est mutipliée par trois lorsque celle-ci passe de 375°C à 575°C (Tableau III-10).

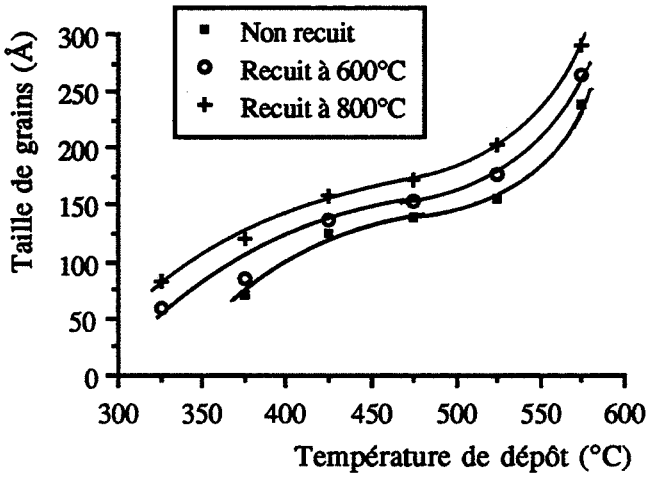


Figure III-17 : Influence de la température de dépôt et des conditions de recuit sous air sur la taille de grains mesurée aux rayons X sur des couches minces de SnO_2 (e = 720 Å)

Comme nous le verrons plus loin, outre cette augmentation de taille de grains, on peut penser que le recuit sous air a pour effet de modifier la nature ou la qualité des contacts entre grains, ainsi que d'induire des modifications de stoechiométrie dans le matériau recuit. En effet, on sait qu'il existe un équilibre entre les atomes d'oxygène du réseau et les molécules d'oxygène gazeux, que l'on écrit généralement sous la forme :

$$O_O = \frac{1}{2} O_2 (g) + V_O^{\bullet\bullet} + 2 e'$$

I.5. Influence de l'épaisseur

Les mesures de tailles de grains effectuées sur des couches minces ayant des épaisseurs très différentes semblent montrer que l'épaisseur du dépôt a une influence sur la taille des grains. Cela est probablement dû aux durées de dépôt très longues (plusieurs heures), ce qui revient à faire un recuit in situ des couches. L'utilisation de la diffraction X sous incidence rasante va nous permettre de faire la distinction entre la surface et le volume de la couche, pour les dépôts les plus épais (e > 5000 Å).

Ainsi, un dépôt effectué à 525°C pendant 3 heures, ce qui correspond à une épaisseur de 3000 Å environ, est formé de grains de 280 Å (tableau III-18), alors que pour un dépôt de 720 Å (18 minutes), la taille des grains est d'environ 155 Å (voir figure III-17).

Angle incident α (°)	Profondeur analysée (Å)	Taille de grain (Å)
0,5	870	277
1	1745	272
10	17 000	304
20	34 000	280

Tableau III - 18 : Influence de l'angle d'incidence sur la taille de grains mesurée aux rayons X (T_d = 525 °C / e = 3000 Å / mesure effectuée à partir de la raie (110))

Cette étude montre d'une part que l'augmentation de taille de grains est dûe à la durée du dépôt, mais également que ce grossissement de grains a lieu partout dans la couche, et qu'il n'existe pas de gradient de taille de grains entre la surface et le dessous de la couche.

Ce résultat diffère quelque peu des observations faites par B. Gautheron [3] sur des couches minces de SnO_2 déposées par un procédé pyrosol, et pour lesquelles il mesure une augmentation de taille de grains d'environ 10 % entre la surface et le volume d'une couche, en comparant des diffractogrammes de rayons X en incidence rasante et en θ-2θ.

Pour des dépôts effectués à des températures plus élevées et pendant des durées plus longues, cet effet de recuit devient encore plus sensible, et les tailles de grains mesurées sont encore plus grandes (figure III-19). On constate là encore l'homogénéité en taille de grains sur toute l'épaisseur de ce dépôt (3,5 µm).

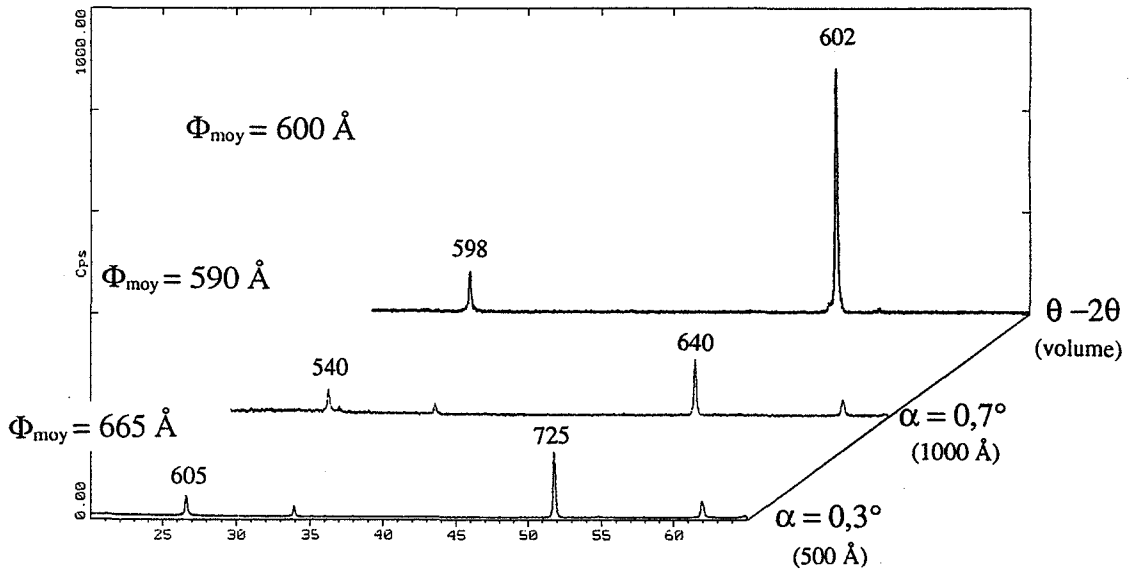


Figure III - 19 : Diffractogrammes effectués en incidence rasante (surface) et en θ–2θ (volume) d'une couche mince de SnO_2 déposée par CVD (T_d = 550 °C / e = 3,5 µm)

Ces résultats ont aussi été confirmés pour des températures de dépôt plus faibles, avec une autre série d'expériences. En effet, pour un dépôt effectué à 425°C, pendant 3 h 25 (e = 6500 Å), la taille de grain mesurée en surface ou en volume est de 230 Å environ, au lieu de 125 Å pour un dépôt de 700 Å d'épaisseur (Tableau III-10).

En résumé, la taille de grains pour un dépôt CVD va dépendre :

- de la température de dépôt,

- de la durée de dépôt (et donc de l'épaisseur).

Plus la température de dépôt est élevée, et plus le phénomène de recuit in situ va être important, ce qui tend à augmenter l'importance du paramètre durée de recuit pour les températures de dépôt les plus élevées. Les résultats les plus significatifs sont regroupés dans le tableau III-20.

Température de dépôt (°C)	Durée de dépôt (mn)	Epaisseur de la couche (Å)	Taille moyenne des grains (Å)
425	22,5	720	125
425	205	6500	230
525	21,5	720	155
525	180	7000	280
550	19	720	200
550	990	35000	≈ 600

Tableau III - 20 : Effet de la durée de dépôt sur la taille des grains de couches minces de SnO_2

Comme nous le verrons dans le chapitre V, les meilleures performances électriques sont obtenues pour les couches les plus minces (e < 1000 Å), ce qui correspond à des durées de dépôt variant de quelques minutes à 1 heure environ pour les températures de dépôt les plus basses. Dans ce cas, les résultats présentés dans le tableau III-20 nous permettent de négliger l'effet du recuit in situ lors de dépôts très courts, et de considérer que les tailles des grains pour des dépôts d'épaisseur inférieure à 1000 Å sont celles du tableau III-10.

II. Mesures d'épaisseur

Dans l'étude du matériau SnO_2 sous forme de couches minces, et par rapport au matériau massif se présentant sous forme de poudre frittée, le paramètre épaisseur prend une

importance toute particulière. Ce constat est d'autant plus vrai que les couches sont très minces, et cela va nous permettre de mettre en évidence le rôle particulier que joue la surface de l'échantillon par rapport à son volume (le "bulk").

L'importance de l'épaisseur des couches de SnO_2 sera démontrée au chapitre suivant, où nous verrons les très grandes différences de conductivités électriques (plusieurs ordres de grandeur) provoquées par des variations d'épaisseur.

De même que le contrôle de la température de dépôt est crucial lors du processus CVD, la mesure précise des épaisseurs des couches déposées est nécessaire pour bien contrôler et essayer de comprendre les phénomènes d'interactions entre la phase gazeuse et le SnO_2, ainsi que les mécanismes de conduction électrique dans la couche mince.

Vu le domaine d'épaisseur très vaste des couches de SnO_2 (100 Å à 1 µm), nous avons essayé d'utiliser la méthode la plus précise et la mieux adaptée dans chacun des domaines suivants :

- couches "minces" : de 100 à 700 Å,
- couches "intermédiaires" : de 500 à 2000 Å,
- couches "épaisses" : épaisseur supérieure à 10 000 Å (1 µm).

II.1. Couches minces : réflectométrie X

Cette technique récemment développée est particulièrement bien adaptée à l'étude des couches minces. Elle permet notamment, outre la détermination précise de l'épaisseur, d'apporter des informations concernant la rugosité de surface des couches, ainsi que de faire des mesures de densité et d'indice optique [4, 5, 6].

II.1.1. Principe de la méthode

Elle consiste à étudier les variations de réflectivité de la couche mince lorsque celle-ci est exposée à un rayonnement X sous incidence rasante, en fonction de cet angle, et ceci pour de faibles valeurs.

La courbe de réflectivité R (θ) présente des oscillations, dites franges de Kiessig, dont la fréquence est proportionnelle à l'épaisseur de la couche.

Un peu de théorie ... [7]

L'indice optique d'un corps est une grandeur décrivant de façon macroscopique l'interaction de l'onde avec la matière. Dans le cas le plus général, celui-ci s'écrit sous la forme : $\tilde{n} = n - i\beta$

La partie imaginaire $i\beta$ renseigne sur l'absorption de l'onde, c'est-à-dire son atténuation lorsqu'elle se propage dans le milieu considéré. β est relié au coefficient d'absorption linéaire μ par la relation :

$$\beta = \frac{\lambda \mu}{2\pi}$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement.

La partie réelle n indique le sens et l'importance de la réfraction de l'onde, c'est-à-dire sa variation de vitesse de propagation, donc sa déviation au passage de deux milieux. Dans le domaine des rayons X, l'indice de tous les matériaux est très légèrement inférieur à 1 (indice de référence du vide), et s'écrit : $n = 1 - \delta$.

Une valeur approchée de δ est : $\delta = 1{,}3.10^{-6}\ \rho.\lambda^2$, où ρ est la masse volumique.
Pour le SnO_2 : $\rho \approx 6{,}9\ g/cm^3$; $\lambda = 1{,}5405$ Å et $\delta \approx 2{,}127.10^{-5}$

Dans le cas des couches minces, les distances traversées par le rayonnement X étant faibles, on peut négliger l'absorption ($\beta \approx 0$), et l'indice optique devient $n = 1 - \delta$. Le coefficient δ étant faible, le phénomène de réfraction est aussi négligeable, et on peut considérer en première approximation qu'il n'y a pas de changement de direction du rayonnement X lors du passage d'un milieu à un autre (air, couche, substrat).

L'indice n étant inférieur à 1, lorsque l'on expose un matériau à un rayonnement X, celui-ci a tendance à se rapprocher très légèrement de l'interface air / matériau, du fait de la réfraction qui se produit lors du changement de milieu. Ainsi, lorsque l'on envoie un rayonnement X sous très faible incidence sur un film mince, celui-ci est entièrement réfléchi par la surface du film qui se comporte comme un miroir. La réflection est totale.

Lorsque l'angle d'incidence θ_i augmente, à partir d'une valeur critique θ_c, une partie du rayonnement est absorbée et la réflectivité diminue brusquement. Cet angle calculable par la relation de Descartes, est donné par la relation : $\sin \theta_c = n = 1 - \delta$, ou encore par la relation de Snell-Descartes :

$$\theta_c = \sqrt{2\left(\delta^2 + \beta^2\right)^{1/2}} \approx \sqrt{2\delta} \qquad \text{si } \delta >> \beta.$$

Pour le SnO_2 : $\theta_c \approx 6{,}47$ mrad = 0,37°.

Ainsi, la détermination expérimentale de l'angle critique θ_c va nous permettre de mesurer la densité ρ, ainsi que l'indice optique n. La mesure de l'épaisseur va se faire à partir de la détermination des positions des franges de Kiessig en fonction de l'angle d'incidence.

II.1.2. Méthodologie expérimentale

La courbe de réflectivité R (θ) présente l'allure suivante (figure III-21) :

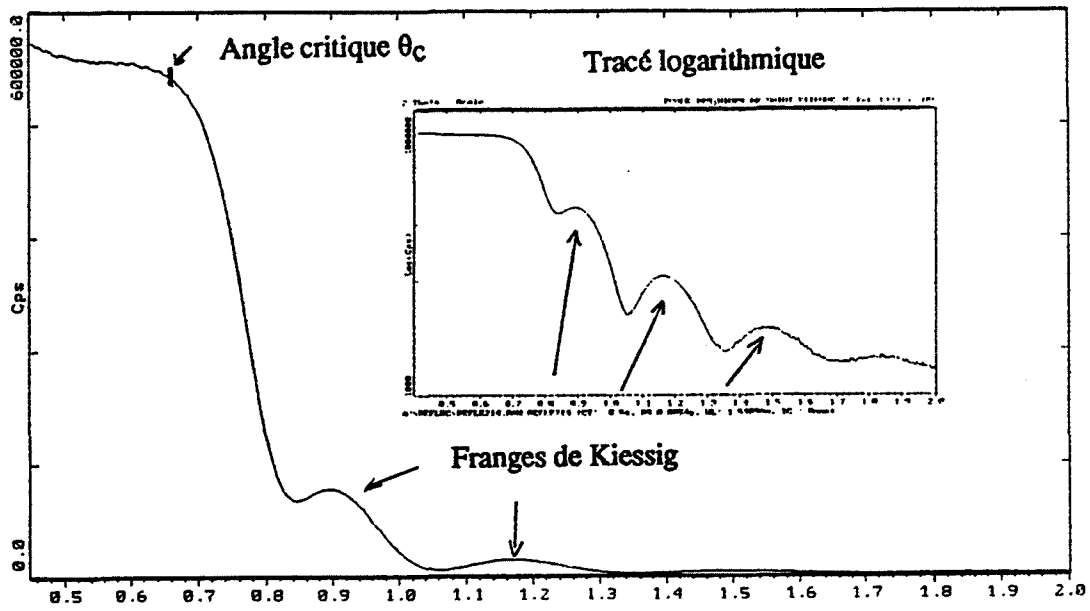


Figure III - 21 : Courbe de réflectivité R(θ) d'une couche mince de SnO_2

Après la zone de réflection totale ($\theta < \theta_c$), on observe une brusque chute de réflectivité à l'angle critique, suivie d'oscillations. Celles-ci sont le résultat d'une interférence entre deux ondes : celle réfléchie par l'interface air / couche mince, et celle réfléchie par l'interface couche mince / substrat (figure III-22).

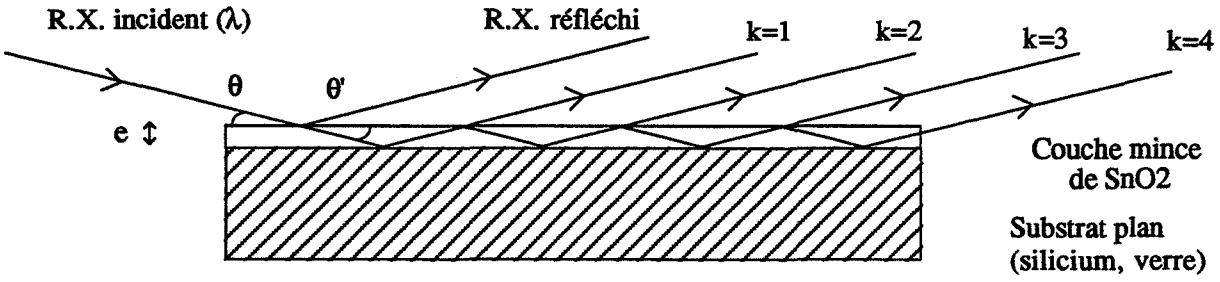


Figure III - 22 : Interférences en incidence rasante du rayonnement X

L'amplitude des franges dépend de l'intensité relative des deux ondes, c'est-à-dire de l'indice respectif des deux matériaux (couche et substrat), et donc de leur absorption relative. La période des oscillations dépend de la différence de chemin optique entre les deux ondes, ce qui permet d'en déduire l'épaisseur de la couche. Celle-ci est calculée à partir d'une courbe $R = f(\theta)$ obtenue expérimentalement, et en utilisant la formule de Kiessig :

$$e = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{2k+2}{\sin^2 \theta_{k+1} - \sin^2 \theta_k}}$$

où e est l'épaisseur de la couche et k l'ordre de la réflexion donnant lieu à la frange de position θ_k.

Pour cela, on relève une série de valeurs de θ_k, et l'on va supposer que le premier maximum correspond à l'ordre k = 1, puis k = 2, etc... . On calcule ensuite à l'aide de la formule de Kiessig un ensemble de valeurs de e correspondant aux différents cas k = 1, k = 2, etc... . L'ordre correspondant au premier maximum relevé est celui pour lequel l'épaisseur calculée est constante lorsque l'on prend deux angles θ_k et θ_{k+1} consécutifs (figure III-23).

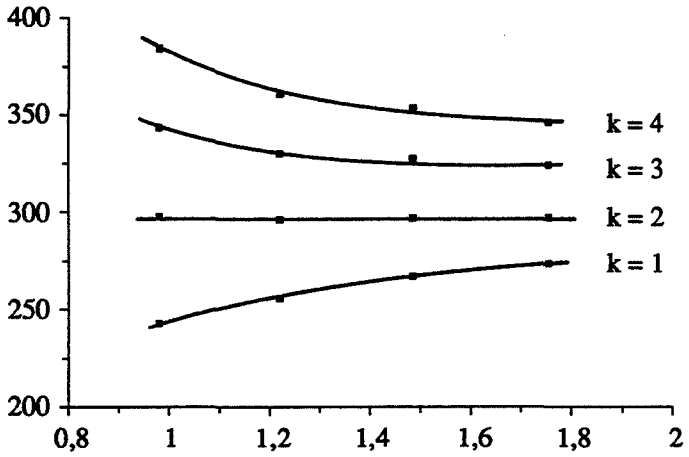


Figure III - 23 : Détermination expérimentale de l'épaisseur d'une couche mince de SnO_2 par réflectivité des rayons X (pour k = 2, e = 298 ± 10 Å)

Cette méthode simple, rapide, non destructive, et ne nécessitant pas de préparation spéciale d'échantillon (dépôt sur substrat plan : verre poli ou silicium poli), nous permet de mesurer des épaisseurs dans un domaine 100-700 Å avec une très grande précision, de l'ordre de 5 à 10 %.

II.2. Couches intermédiaires : méthode optique

Cette méthode classique a d'abord été utilisée pour des mesures d'épaisseurs de couches de SiO_2 [8], avant d'être adaptée aux couches minces de SnO_2 [9]. Celles-ci étant transparentes, leur épaisseur a été mesurée grâce à un procédé simple d'interférence en lumière blanche.

Lorsqu'un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde λ se réfléchit sur une surface polie recouverte d'une couche d'épaisseur e et d'indice optique n, il se créé un déphasage entre le rayon 1 réfléchi par l'interface air / couche et le rayon 2 réfléchi par l'interface couche / substrat (figure III-24).

Ce déphasage, et donc la longueur d'onde du rayonnement résultant de l'interférence entre les rayons 1 et 2, va dépendre de l'épaisseur e que l'on veut déterminer et de l'indice optique du SnO_2 que l'on connait (dans le visible, $n \approx 2$).

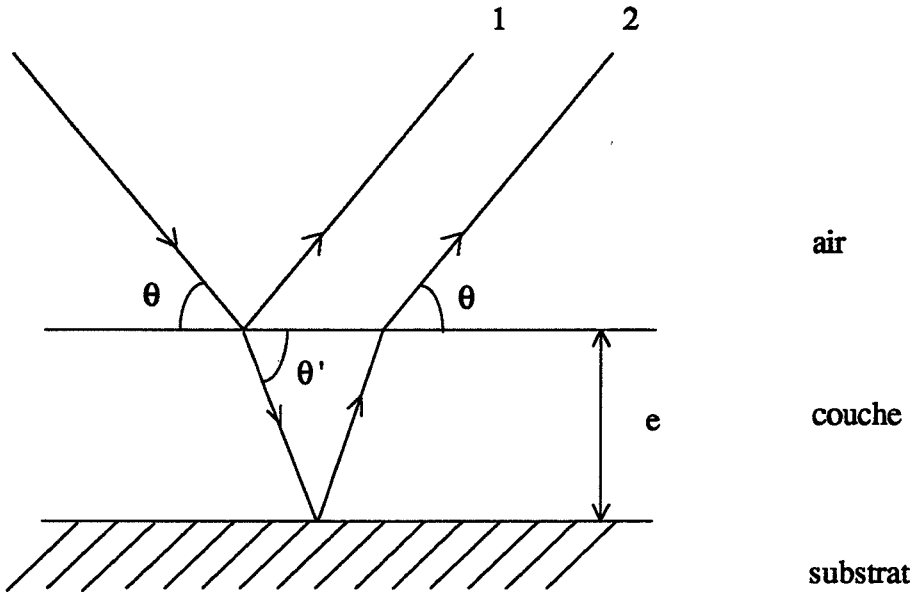


Figure III - 24 : Méthode optique de détermination de l'épaisseur d'une couche mince transparente

Lorsque l'on applique cette méthode en lumière blanche et sous incidence normale ($\theta = 90°$) sur un substrat réfléchissant en silicium poli, la couche apparait avec une couleur caractéristique de l'épaisseur (tableau III-25).

Cette méthode qui permet de déterminer l'épaisseur par simple appréciation de la couleur de la couche peut paraître rudimentaire; cependant, elle s'avère assez précise dans la mesure où certaines couleurs apparaissent brusquement (par exemple la couleur bleu foncé à 720 Å). Nous avons d'ailleurs vérifié qu'il existe une bonne corrélation entre les couches les plus minces mesurées par cette méthode et par réflectivité des rayons X.

Couleur	Epaisseur (Å)	Couleur	Epaisseur (Å)
gris	0	bleu clair-vert	820
blanc	250	bleu clair	1210
blanc-brun	510	bleu pâle-vert	1260
brun clair	550	vert-jaune	1350
brun foncé	600	orange	1500
rouge brun	640	pourpre	1800
mauve foncé	660	violet rouge	2000
bleu foncé	720	bleu	2200

Tableau III - 25 : Correspondance entre la couleur du dépôt de SnO_2 et son épaisseur (d'après [9])

II.3. Couches épaisses : MEB

En ce qui concerne les couches très épaisses (e > 1 µm) correspondant à plusieurs heures de dépôt, il était intéressant de vérifier que les vitesses de dépôt calculées pour de faibles durées de dépôt restaient constantes.

L'observation au MEB de couches de SnO_2 déposées sur silicium, sur lesquelles on a effectué une fracture nette, permet de visualiser la tranche du dépôt, et donc d'en mesurer l'épaisseur (figure III-26). Cette méthode n'est pas très précise, mais elle nous permet de confirmer les vitesses de dépôt calculées pour les couches minces, et prouve également que les paramètres de dépôt restent constants durant toute la durée du dépôt.

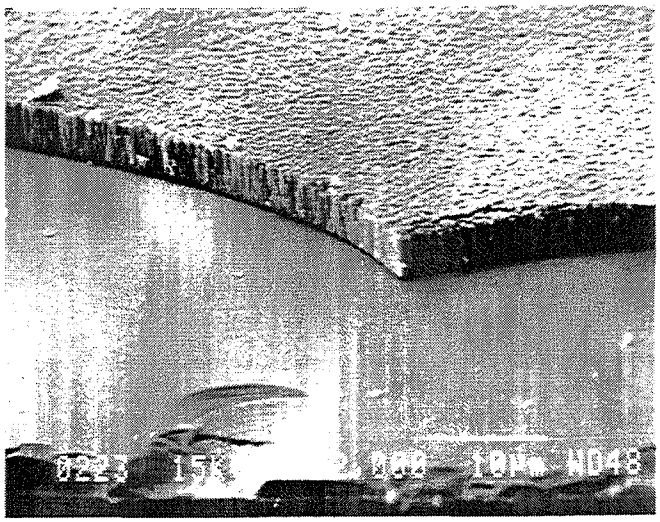


Figure III - 26 : Micrographie MEB d'une couche mince de SnO_2 déposée par CVD sur silicium (T_d = 450°C)

III. Etude cristallographique

III.1. Analyse par diffraction X

III.1.1. Structure cristallographique

La variété allotropique du dioxyde d'étain déposé en couche mince par CVD est la cassitérite (figure III-27). On peut vérifier que pour les dépôts "standards" (e < 2000 Å), il n'y a pas d'effet d'orientation préférentielle, puisque les intensités relatives des différents pics de diffraction correspondent à celles de la référence cassitérite.

La structure cassitérite est de type rutile (système tétragonal). Les paramètres de la maille élémentaire ont pour valeur a = b = 4,737 Å, et c = 3,185 Å (figure III-28). La maille élémentaire contient deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Les rayons ioniques de O^{2-} et de Sn^{4+} sont respectivement de 1,40 Å et de 0,71 Å.

Chaque atome d'étain est situé au centre d'un octaèdre formé par six atomes d'oxygène. La coordinence de l'étain est donc six. Chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés approximativement au sommet d'un triangle équilatéral.

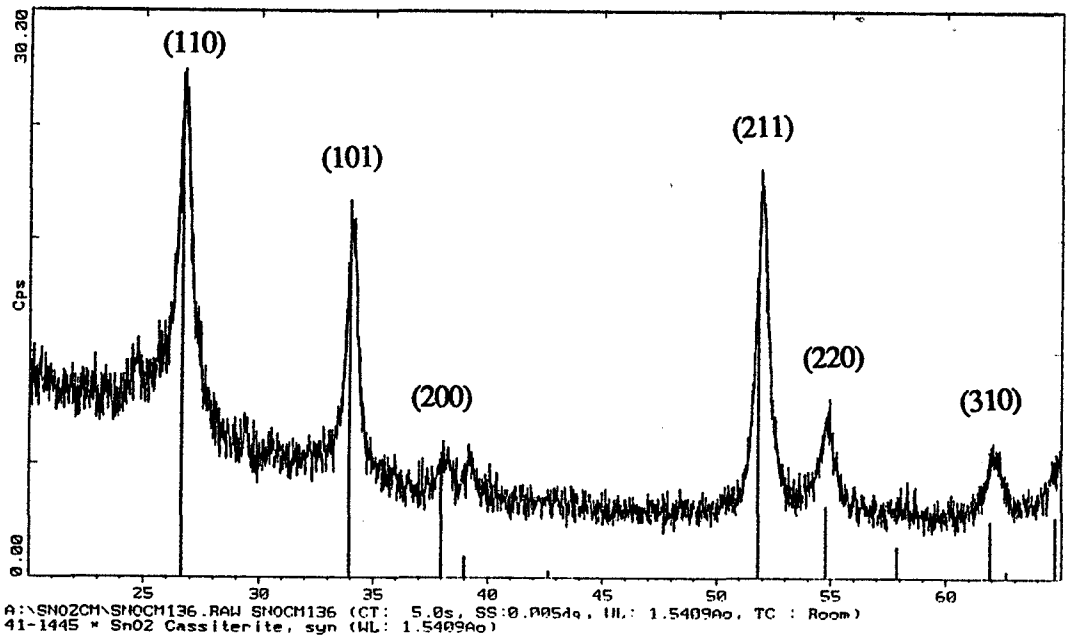


Figure III - 27 : Diffractogramme d'une couche mince de SnO_2 déposée par CVD (T_d = 475°C / e = 720 Å / non recuit)

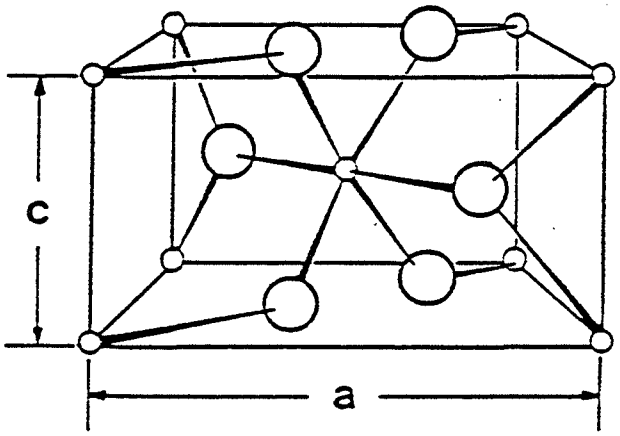


Figure III - 28 : Maille élémentaire du dioxyde d'étain cassitérite

Les plans de forte densité atomique sont les plans (111), (110) et (100) qui constituent les plans de clivage privilégiés. Ils sont représentatifs de la surface du dioxyde d'étain.

III.1.2. Influence du substrat

La nature du substrat peut influer sur l'orientation cristalline d'un dépôt en couche mince. C'est le cas notamment lorsque l'on veut faire de l'épitaxie, c'est-à-dire de la croissance cristalline dans une direction cristallographique définie. Le substrat doit alors cristalliser dans le même système que le dépôt, être orienté selon la direction (h k l) souhaitée, et avoir des paramètres de mailles peu différents de ceux de la couche déposée.

Nous avons effectué des dépôts CVD de dioxyde d'étain sur différents substrats en silicium (100) et (111), alumine α, et sur différents types de verres (figure III-29).

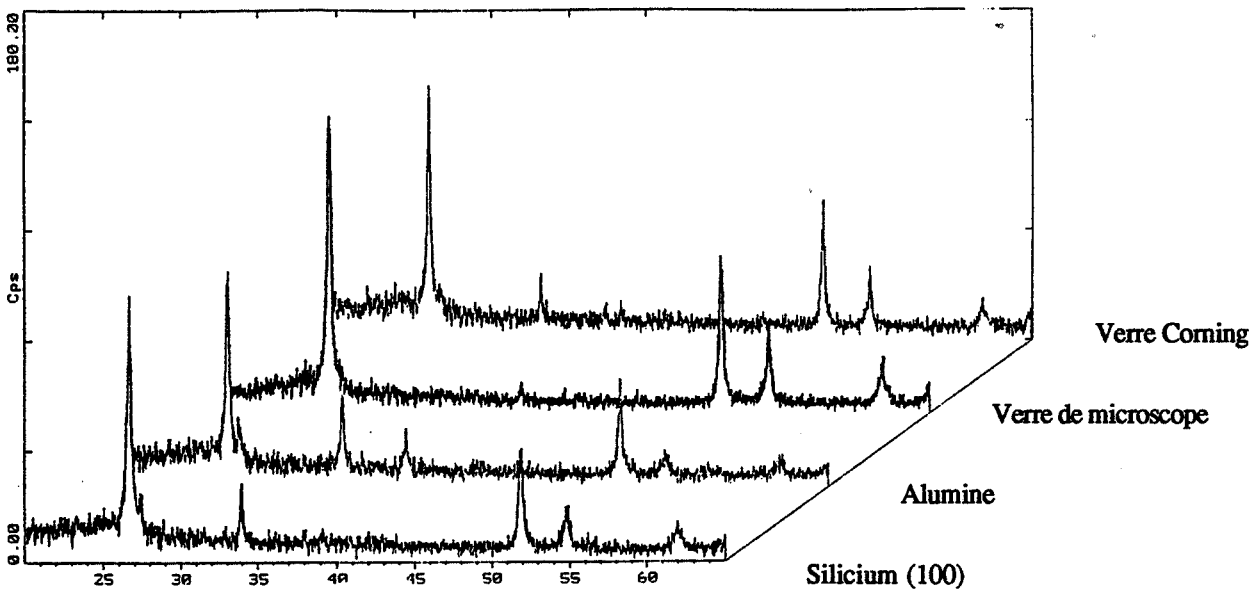


Figure III - 29 : Diffractogrammes de couches minces de SnO_2 déposées par CVD sur différents substrats (T_d = 500°C / e = 1500 Å / non recuit)

Nous pouvons voir sur les diffractogrammes qu'il n'y a pratiquement pas d'influence du substrat sur l'orientation cristalline du SnO_2 déposé. Nous retrouvons bien sur chaque diffractogramme les principales raies de diffraction du SnO_2 cassitérite, et nous considérerons par la suite qu'il n'y a pas d'effet de texture induit par la nature du substrat. Cela a d'ailleurs été vérifié pour des dépôts de différentes épaisseurs et effectués à différentes températures.

III.1.3. Influence de la température de dépôt

Nous avons vu que lorsque la température de dépôt augmente, cela correspond à une augmentation de la taille moyenne des grains (figure III-11). Lorsque l'on étudie les diffractogrammes de couches minces de SnO_2 déposées à différentes températures (cf. figure III-30), nous voyons qu'une augmentation de température de dépôt se traduit par une meilleure résolution et un affinement des pics de diffraction.

Les dépôts effectués à basse température sont amorphes (T_d < 350°C), et plus la température de dépôt est élevée, et meilleure semble la cristallisation. Notons que pour des dépôts standards (e < 2000 Å), il n'y a pas de phénomène d'orientation préférentielle en fonction de la température de dépôt.

Des recuits successifs effectués à 600°C et 800°C sur ces mêmes dépôts ne modifient pas l'allure des diffractogrammes, ni l'évolution en fonction de la température de dépôt (figures III-31 et III-32).

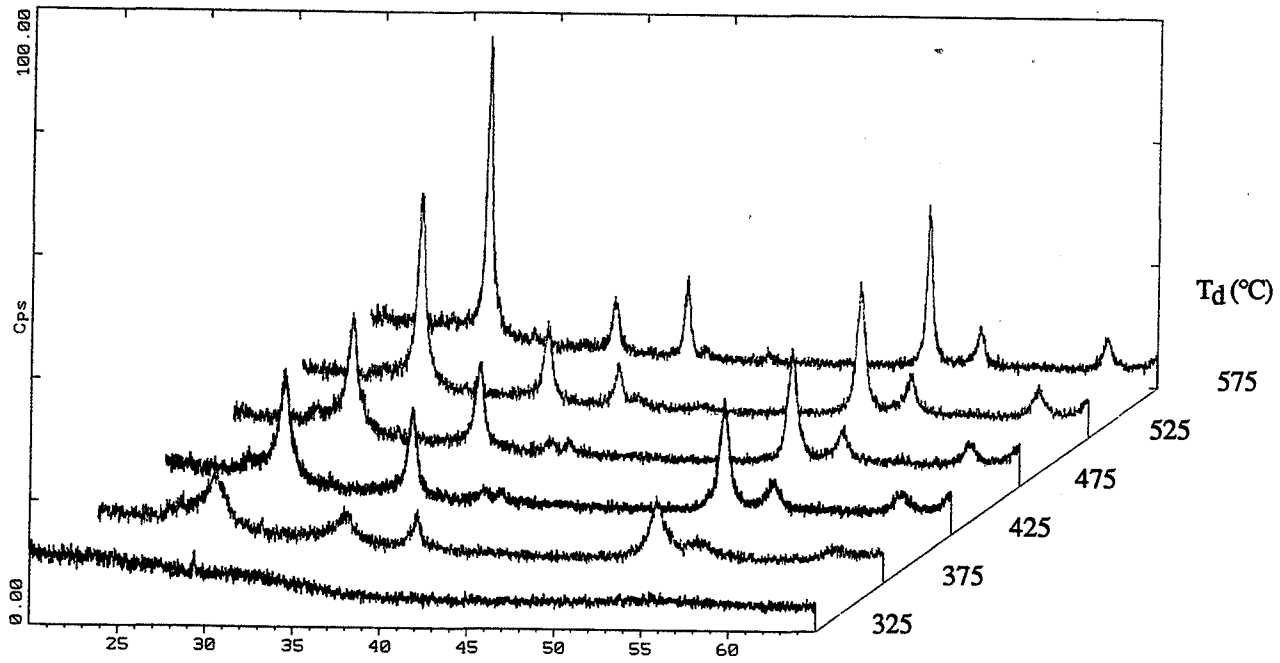


Figure III - 30 : Diffractogrammes de couches minces de SnO_2 déposées par CVD à différentes températures (e = 720 Å / non recuit)

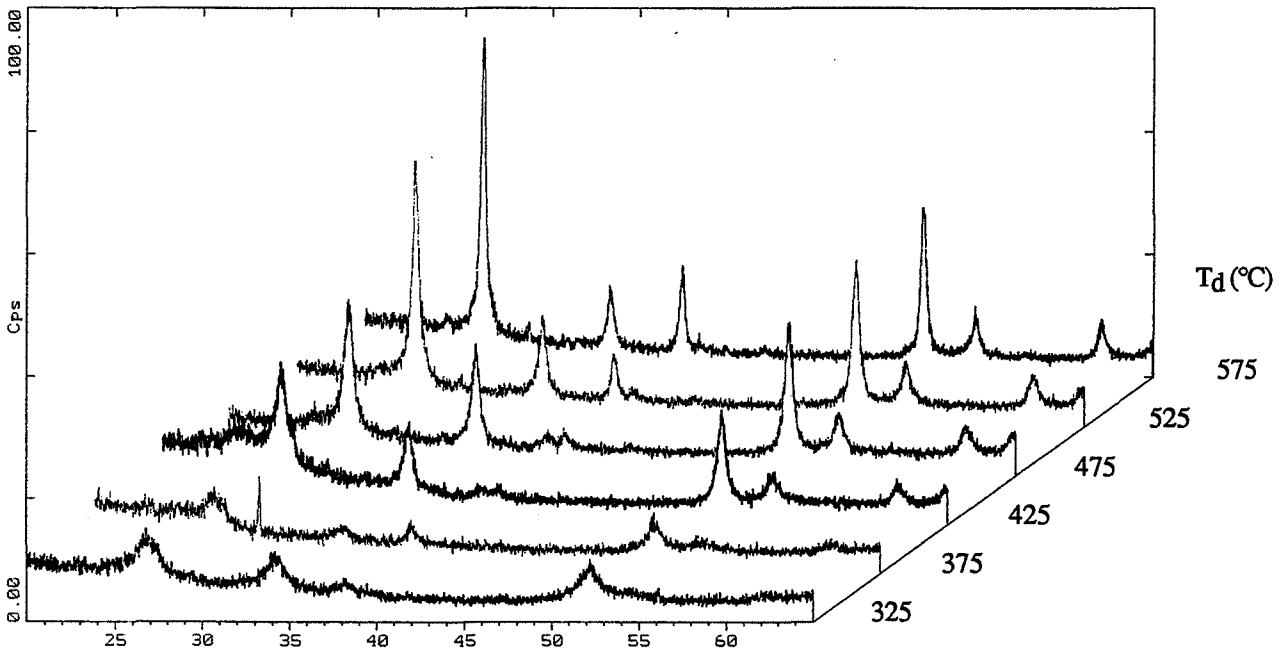


Figure III - 31 : Diffractogrammes de couches minces de SnO_2 déposées par CVD à différentes températures (e = 720 Å / recuit 17 h à 600 °C)

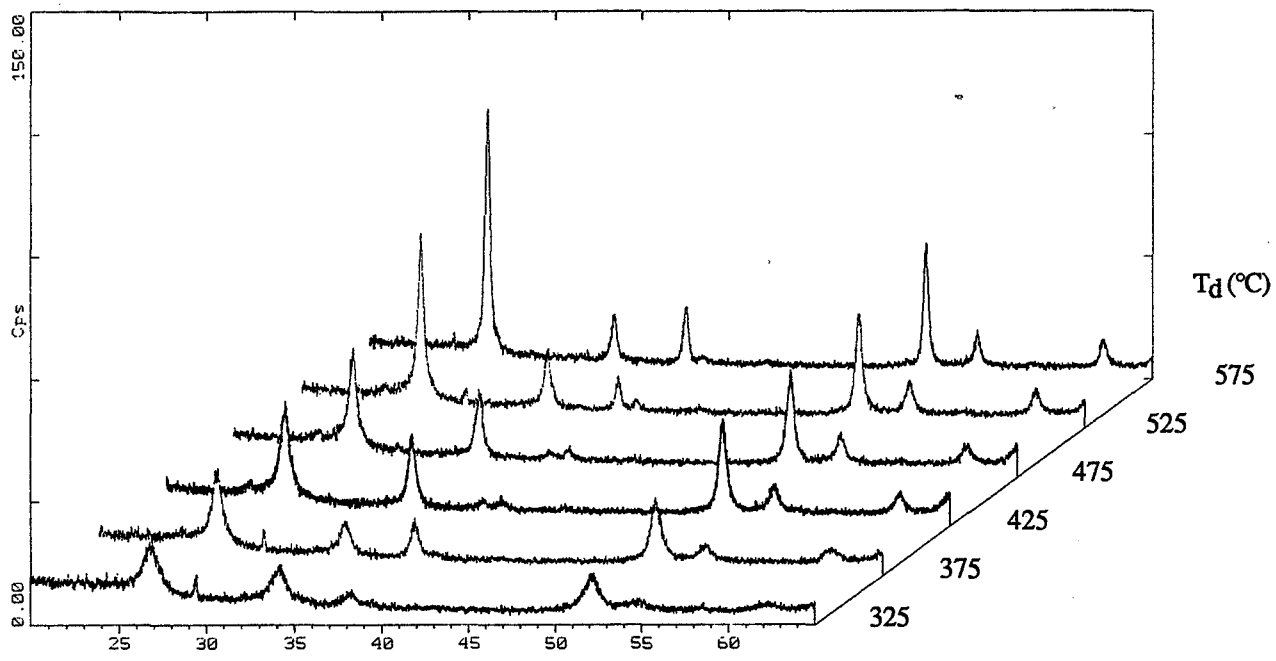


Figure III - 32 : Diffractogrammes de couches minces de SnO_2 déposées par CVD à différentes températures (e = 720 Å / recuit 17 h à 600°C + 13 h à 800°C)

III.1.4. Influence du recuit

Les recuits sont effectués sous air ambiant à une température supérieure à la température de dépôt, afin de "stabiliser" la couche mince de SnO_2, et d'obtenir ainsi des caractéristiques électriques stables en fonction du temps. Généralement, nous effectuons un recuit pendant une nuit (≈ 16 h) à 600°C.

Nous avons vu au paragraphe I.4. (figures III-14 à III-16) que le recuit provoque une recristallisation des dépôts de SnO_2, ce qui se traduit sur les diffractogrammes par un affinement de pic (grossissement de grains), et par une augmentation de l'intensité diffractée.

Cependant, nous voyons que pour les dépôts déjà cristallisés (figures III-15 et III-16), un recuit même important (13 h à 800°C) ne modifie pas l'allure générale du diffractogramme, c'est-à-dire que le grossissement de grain est homogène pour toutes les directions (h k l), et les intensités relatives des pics sont conservées.

Cela est également le cas si l'on fait varier la température de recuit (figure III-33).

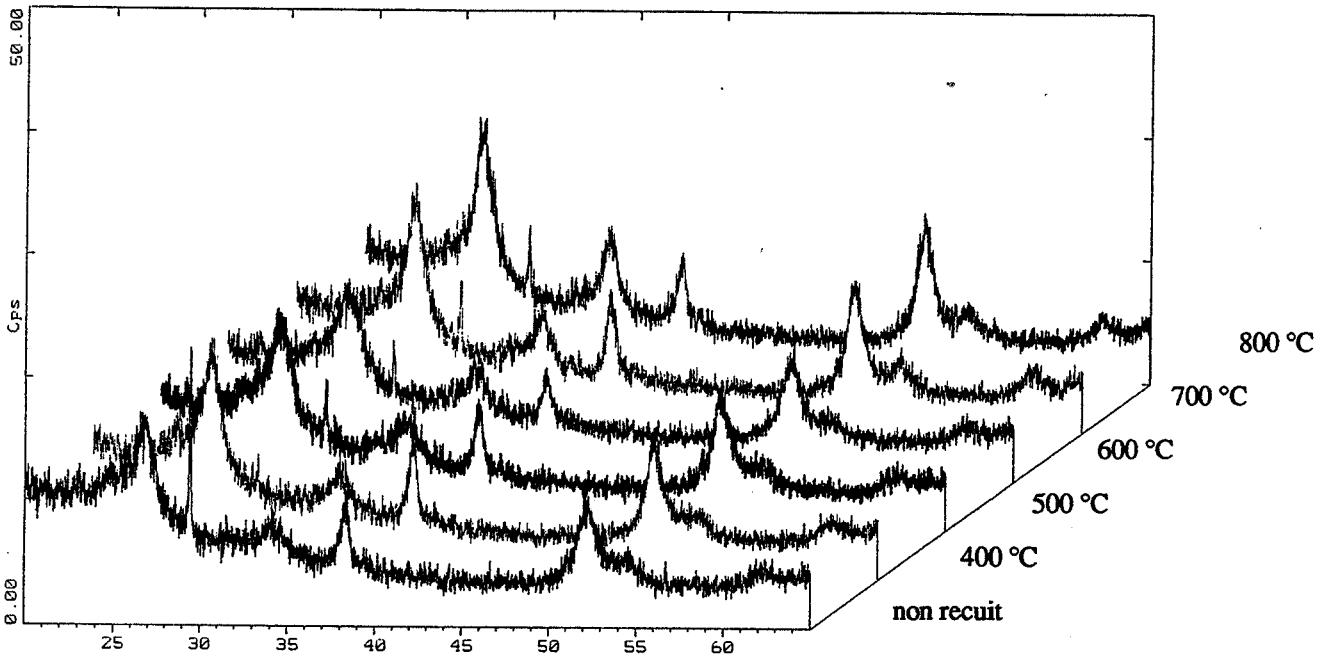


Figure III - 33 : Diffractogrammes de couches minces de SnO_2 CVD recuites à différentes températures pendant 4 h (T_d = 400°C / e = 720 Å)

III.1.5. Influence de l'épaisseur

Les vitesses de dépôt restant constantes en fonction du temps (figure II-18), cela revient à étudier l'influence de la durée de dépôt. Lorsque celle-ci augmente et devient importante (plusieurs heures de dépôt), certaines orientations cristallographiques deviennent prépondérantes par rapport aux autres. Ce phénomène est dépendant de la température de dépôt.

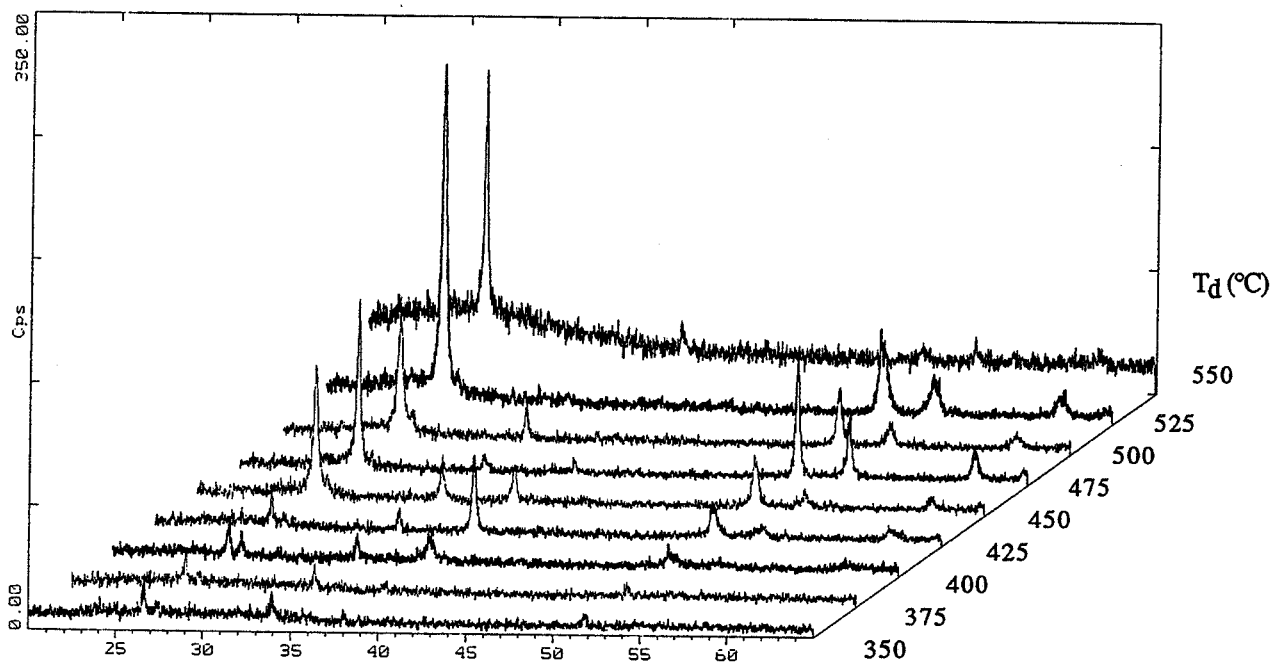


Figure III - 34 : Diffractogrammes en incidence rasante (α = 0,7°) de couches minces de SnO_2 déposées par CVD à différentes températures (e = 5000 Å / non recuit)

Dans le but de comparer la surface de l'échantillon par rapport au volume, nous avons effectué des clichés de diffraction X en incidence rasante ($\alpha = 0,7°$) et en θ-2θ sur des couches minces de 5000 Å d'épaisseur déposées entre 350 et 550°C. L'incidence rasante à 0,7° concerne les 1000 Å de surface, alors que le montage en θ-2θ concerne l'ensemble de la couche (figures III-34 et III-35).

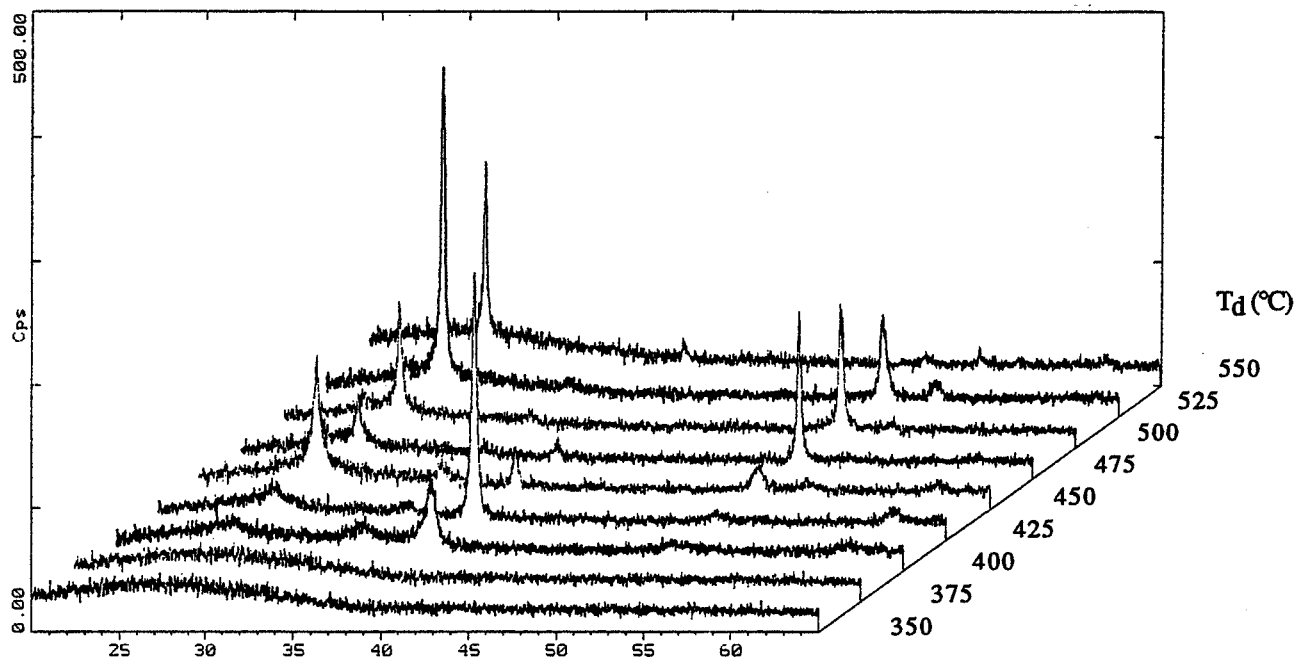


Figure III - 35 : Diffractogrammes en θ–2θ de couches minces de SnO_2 déposées par CVD à différentes températures (e = 5000 Å / non recuit)

Nous voyons que sous incidence rasante (figure III-34), certains pics de diffraction (les raies (101), (220) et (310)) apparaissent plus nettement qu'en θ-2θ. Nous pouvons expliquer ce phénomène de deux façons différentes :

- Il peut exister, du fait du "recuit in situ" auquel sont soumis les premiers empilements de grains constituant le dépôt, un gradient d'orientation des grains entre le coeur et la surface de la couche. Dans cette hypothèse, si l'on examine l'échantillon déposé à 450°C, les grains sont orientés de manière aléatoire en surface, donnant notamment des pics de diffraction à 54 et 62° 2θ (raies (220) et (310)), alors que dans le reste de la couche (figure III-35), ils sont principalement orientés selon les directions (110), (211) et (200).

- Cependant, il faut également tenir compte du fait que les montages en α-2θ et θ-2θ sont différents, et il est connu que les intensités relatives en diffraction rasante et classique peuvent être différentes sur un même échantillon. Cela est probablement dû au fait que dans ces deux montages, les parcours du rayonnement X dans le SnO_2 sont très différents. Or, l'intensité diffractée mesurée par le compteur dépend d'un terme d'absorption. Ainsi en incidence rasante, du fait du plus grand chemin parcouru par le rayonnement X incident, l'intensité diffracté est plus faible, et l'on voit mieux ressortir les petits pics ((101), (220) et (310)).

Si l'on étudie maintenant l'influence de l'épaisseur des couches minces de SnO_2 sur l'orientation cristalline (figures III-30 et III-34), nous voyons qu'il y a un effet de "texturation" des couches en fonction de l'épaisseur. Pour des couches de 5000 Å d'épaisseur, vers 425°C, l'orientation principale est la direction (200), alors qu'à des températures plus élevées, il s'agit des directions (211) et surtout (110).

Cet effet de texturation semble d'ailleurs évoluer en fonction de l'épaisseur de la couche (et donc de la durée du dépôt), comme le montre la figure III-36 relative à des couches de 720, 5000 et 35 000 Å (3,5 µm).

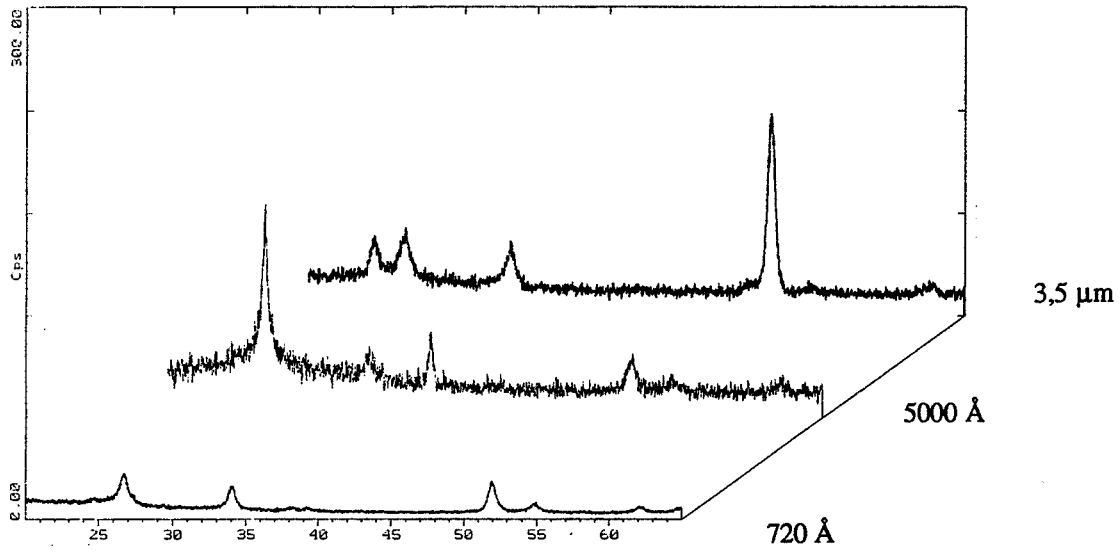


Figure III - 36 : Difractogrammes en α-2θ (720 Å) et θ-2θ (5000 Å et 3,5 µm) de couches minces de SnO_2 déposées par CVD à 450°C

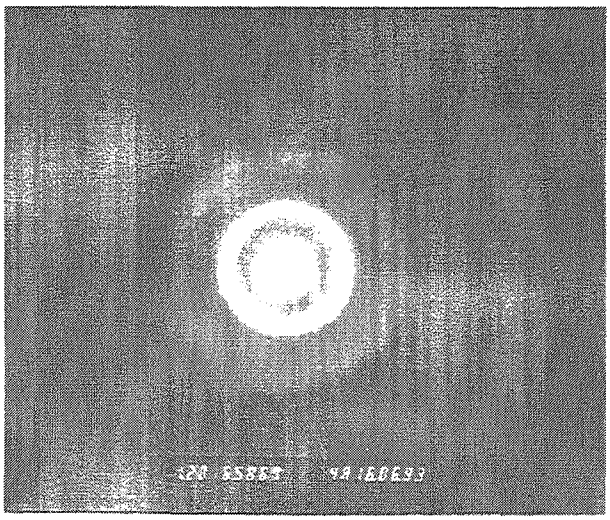
En résumé, nous pouvons dire que pour les dépôts dont l'épaisseur est inférieure à 2000 Å, lorsque la température de dépôt est supérieure à 350°C, ceux-ci sont formés de grains de SnO_2 orientés aléatoirement.

Pour les dépôts plus épais (plusieurs milliers d'Angströms), il peut apparaitre certaines orientations préférentielles dépendant de la température et de la durée de dépôt, sans qu'il nous soit vraiment possible de prévoir et d'expliquer rigoureusement cet effet de texturation des couches.

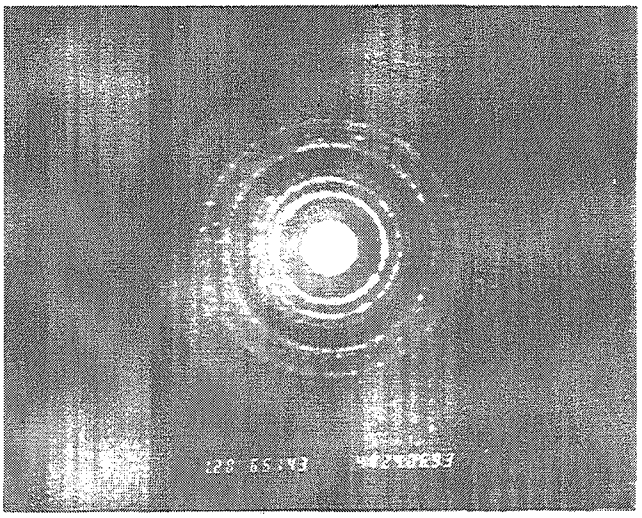
III.2. Analyse par microscopie électronique en transmission

Cette technique est complémentaire de la diffraction des rayons X et vient confirmer sur des dépôts très minces (100 à 200 Å) ce qui a été mis en évidence sur des couches beaucoup plus épaisses.

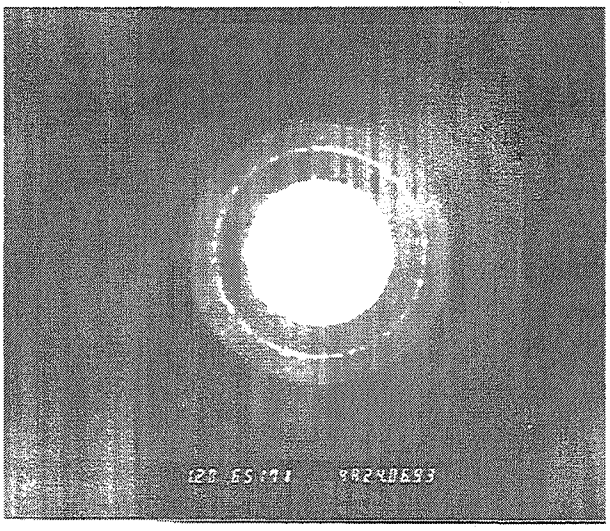
Ainsi, nous avons effectué des clichés de diffraction sur des couches déposées à différentes températures (figure III-37).



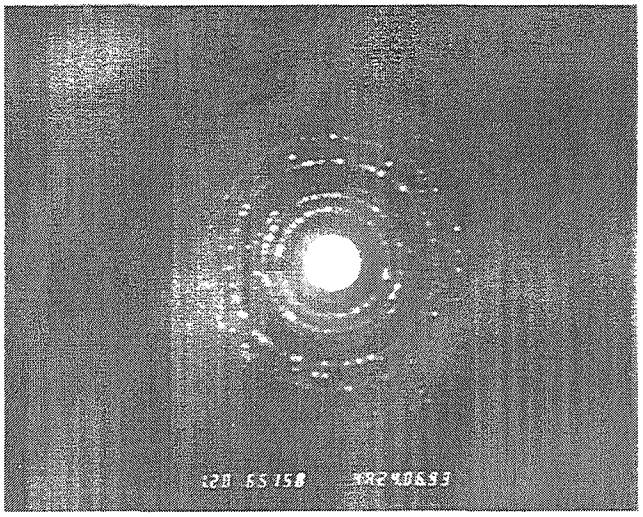
a) $T_d = 325$ °C



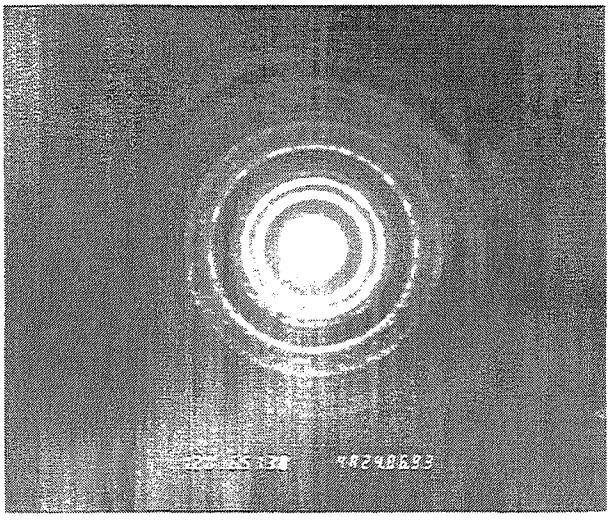
d) $T_d = 475$ °C



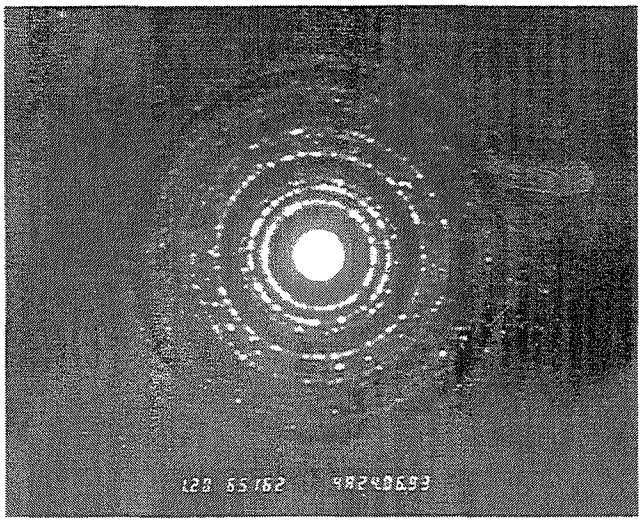
b) $T_d = 375$ °C



e) $T_d = 525$ °C



c) $T_d = 425$ °C



f) $T_d = 575$ °C

Figure III - 37 : Clichés de diffraction électronique effectués au MET sur des couches minces de SnO_2 déposées à différentes températures (non recuit)

A basse température (325°C), la micrographie présente des anneaux de diffusion caractéristiques d'une structure amorphe. Lorsque la température de dépôt augmente, on voit apparaître de plus en plus nettement des taches de diffraction, représentatives de la symétrie du cristal.

Cette simple analyse qualitative nous permet de vérifier que les couches minces de SnO_2 déposées par CVD sont d'autant mieux cristallisées que la température de dépôt est élevée. On s'attendait évidemment à une évolution dans ce sens, comme nous l'avions déjà observé en diffraction X.

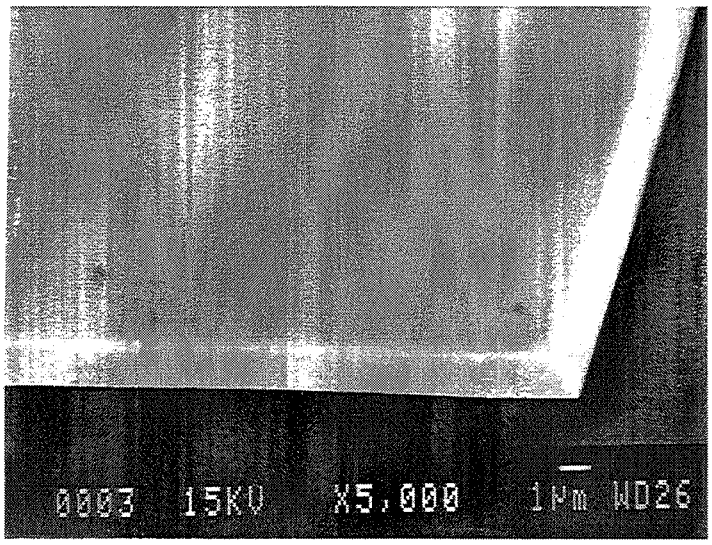
IV. Texture du dépôt de SnO_2

Nous entendons dans ce terme "texture" l'aspect structural de la couche de SnO_2 d'un point de vue macroscopique, et non la structure cristallographique au niveau atomique comme il en a été question au paragraphe précédent.

IV.1. Analyse au microscope électronique à balayage

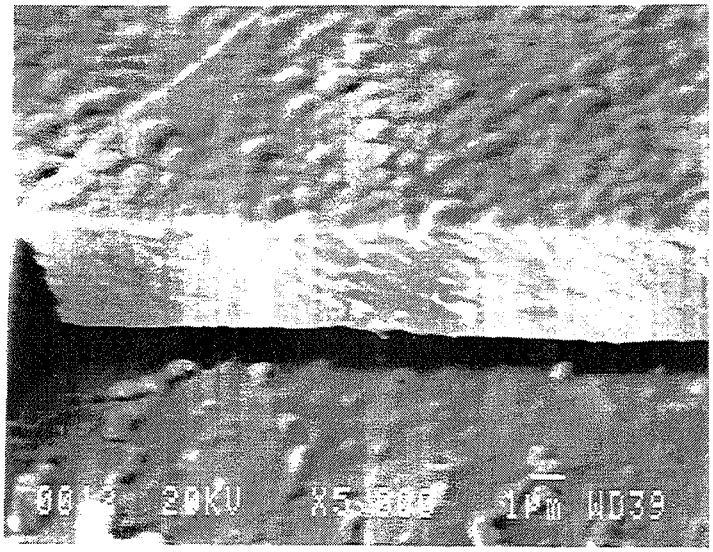
Des observations au MEB ont pu être réalisées sur des couches de SnO_2 relativement épaisses (au moins plusieurs milliers d'angströms), ce qui correspond à des durées de dépôt importantes (plusieurs heures). Les dépôts de couches minces de SnO_2 sont effectués sur un substrat en silicium poli. Après le dépôt, on effectue une cassure du substrat de silicium, ce qui provoque également une fracture nette de la couche de SnO_2. Il est ainsi possible d'observer la surface de même que la tranche du dépôt au MEB.

Par cette technique, nous avons pu mettre en évidence des différences de structure des couches déposées par CVD, conformément à ce que prédit la théorie (cf. Chapitre II, paragraphe IV.3.). Ainsi, lorsque la température de dépôt augmente, on passe d'une structure régulière et amorphe à basse température à une structure colonnaire à partir de 450°C environ (figure III-38).

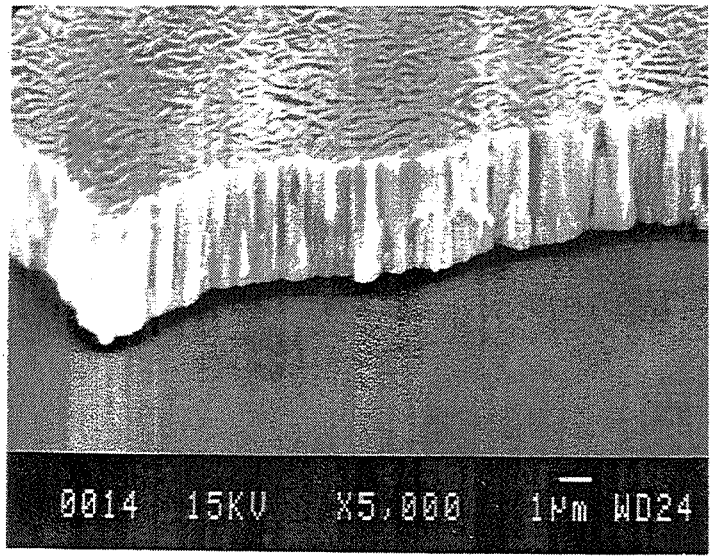


a) $T_d = 350\,°C$

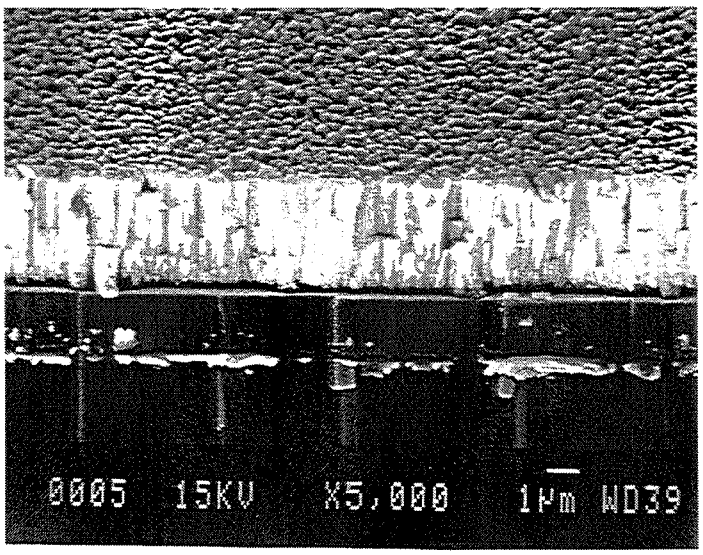
Figure III - 38 : Micrographies MEB de couches minces de SnO_2 déposées par CVD à différentes températures sur un substrat en silicium (grossissement 5 000)



b) $T_d = 400$ °C



c) $T_d = 450$ °C



d) $T_d = 500$ °C

Figure III - 38 : Micrographies MEB de couches minces de SnO_2 déposées par CVD à différentes températures sur un substrat en silicium (grossissement 5 000)

A partir de 400°C (b), la surface du dépôt devient granulaire. Lorsque la structure devient colonnaire, on voit que chaque mamelon ou dôme correspond au sommet d'une colonne. En général, le dôme d'une colonne a une forme à peu près hémisphérique (d), cependant, celui-ci peut prendre une forme allongée (c), ce qui correspondrait à des colonnes en forme de bâtonnets.

A plus haute température (d), il semble que les colonnes se soient élargies et soient moins en contact les unes avec les autres, en laissant notamment plus d'espace pour la pénétration gaz à l'intérieur des couches, comme nous le verrons au chapitre V.

IV.2. Analyse par microscopie à force atomique

Le microscope à force atomique fait partie d'un nouveau type de microscopie électronique appelée microscopie en champ proche, ou encore à sonde locale [10, 11].

Le principe de ce type de microscopie consiste à approcher une sonde au voisinage d'une surface et à mesurer localement, et de manière contrôlée, l'interaction entre la sonde et la surface. Cette interaction concerne le courant tunnel dans le cas du microscope à effet tunnel (découvert en 1982), et les forces interatomiques dans le cas du microscope à force atomique (1986).

Ce dernier est donc constitué d'une pointe très fine fixée sur un microlevier-lame de ressort. Lorsque la pointe est approchée au voisinage d'une surface, une force d'interaction provoque une déflexion du ressort, proportionnellement à cette force, et donc à la distance pointe-surface (figure III-39). La déviation du microlevier mesurée par un détecteur sert de signal d'erreur pour l'asservissement qui monte ou descend la surface analysée afin de garder la déviation constante. Le balayage de la surface par la pointe permet de reconstituer la topographie de cette surface.

Des couches minces de SnO_2 déposées par CVD à 400, 500 et 600°C ont été analysées par cette technique par la société Instrumat (figure III-40).

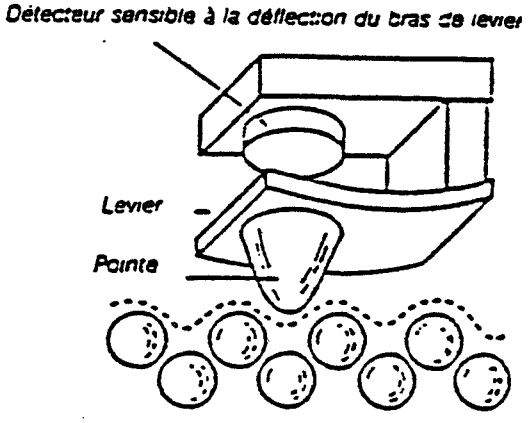
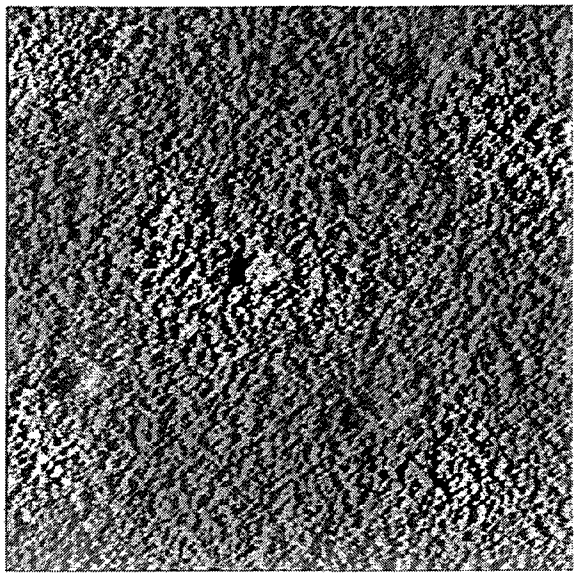
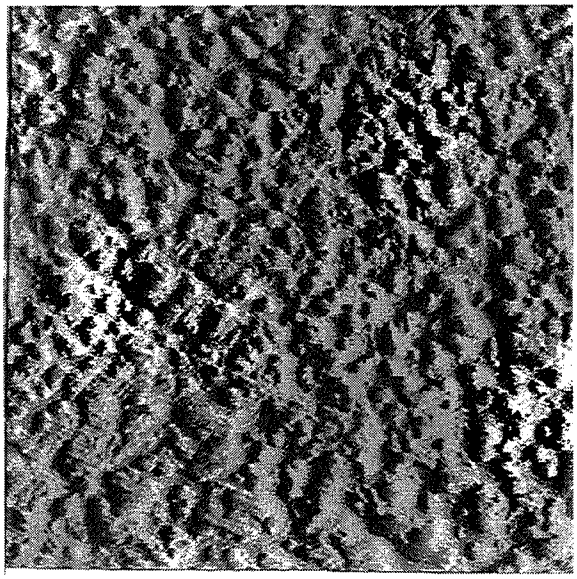


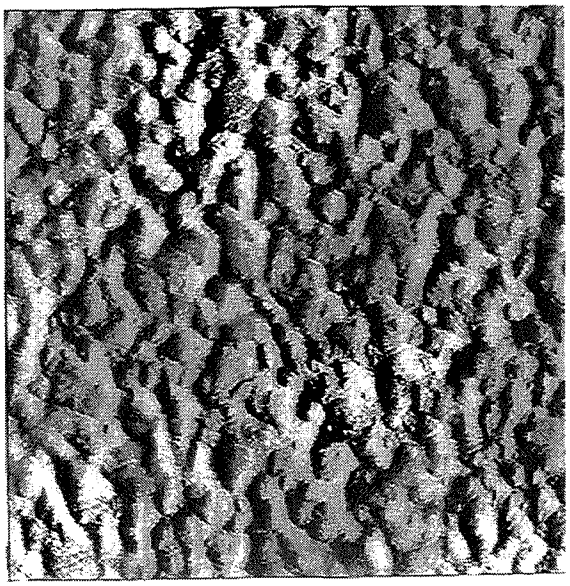
Figure III - 39 : Principe de détection du microscope à force atomique



a) $T_d = 400$ °C



b) $T_d = 500$ °C



c) $T_d = 600$ °C

200 Å

Figure III - 40 : Topographies de surface obtenues au microscope à force atomique pour des couches minces de SnO_2 déposées par CVD à différentes températures (e = 720 Å / non recuit)

On retrouve bien l'aspect granulaire de surface qui avait été observé au MEB (cf. figure III-38). Lorsque la température de dépôt passe de 400 à 600°C, la taille des mamelons de surface augmente, ce qui correspond à une augmentation de la rugosité de surface. Cette rugosité est de 26, 50 et 80 Å pour les dépôts effectués à 400, 500 et 600°C. Les tailles respectives de ces mamelons peuvent être estimées à environ 150, 250 et 400 Å. Celles-ci sont tout à fait comparables aux tailles de grains observées en MET ou mesurées par diffraction X sur des couches de même épaisseur (700 Å).

Par contre, sur les photos de MEB (figure III-38) correspondant à des dépôts beaucoup plus longs (plusieurs heures), les tailles des mamelons de surface sont plus importantes (1000 Å à 1 µm).

On peut donc penser que pour les dépôts "minces" ($e < 1000$ Å), déposés à température élevée ($T_d \geq 450$°C), la structure n'est pas encore bien organisée, et correspond plutôt à un empilement de grains, dont on voit la dernière couche en surface (figure III-40).

Par contre, pour les dépôts "épais" ($e > 1$ µm) effectués à une température supérieure à 450°C, on distingue nettement une croissance de type colonnaire (cf. figure III-38). Ces colonnes de plusieurs milliers d'Angströms de diamètre sont probablement constituées d'amas de grains, et les mamelons observés en surface correspondent aux dômes des colonnes et non à des grains de SnO_2.

IV.3. Mesures de densité

Les observations faites au MEB sur des couches épaisses de SnO_2 laissent supposer que celles-ci sont très compactes et très denses. Cependant, les micrographies de MET effectuées sur les couches les plus minces montrent bien que celles-ci sont constituées d'empilements non jointifs de grains. On peut donc supposer que les dépôts minces seront moins denses que les dépôts plus épais.

IV.3.1. Gravimétrie

En ce qui concerne les couches les plus épaisses (quelques microns d'épaisseur), nous avons calculé une densité moyenne par simple différence de masse avant et après le dépôt, l'épaisseur de la couche ayant été mesurée au MEB.

Ainsi, pour un dépôt effectué à 450°C pendant 18 h 30 sur un substrat en alumine de 5 cm de côté, l'épaisseur estimée au MEB est de $3,7 \pm 0,2$ µm ; la différence de masse est de $6,61 \pm 0,01.10^{-2}$ g ; le volume de la couche est de $9,25.10^{-3}$ cm^3. La densité calculée est de :

$$\rho_{exp} \approx 7,10 \pm 0,40 \text{ g / cm}^3$$

Or, la densité théorique du dioxyde d'étain monocristallin est de l'ordre de 6,95 g/cm^3. Toutes les mesures effectuées par gravimétrie sur des couches minces déposées sous différentes conditions ont donné, aux erreurs d'expérience près, des densités voisines de 7 g/cm^3.

Nous voyons donc que pour les couches d'une certaine épaisseur, (e > 5000 Å), le taux de compacité est maximum (ce qui revient à dire que la porosité de la couche est nulle ou très faible), et la densité moyenne est celle du SnO_2 monocristallin.

Qu'en est-il des couches les plus minces ? De même que pour la détermination de l'épaisseur, le problème de la mesure de la densité s'est posé en ce qui concerne les couches très minces que nous utilisons pour les mesures électriques (e < 1000 Å).

IV.3.2. Réflectométrie X

IV.3.2.1. Méthodologie expérimentale

L'exploitation des courbes de reflectivité R (θ) à partir desquelles nous déterminons l'épaisseur du dépôt (cf. paragraphe II.1.) nous a également permis de mesurer la densité moyenne des couches de SnO_2.

En effet, nous avons vu que l'indice de réfraction dans le domaine des rayons X s'écrit $n = 1 - \delta$, avec $\delta \approx 1{,}3.10^{-6}\ \rho.\lambda^2$. Si l'on utilise la relation de Snell-Descartes qui relie l'angle critique θ_c au coefficient δ ($\theta_c \approx \sqrt{2\delta}$), il est possible d'exprimer la densité ρ en fonction de θ_c :

$\theta_c^2 = 2{,}6.10^{-6}\ \rho.\lambda^2$

ou encore :

$$\rho = 49{,}369\ (\theta_c)^2$$

avec ρ : g / cm³

θ_c : degré

Ainsi, la densité de la couche est directement proportionnelle à la valeur de l'angle critique.

Détermination de θ_c [12]

L'angle critique peut se déduire directement des courbes R = f (θ). Pour des corps peu absorbants (peu denses), la chute de réflectivité est importante, mais elle l'est d'autant moins que la densité augmente, et de toutes façons, la détermination de θ_c par cette méthode est peu précise.

Il est préférable d'utiliser l'équation de Bragg modifiée : $\sin^2 \theta_k = \theta_c^2 + \left(k + \frac{1}{2}\right)^2 \frac{\lambda^2}{4e^2}$

θ_k : position du maximum d'interférence à l'ordre k
e : épaisseur de la couche.

Si l'on trace :

$$\sin^2 \theta_k = f\left(k+\frac{1}{2}\right)^2$$

on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine vaut θ_c^2 et la pente $\lambda^2/4e^2$.

Exemple pratique :

Soit un dépôt CVD effectué sur un substrat en verre poli à 400°C pendant 20 minutes. A partir de la courbe de réflectivité R (θ) (figure III-41), on relève une série de valeurs des maxima θ_k. A partir de la relation de Kiessig :

$$e = \frac{\lambda}{2}\sqrt{\frac{2k+2}{\sin^2 \theta_{k+1} - \sin^2 \theta_k}}$$

et en effectuant un calcul itératif sur les valeurs de θ_k relevées, on détermine des couples de valeurs (θ_k, k), ainsi que la mesure de l'épaisseur e.

A partir de la courbe :

$$\sin^2 \theta = f\left(k+\frac{1}{2}\right)^2$$

(figure III-42), on en déduit θ_c, et donc ρ. Dans cet exemple, on a :

$\theta_c^2 = 3{,}6219.10^{-5} \Rightarrow \theta_c = 0{,}345$ deg $\Rightarrow$ **$\rho = 5{,}89$ g/cm^3**

avec θ_c en radian

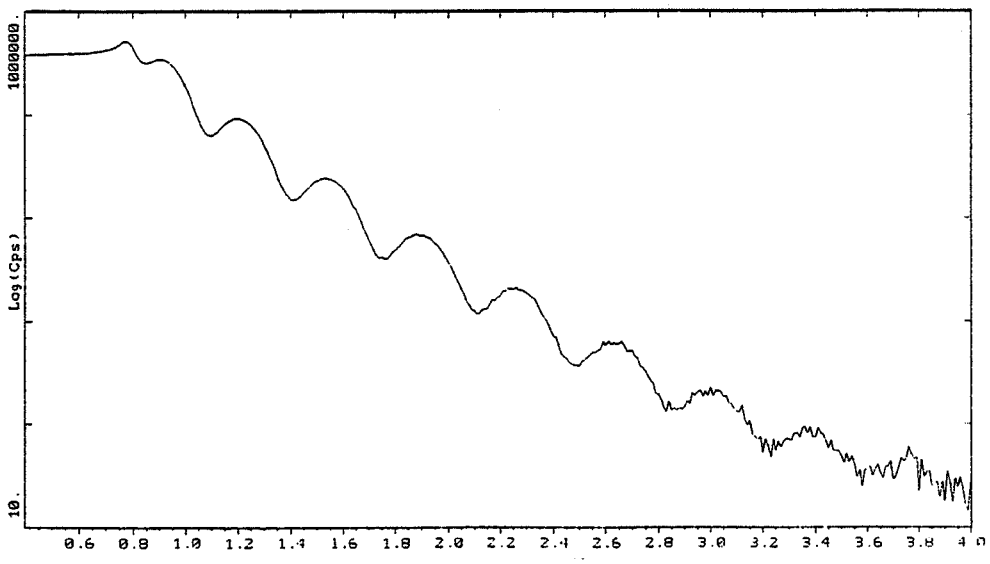


Figure III - 41 : Courbe expérimentale de réflectivité R (θ) d'une couche mince de SnO_2 CVD (T_d = 400°C / 20 mn)

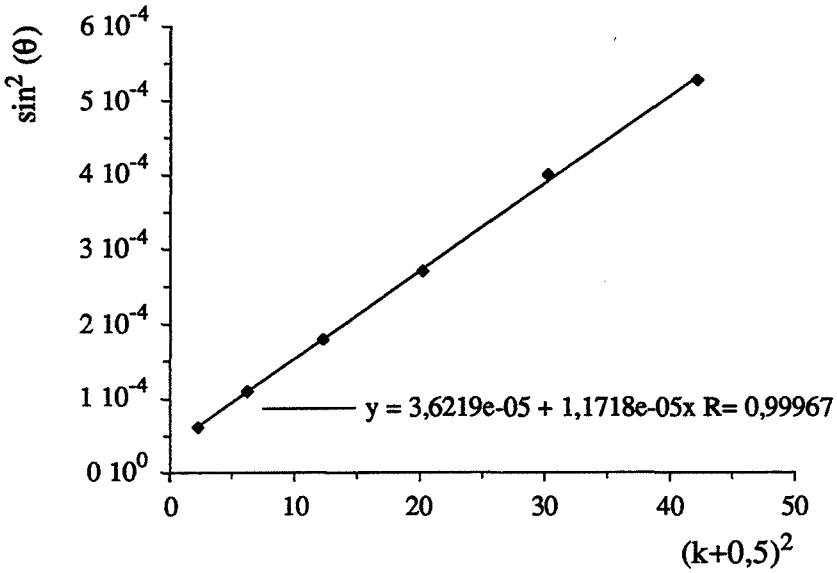


Figure III - 42 : Détermination expérimentale de θ_c à partir de la courbe $\sin^2 \theta_c = f(k + 0,5)^2$

IV.3.2.2. Influence de l'épaisseur

Nous avons étudié l'influence de l'épaisseur du dépôt sur la densité dans le domaine d'épaisseur exploitable, c'est-à-dire les épaisseurs pour lesquelles on observe des franges d'interférence : 100-700 Å.

Pour des séries de dépôts effectués à 350, 450 ou 550°C, la tendance est toujours la même : la densité augmente avec l'épaisseur (figure III-43). Nous ne maîtrisons pas assez la méthode du point de vue expérimental pour être sûrs des valeurs absolues calculées de la sorte, cependant nous pouvons accorder un certain crédit aux évolutions observées, puisque chaque série d'échantillon est traitée dans les mêmes conditions.

Ce résultat correspond bien à l'idée que l'on peut se faire de l'organisation des grains de SnO_2 constituant des dépôts très minces. En effet, dans ce domaine d'épaisseur, pour une taille de grains de 50 à 250 Å, cela revient à "empiler" quelques couches de grains. On conçoit aisément que plus l'épaisseur augmente, et plus la densité moyenne augmente, jusqu'à tendre vers la limite théorique de 7 g/cm^3 à partir de 1000 Å environ.

En effet, par analogie avec la théorie BET concernant l'adsorption de molécules d'azote sur une surface, on admet que la probabilité de remplir la deuxième couche avant d'avoir fini la première n'est pas nulle, et donc, pour une épaisseur moyenne apparente qui correspondrait à la deuxième couche par exemple, il reste du vide dans la couche de SnO_2 correspondant aux places laissées vacantes dans la première et la deuxième couche de grains.

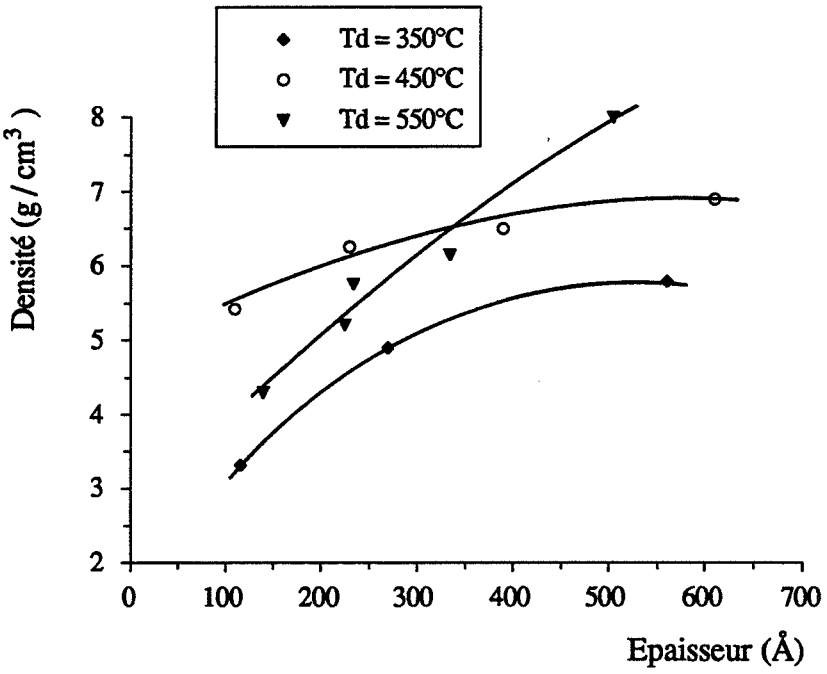


Figure III - 43 : Mesures de densité effectuées par réflectométrie X sur des couches minces de SnO_2 déposées par CVD à différentes températures

IV.3.2.3. Influence de la température de dépôt

Nous avons étudié l'influence de la température de dépôt pour des couches de SnO_2 d'environ 400 Å d'épaisseur (figure III-44). La densité augmente jusque vers 500°C pour atteindre une valeur proche de 7 g/cm^3, puis diminue ensuite pour des températures de dépôt plus élevées.

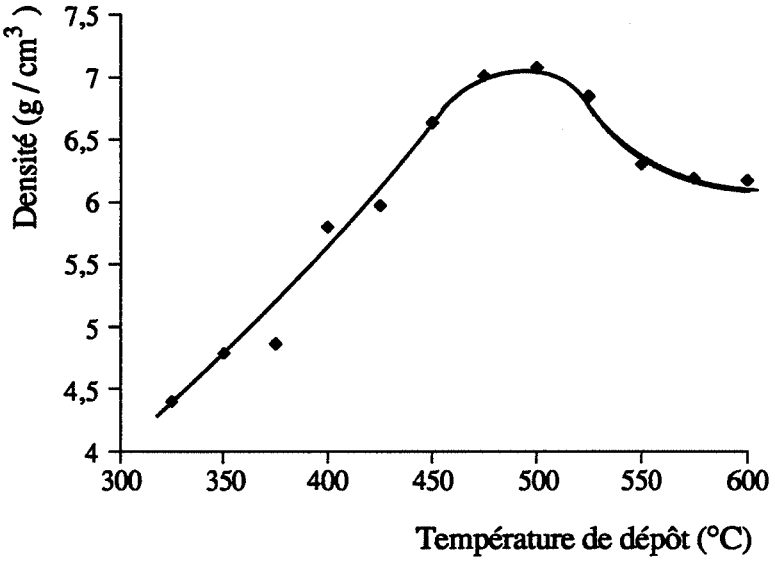


Figure III - 44 : Densité mesurée par réflectométrie X sur des couches minces de SnO_2 CVD (e = 400 Å)

Cette évolution est valable dans le cas de couches relativement minces (e < 1000 Å). Pour des couches plus épaisses, les dépôts sont compacts (figure III-43 et micrographies de MEB), et la densité ne varie pas ou très peu avec la température de dépôt.

V. Analyse des couches minces de SnO_2 par spectroscopies Auger et ESCA

V.1. Principe de la méthode

V.1.1. Spectroscopie d'électrons Auger

Lorsqu'un solide est soumis à un bombardement d'électrons, les électrons des couches internes des atomes du solide sont éjectés, et deux voies de désexcitation sont alors en compétition : émission de rayons X ou émission d'électrons Auger.

Le mécanisme de l'émission Auger peut être schématisé simplement (figure III-45). Un trou sur la couche K peut être comblé par un électron de la couche L_1, libérant une énergie $E_K - E_{L_1}$. Cette énergie qui pourrait apparaître sous forme d'un photon X peut permettre l'éjection d'un électron de moindre énergie L_2. Il s'agit d'un électron Auger K L_1 L_2 dont l'énergie cinétique qui vaut approximativement $E_{KL_1L_2} = E_K - E_{L_1} - E_{L_2}$ est caractéristique de l'élément dans son environnement chimique.

Un spectromètre Auger est constitué d'un canon fournissant les électrons primaires mono-énergétiques (quelques keV) et d'un analyseur permettant d'obtenir le spectre en énergie N (E) des électrons Auger émis. Ces électrons se trouvent noyés dans un fond important d'électrons primaires ayant subi des diffusions inélastiques multiples. Le rapport signal / bruit est faible et l'on exploite généralement le spectre dérivé dN(E) / dE.

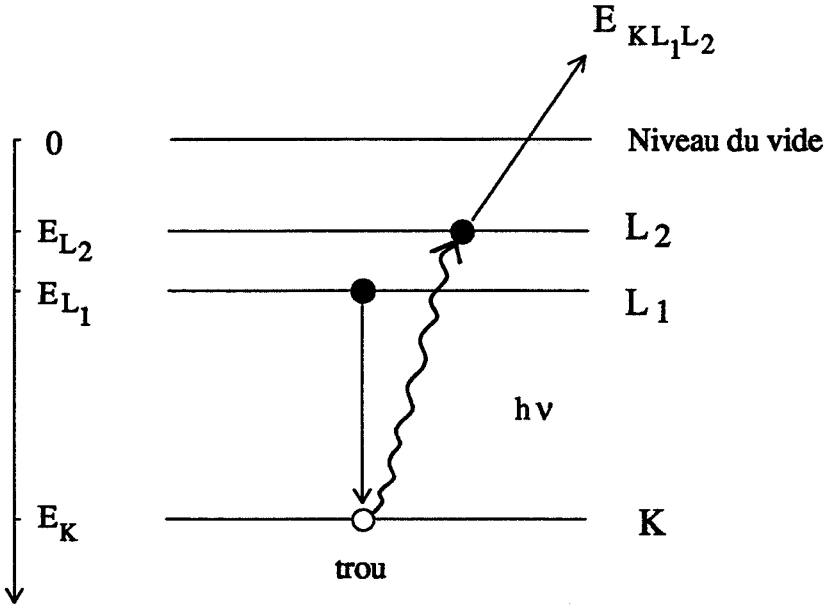


Figure III - 45 : Principe de l'émission Auger

En raison du faible libre parcours moyen des électrons, la spectroscopie Auger est une méthode d'analyse de surface (profondeur d'analyse de 5 à 50 Å).

La spectroscopie Auger permet la détection de presque tous les éléments, avec un seuil de détection de l'ordre de 1 % de monocouche. L'analyse quantitative reste très délicate, mais il est possible de faire des mesures de stoechiométrie en comparant les intensités relatives des différents éléments. Enfin, l'utilisation d'un canon à abrasion ionique sous vide in situ permet de réaliser rapidement des profils de répartition des éléments, puisque la zone d'analyse est très petite (faisceau d'électrons focalisé).

Les premières analyses de surface sur les couches minces de SnO_2 déposées par CVD ont été effectuées par spectroscopie Auger. Cette méthode est assez précise pour la détermination d'impuretés à faible concentration. Cependant, il nous a semblé intéressant de la coupler avec une méthode voisine mieux adaptée aux mesures de stoechiométrie : la spectroscopie ESCA.

V.1.2. Spectroscopie ESCA [13]

La spectroscopie de photoélectrons ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), consiste à analyser en énergie les électrons émis d'une substance irradiée par un rayonnement électromagnétique X ou UV. Elle permet d'accéder directement à l'énergie de liaison des niveaux électroniques des couches profondes (niveaux de coeur dont l'énergie de liaison est inférieure à 20 eV), ainsi que des couches de valence.

L'énergie de liaison d'un niveau de coeur est spécifique de l'atome (cela permet son identification et son dosage) et renseigne sur l'état chimique des composés. La distribution en énergie des électrons de valence donne des informations sur la nature des liaisons chimiques et sur la structure électronique du système.

Comme pour la spectroscopie Auger, la méthode est non destructible et applicable à tous les éléments. Les mesures sont réalisées sous vide. La source de photons peut être soit un tube de rayons X (on parle alors d' XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), soit une lampe UV (UPS)).

L'émission d'un électron ESCA est suivie d'un réarrangement électronique au cours duquel un électron plus externe vient occuper la place vacante sur la couche interne (figure III-46). L'énergie libérée $E_K - E_{L_1}$ est soit émise sous forme de rayonnement X, soit utilisée pour l'éjection d'un autre électron Auger $E_{KL_1L_2}$.

Le principal intérêt de l'ESCA par rapport à la spectroscopie Auger provient de l'information chimique qu'il peut apporter. En effet, on observe des "déplacements chimiques", qui sont en fait des déplacements en énergie des pics relatifs aux niveaux de coeur, et qui sont dûs à des modifications de l'environnement électronique de l'atome. Il est ainsi possible de distinguer un atome d'oxygène provenant d'un groupement OH adsorbé en surface, ou bien lié à un atome d'étain sous forme SnO ou SnO_2.

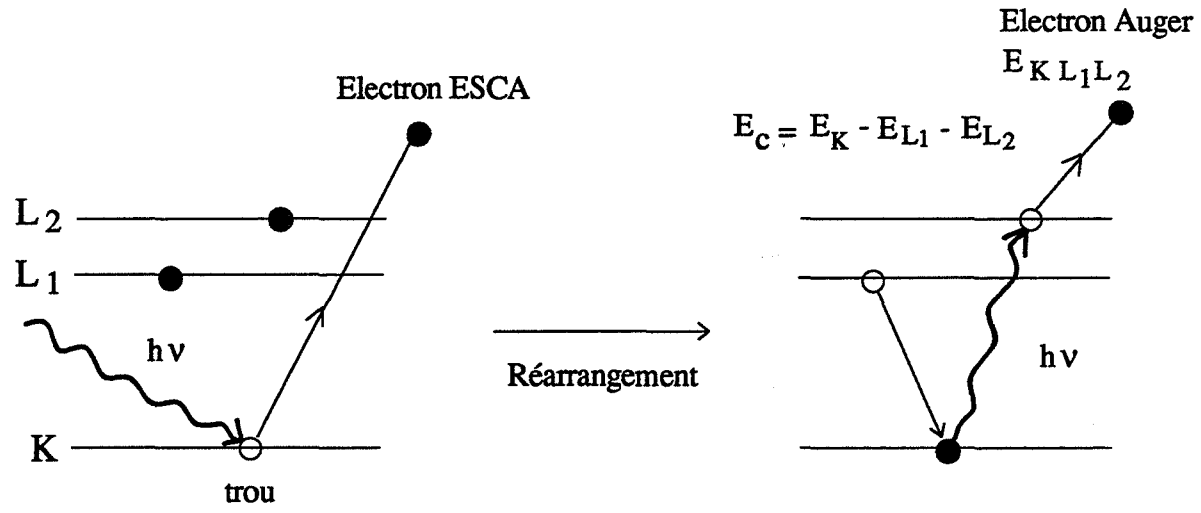
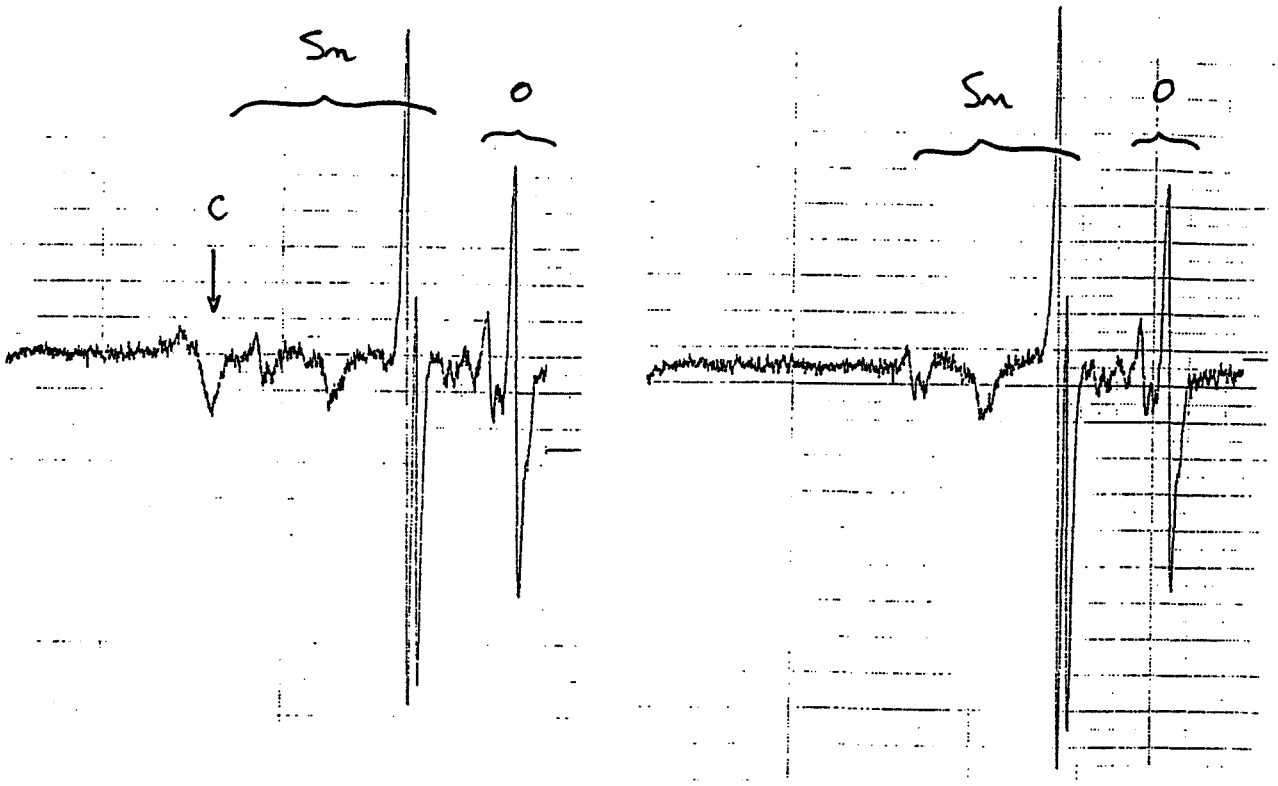


Figure III - 46 : Principe de l'émission ESCA

Par ailleurs le rapport signal / bruit d'un spectre ESCA est bien meilleur, et l'on peut exploiter directement des spectres N (E) = f (E).

V.2. Impuretés présentes dans le dépôt



a) - Avant abrasion *b) - Après 5 mn d'abrasion*

Figure III - 47 : Spectre Auger d'une couche mince de SnO_2 déposée par CVD (T_d = 500°C / non recuit)

L'analyse de la surface brute d'un dépôt CVD en spectroscopie Auger nous indique que la seule impureté détectée concerne des traces de carbone (figure III-47). Cette pollution est très superficielle et est dûe certainement à l'adsorption en surface d'espèces carbonées provenant de l'atmosphère ambiant, puisque le pic de carbone disparait après quelques minutes à peine d'abrasion ionique sous argon.

Ce résultat correspond tout à fait à ce que nous attendions, et justifie les choix que nous avons faits lors de la réalisation de l'installation CVD. En effet, l'utilisation de gaz de haute pureté, de matériaux tels que l'inox et le quartz, ainsi que la réalisation du dépôt en basse pression et sous atmosphère parfaitement contrôlée nous ont permis d'obtenir des couches de SnO_2 très pures. Les premiers dépôts réalisés au laboratoire en CVD à pression atmosphérique et dans des conditions opératoires moins sévères contenaient en effet des impuretés en carbone, soufre, et potassium en quantité plus importante [9].

Une analyse similaire en ESCA confirme ce résultat, et ce quelles que soient les conditions de dépôt ou d'éventuel recuit effectué après le dépôt (figure III-48), ce qui laisse supposer que la présence de carbone en surface n'a rien à voir avec le dépôt lui-même.

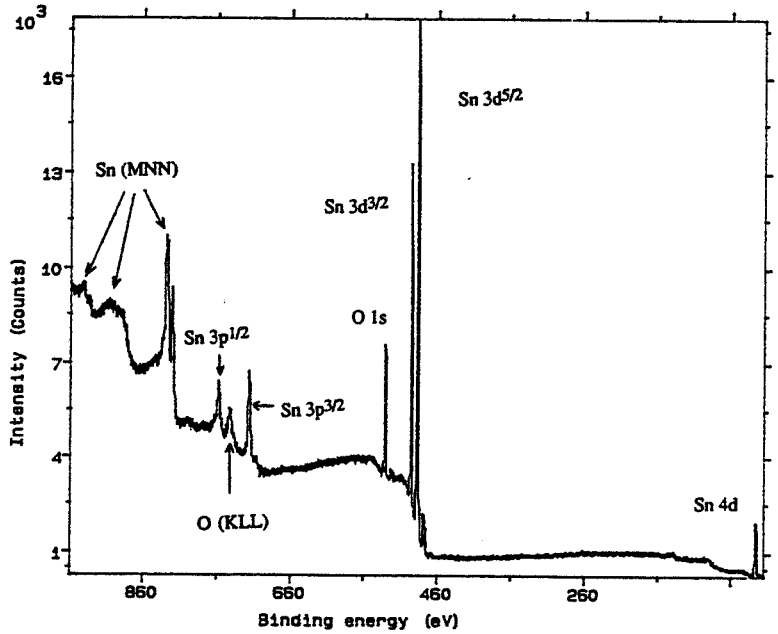


Figure III - 48 : Spectre général ESCA d'une couche mince de SnO_2 déposée par CVD à 375 °C, recuite sous air 17 h à 600 °C, puis 13 h à 800 °C, après abrasion ionique pendant 1 h

V.3. Mesure de stoechiométrie en ESCA

V.3.1. Principe de la mesure

L'intensité de photo-émission d'un élément A provenant d'un solide analysé en ESCA peut s'écrire sous la forme :

$$I_A = K N_A \sigma_A \lambda_A T$$

où K est un facteur caractéristique de l'appareillage et du flux de photons incident, N_A la concentration atomique de l'élément A, σ_A la section efficace totale, c'est-à-dire en quelque sorte le "rendement de photo-ionisation", λ_A le libre parcours moyen des électrons de A et T la température absolue.

Dans le cas des couches minces de SnO_2, si l'on suppose une répartition homogène des atomes d'oxygène et d'étain dans la zone analysée, il est possible de mesurer des stoechiométries en faisant le rapport des aires des pics relatifs à l'oxygène et à l'étain. Ainsi, le coefficient stoechiométrique x d'une couche SnO_x s'écrit :

$$x = \frac{N_0}{N_{Sn}} = \frac{I_0}{I_{Sn}} \frac{\sigma_{Sn} \lambda_{Sn}}{\sigma_0 \lambda_0}$$

Nous choisissons pour l'oxygène et l'étain les pics les plus intenses, c'est-à-dire les pics O_{1s} et $Sn_{3d5/2}$. En première approximation, nous pouvons supposer que le libre parcours moyen pour l'électron 1s de l'oxygène est peu différent de celui de l'électron $3d^{5/2}$ de l'étain. Les valeurs des sections efficaces σ ont été calculées par Scofield [14]. Wagner a pour sa part déterminé empiriquement un facteur de sensibilité atomique, par rapport à l'orbitale 1s du Fluor pris comme référence égale à 1 [15].

Nous voyons que les rapports des sections efficaces varient quelque peu selon les auteurs, ce qui nous incite à la plus grande prudence concernant les valeurs absolues de stoechiométrie calculées de la sorte (tableau III-49). Les valeurs de stoechiométrie présentées par la suite ont été calculées à partir des sections efficaces de Wagner.

Tableau III - 49 : Valeurs de sections efficaces

	O_{1s}	$Sn_{3d5/2}$	Sn / O
Scofield	2,85	14,63	5,13
Wagner	0,66	4,3	6,52

V.3.2. Différence entre surface et volume

L'utilisation d'un canon à abrasion ionique (ions Ar^+) en cours d'analyse permet, pour un même échantillon, d'enregistrer des spectres à différentes profondeurs. Nous avons ainsi pu déterminer des profils de stoechiométrie à l'intérieur des couches, qui sont représentatifs des gradients de concentration en lacunes d'oxygène.

Ainsi, sur deux échantillons très différents (l'un déposé à 325°C et non recuit, l'autre déposé à 450°C et recuit 15 h à 600°C sous air), nous avons mis en évidence dans les deux cas des différences de stoechiométrie très nettes entre la surface brute de l'échantillon et l'intérieur de la couche, puisque l'on passe de x = 2,4 à 2 en surface à x = 1,45 à 1,35 à l'intérieur de la couche (figure III-50).

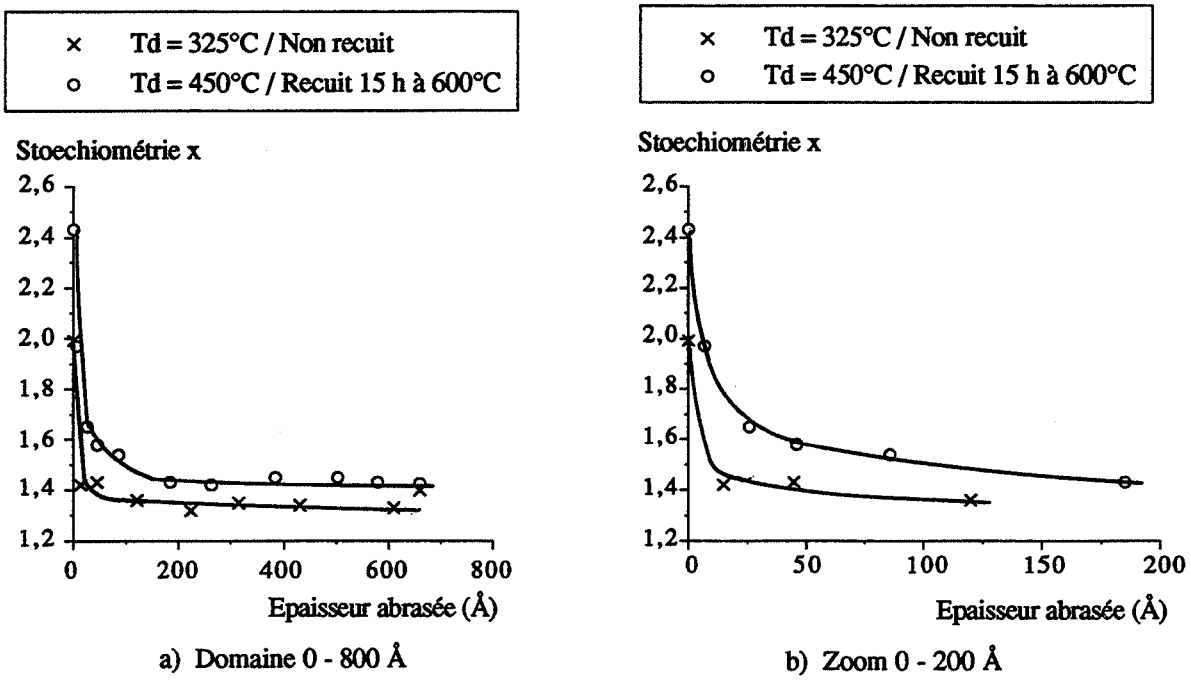


Figure III - 50 : Profils de stoechiométrie pour deux couches minces de SnO_2 (e = 720 Å)

Pour le dépôt effectué à basse température et non recuit, la diminution de stoechiométrie est immédiate (quelques minutes d'abrasion), et elle se stabilise sur toute l'épaisseur de la couche à une valeur proche de 1,4.

Par contre, pour le dépôt effectué à 450°C et recuit dans des conditions standard, il semble qu'il y ait un gradient de stoechiométrie moins brusque sur une épaisseur de 100 Å environ.

V.3.3. Influence de la température de dépôt

Nous avons étudié l'influence de la température de dépôt sur la stoechiométrie pour deux séries de dépôts de 720 Å d'épaisseur effectuées entre 325 et 575°C. La première série d'échantillon n'a pas été recuite, alors que la deuxième à subi deux recuits successifs, de 17 h à 600°C, puis de 13 h à 800°C sous air.

Pour chaque échantillon, nous avons effectué un spectre de la surface brute (pas d'abrasion), puis un spectre de l'intérieur de la couche, après 1 h d'abrasion, ce qui correspond à une profondeur d'analyse d'environ 100 Å, et qui est sensé être représentatif du volume de la couche (d'après ce que nous venons de voir à la figure III-50).

Pour les échantillons non recuits, la stoechiométrie de la surface ou du volume de la couche ne semble pas dépendre de la température de dépôt (figure III-51). La dispersion des points n'est probablement que le reflet de la précision de la mesure.

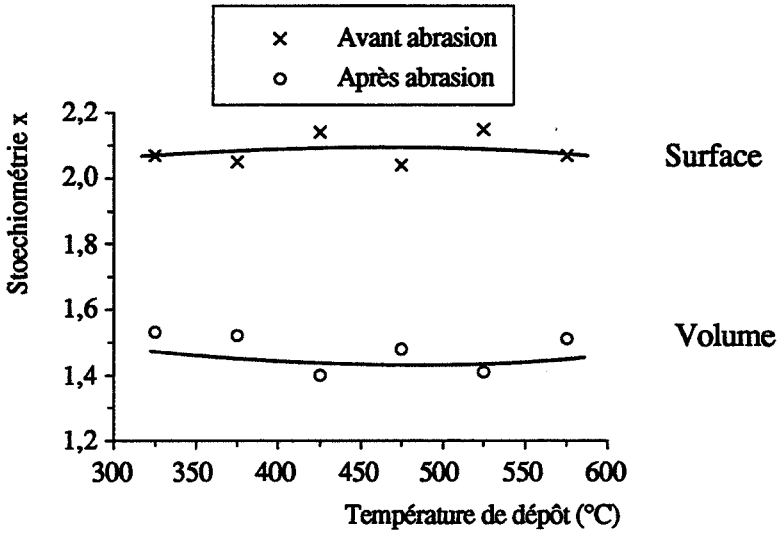


Figure III - 51 : Influence de la température de dépôt sur la stoechiométrie mesurée en ESCA en surface et en volume pour des couches minces de SnO_2 déposées par CVD (e = 720 Å / non recuit)

Lorsque l'on étudie les échantillons recuits (figure III-52), on retrouve à peu près le même comportement en fonction de la température de dépôt, cependant, les valeurs de stoechiométrie sont anormalement élevées en surface, et sont légèrement croissantes avec la température de dépôt (avant abrasion ionique, $x \approx 3$).

Si l'on examine la forme du pic ESCA de l'oxygène 1 s pour les échantillons recuits, il apparait très nettement un épaulement vers 532 eV (figure III-53). Celui-ci a été attribué par différents auteurs [16-18] à des groupements hydroxyles OH adsorbés en surface du SnO_2, sous forme $Sn(OH)_4$. Une contribution moins importante de l'oxygène adsorbé sous forme O_2 est notée à 533 eV.

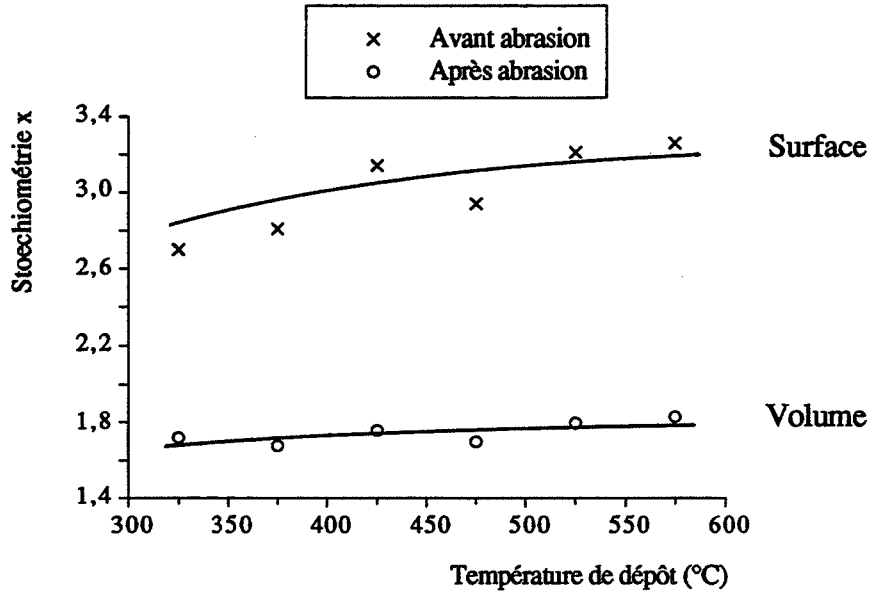


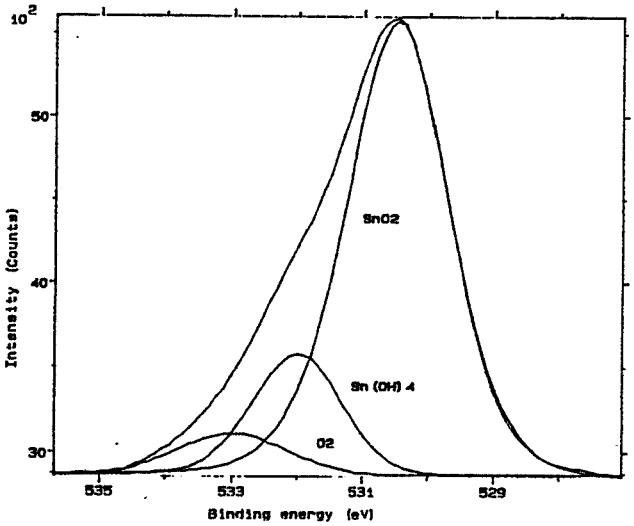
Figure III - 52 : Influence de la température de dépôt sur la stoechiométrie mesurée en ESCA en surface et en volume pour des couches minces de SnO_2 CVD (e=720 Å / recuit 17 h à 600°C + 13 h à 800°C)

La déconvolution du pic O_{1s} nous permet de distinguer la contribution de l'oxygène du réseau, sous forme SnO_2 à 530,5 eV, de celle des espèces oxygène adsorbées en surface, $Sn(OH)_4$ à 532 eV et O_2 à 533 eV. Notons que la courbe expérimentale représentée à la figure III-53 se superpose presque parfaitement avec la courbe calculée à partir des différentes contributions de l'oxygène.

Il est donc possible de recalculer la stoechiométrie "vraie" de chaque échantillon recuit en déduisant pour le pic O_{1s} la contribution des espèces oxygène adsorbées. Celle-ci représente entre 25 et 35 % de l'aire totale du pic O_{1s} relatif à tous les oxygènes analysés, pour des conditions de recuit assez sévères : 17 h à 600°C, puis 13 h à 800°C.

Figure III - 53 : Déconvolution du pic ESCA O_{1s} de l'oxygène pour une couche mince de SnO_2 déposée à 475°C et recuite 17 h à 600°C + 13 h à 800°C (Analyse de la surface, pas d'abrasion)

#	Energy eV	Height %	Width eV	L/G %
1	530.48	99.00	1.86	50.0
2	532.00	26.00	1.85	20.0
3	533.00	9.00	2.00	20.0



Après déconvolution, et en ne prenant en compte que les oxygènes du réseau (SnO_2), nous retrouvons des valeurs de stoechiométrie en surface (avant abrasion) tout à fait comparable avec celles des échantillons non recuits (figure III-54, comparer avec figure III-51).

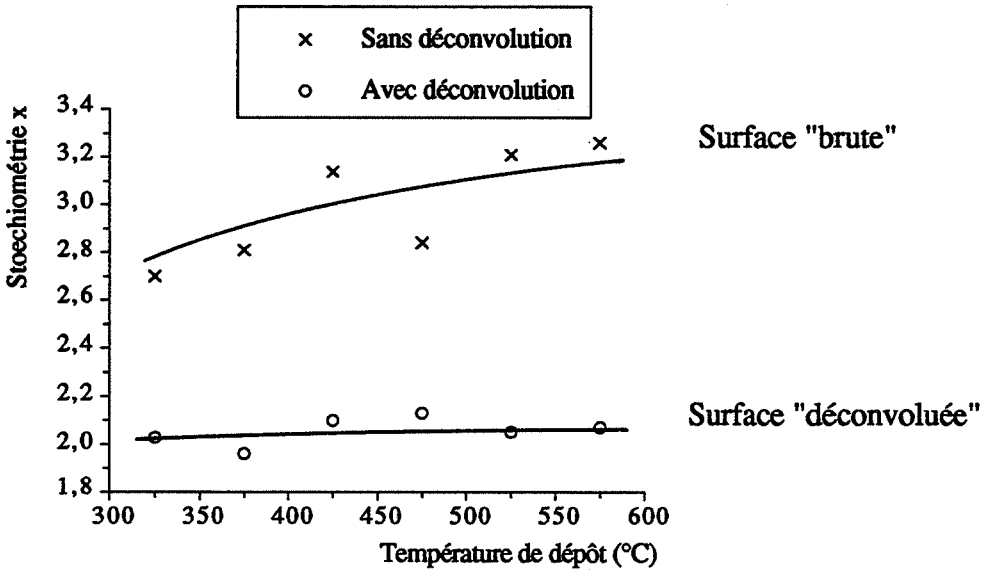
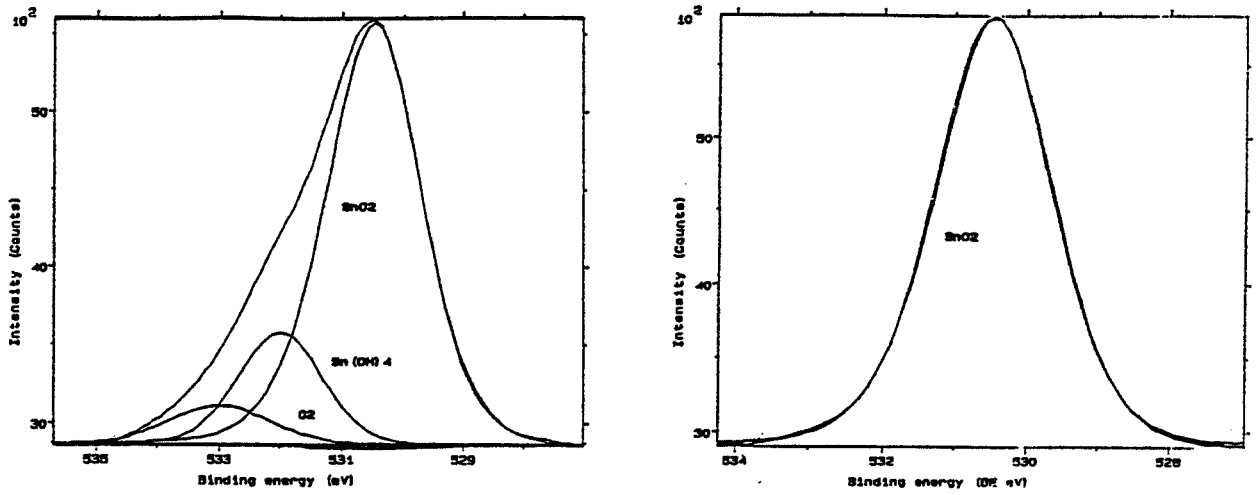


Figure III - 54 : Influence de la température de dépôt sur la stoechiométrie en surface (avant abrasion) avec ou sans déconvolution du pic O_{1s} (couches minces SnO_2 recuites 17 h à 600°C + 13 h à 800°C)

V.3.4. Influence du recuit

Comme nous venons de le voir, le recuit a pour effet d'augmenter la stoechiométrie globale du SnO_2, du fait de l'apparition d'espèces oxygène adsorbées sous forme OH ($Sn(OH)_4$) ou O_2.

En effet, si l'on compare le pic ESCA O_{1s} d'un échantillon recuit, en surface (avant abrasion), puis en volume (après 1 h d'abrasion), il apparait clairement que la déformation du pic est due uniquement à des atomes d'oxygène adsorbés en surface sous différentes formes : OH ou O_2 (figure III-55).



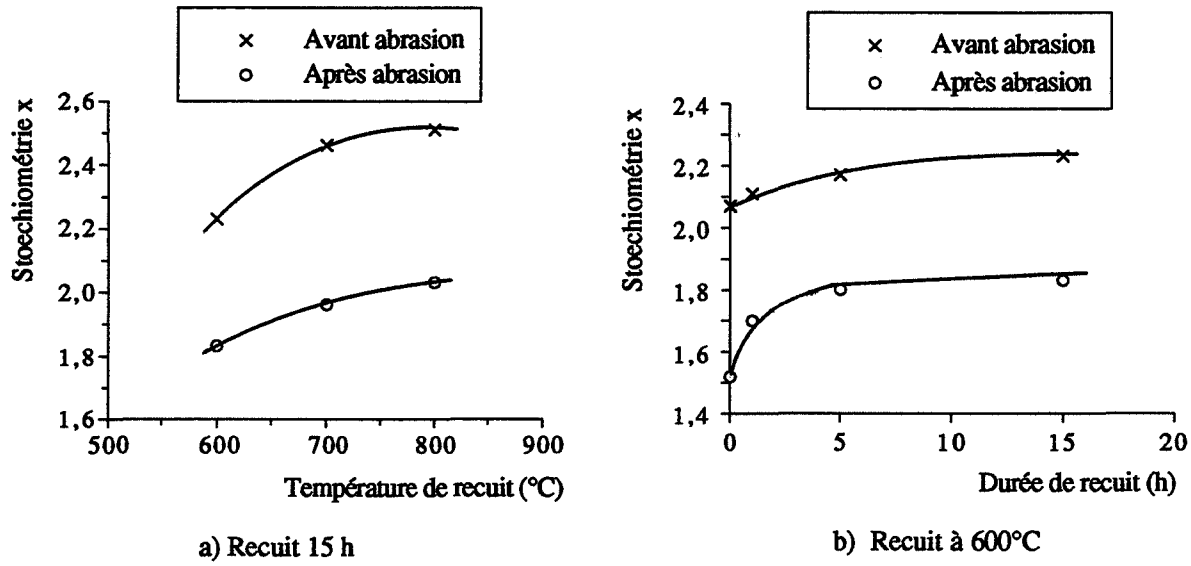
a) Avant abrasion

b) Après 1 h d'abrasion

Figure III - 55 : Pic ESCA O_{1s} d'une couche mince de SnO_2 (Td = 475°C / Recuit 17 h à 600°C + 13 h à 800°C)

Nous avons étudié l'influence de la température et de la durée de recuit sous air pour une couche mince de SnO_2 déposée à 325°C (figure III-56). La stoechiométrie globale de surface, qui prend en compte tous les atomes d'oxygène (oxygène de réseau et oxygène adsorbé), augmente régulièrement avec la durée et la température de recuit. La stoechiométrie du volume, qui est calculée après abrasion d'une centaine d'Angströms d'épaisseur, augmente elle aussi en fonction des conditions de recuit.

Nous verrons au Chapitre V, quelles sont les conséquences de ces variations de stoechiométrie sur la conductivité.



a) Recuit 15 h

b) Recuit à 600°C

Figure III - 56 : Influence de la température de recuit (pendant 15 h) et de la durée de recuit (à 600°C) sur la stoechiométrie en surface et en volume (couche mince SnO_2 déposée à 325°C)

Conclusion du chapitre III :

Nous avons effectué une caractérisation physico-chimique globale de nos couches minces de SnO_2, en faisant notamment appel à des techniques d'analyses lourdes et complexes (microscopie électronique en transmission, spectroscopie ESCA), ou encore en utilisant des techniques récentes spécifiques pour l'analyse des couches minces et des surfaces (réflectivité des rayons X, microscopie à force atomique, diffraction des rayons X en incidence rasante).

Nous possédons maintenant une bonne connaissance des propriétés structurales du matériau que nous élaborons, et nous pouvons rappeler nos résultats les plus significatifs :

- Les couches minces de SnO_2 préparées par CVD possèdent d'excellentes propriétés mécaniques : elles sont compactes, donc très peu fragiles, et possèdent une très bonne adhérence sur tout type de substrat ;

- Les dépôts sont amorphes à basse température (T_d < 350°C), et polycristallins à plus haute température. Les tailles de grains varient de 50 à 300 Å pour des couches dont l'épaisseur est comprise entre 100 Å et quelques milliers d'angströms ;

- Le recuit sous air se traduit par une légère augmentation de la taille des grains, ainsi que par une meilleure cristallisation du dépôt, comme nous l'avons vu en diffraction X ;

- Nous sommes capables de déterminer précisemment l'épaisseur de nos couches dans tous les domaines d'épaisseurs ;

- La texture est de type colonnaire pour les dépôts effectués à partir de 450°C, alors que les dépôts effectués à plus basse température présentent une structure régulière et amorphe ;

- Les couches de SnO_2 possèdent une très grande pureté, puisque seules quelques traces de carbone ont été détectées en surface par spectroscopies Auger et ESCA ;

- Les mesures de stoechiométrie réalisées en ESCA montrent qu'il existe une différence de stoechiométrie entre la surface et l'intérieur des couches, quelles que soient les conditions de dépôt et de recuit (quantité d'oxygène plus importante en surface, puis stoechiométrie constante dans tout le volume de la couche) ;

- La stoechiométrie ne semble pas dépendre de la température de dépôt, par contre, elle augmente avec le recuit sous air;

- Nous avons mis en évidence en ESCA la présence d'espèces oxygène adsorbées en surface sous l'effet du recuit sous air.

Bibliographie du chapitre III :

[1] A. Guinier, "Théorie et technique de la radiocristallographie", *Dunod*, Paris, 1964, p. 462

[2] C. Willaime, "Initiation à la microscopie électronique par transmission", *Société Française de Minérologie et de Cristallographie*, Paris, 1987, p. 47

[3] B. Gautheron, "Elaboration de couches minces de SnO_2 pures et dopées (Pd, Ni) par pyrolyse d'un aérosol généré par ultrasons. Caractérisation microstructurale et électrique. Application à la détection des gaz", *Thèse*, Grenoble, 1992

[4] L. Nevot, B. Pardo, J. Corno, "Characterization of X-UV multilayers by grazing incidence X-ray reflectometry", *Rev. Phys. Appl.*, 1988, 23, 1675-1686

[5] T.C. Huang, W. Parrish, "Characterization of single- and multiple- layer films by X-ray reflectometry", *Adv. X-ray Anal.*, 1992, 35, 137-142

[6] T. Suzuki, T. Yamazaki, K. Hayashi, T. Noma, "High gas sensitivity of tin oxide ultrathin films deposited on glasses and alumina substrates", *J. Mater. Sciences*, 1991, 26, 6419-6422

[7] P. Dhez, "Caractérisation des surfaces et des matériaux stratifiés par rayons X", *Les Techniques de l'Ingénieur*, P 1083

[8] E.A. Corl, H. Wimpfheimer, "Thickness measurements of silicon dioxide layers by UV-visible interference methode", *Solid-State Electronics*, Pergamon Press, 1964, 7, 755-761

[9] P. Breuil, "Elaboration de couches minces de dioxyde d'étain sensibles à l'action des gaz. Performances électriques et mécanismes réactionnels", *Thèse*, Saint-Etienne, 1989

[10] L. Porte, D. Gourjon, "Les microscopies en champ proche ou à sonde locale", *Spectra 2000*, 1992, 164, 40-48

[11] L. Porte, "La microscopie à force atomique", *Spectra 2000*, 1991, 155, 30-38

[12] T.C. Huang, R. Gilles, G. Will, "Thin film thickness and density determination from X-ray reflectivity data using a conventional powder diffractometer", *Thin Solid Films*, 1993, 230, 99-101

[13] G. Hollinger, "Spectroscopies de photoélectrons : XPS ou ESCA et UPS", *Les Techniques de l'Ingénieur*, P 2625

[14] J.H. Scofield, "Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV", *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1976, 8, 129-137

[15] C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.M. Raymond and L.H. Gale, "Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis", *Surface and Interface analysis*, 1981, 3, 5, 211-225

[16] A. Katayama, "Electrooxydation of methanol on a platinum. Tin oxide catalyst", *J. Phys. Chem.*, 1980, 84, 376-381

[17] T. Takei, H.A. Laitinen, "Relationships between the surface characteristics of SnO_2-coated Si electrodes and the electrolytic reduction of O_2", *Denki Kagaku*, 1982, 10, 816-820

[18] G.B. Hoflund, A.L. Grogan, J.R. and D.A. Asbury, D.R. Schryer, "A characterization study of a hydroxylated polycrystalline tin oxide surface", *Thin Solid Films*, 1989, 169, 69-77.

Chapitre IV

Caractérisation électrique des couches minces de SnO_2

L'application visée dans l'étude des couches minces de SnO_2 déposées par CVD concerne la détection d'espèces gazeuses. Or, le principe de fonctionnement des capteurs à gaz de type semiconducteur passe par l'exploitation des propriétés électriques de ces matériaux, c'est-à-dire du dioxyde d'étain dans notre cas.

En pratique, nous effectuons des mesures de la conductance électrique des couches minces de SnO_2 dans des conditions opératoires définies : en température et sous atmosphère gazeuse (concentration du polluant et hygrométrie).

I. Mesures électriques

I.1. Mesure de la conductance

I.1.1. Principe de mesure

Il s'agit en fait d'une simple mesure en continu de la résistance électrique (méthode deux pointes). On utilise le montage électrique suivant :

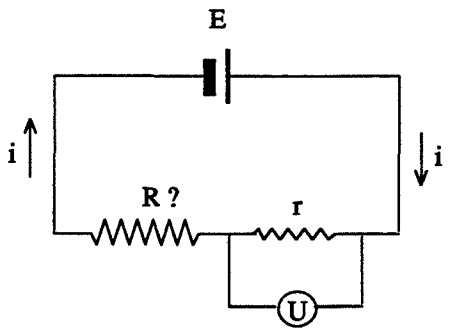


Figure IV - 1 : Principe de mesure d'une résistance inconnue R

La mesure de la tension aux bornes d'une résistance r connue, négligeable devant la résistance R à mesurer, et placée en série avec celle-ci, permet de déterminer R. En effet, la tension imposée dans le circuit vaut : $E = (R + r)\, i$ .Or,

$$U = r \cdot i \rightarrow U = \frac{r \cdot E}{R + r} \approx \frac{r \cdot E}{R}$$

ou encore : $\boxed{U = r \cdot G \cdot E}$

Dans la pratique, la tension appliquée est de 1 Volt, et la valeur de la résistance r est ajustée de telle sorte que l'on puisse mesurer des conductances électriques dans le domaine qui nous intéresse, c'est-à-dire de $10^{-9}\ \Omega^{-1}$ à $10^{-2}\ \Omega^{-1}$.

I.1.2. Problème des contacts électriques

La mesure de la conductivité électrique du SnO_2 par cette méthode nécessite qu'il y ait de bons contacts entre les électrodes reliées au circuit de mesure et la couche de SnO_2. Or, nous savons que les contacts métal - semiconducteur présentent des chutes de potentiel dûes soit à des résistances de contact ohmique, soit à des barrières de potentiel de type Schottky. Afin de minimiser ces effets d'électrodes et de ne pas trop fausser la mesure, une attention particulière doit être apportée à la réalisation des contacts de mesure.

Ceci est particulièrement vrai dans le cas des couches minces où, contrairement au matériau fritté élaboré sous forme de pastilles, l'ensemble du volume de la couche est pris en compte pour la mesure de la conductivité.

Les électrodes sont constituées de couches minces d'or d'environ 3000 Å d'épaisseur, déposées par évaporation sous vide ou par pulvérisation cathodique. Un recuit ultérieur de 30 minutes à 500°C est effectué, afin de "stabiliser" les couches, et de désorber toute éventuelle trace de pollution.

Le dioxyde d'étain est ensuite déposé sur les électrodes, dont une partie est masquée pour réaliser la prise de contact (figure IV-2).

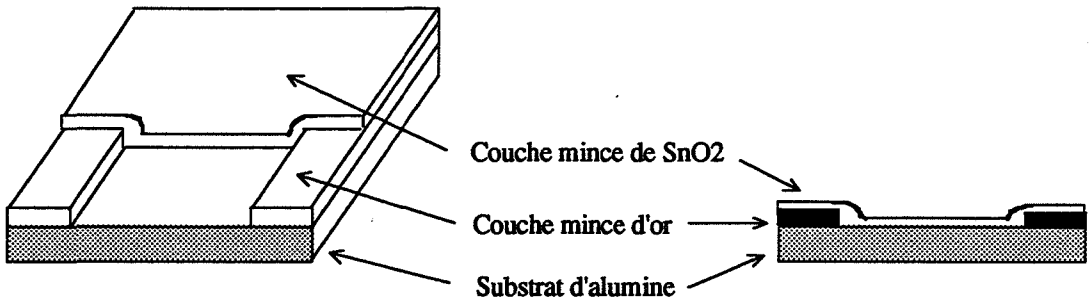


Figure IV - 2 : Géométrie d'un échantillon constitué d'un substrat en alumine, de deux électrodes d'or, et d'une couche de SnO_2

Lors du dépôt de SnO_2, qui s'effectue vers 400 à 500°C, une partie de l'or provenant des électrodes va diffuser à travers la couche de SnO_2 en cours de formation, si bien que l'électrode d'or va s'étendre à toute l'épaisseur du dépôt. Ce phénomène a été mis en évidence de la façon suivante : nous avons effectué un dépôt de SnO_2 relativement épais (1000 Å) sur une partie d'un substrat d'alumine recouvert d'une couche mince d'or (3000 Å). La résistance électrique de la couche de SnO_2 prise en sandwich est nulle, ce qui montre bien que celle-ci est court-circuitée par l'or provenant de l'électrode, et qui a diffusé à travers la couche de SnO_2 (figure IV-3).

Nous avons ensuite imaginé plusieurs géométries différentes d'électrodes, afin de valider cette hypothèse, et surtout de s'assurer que l'on mesure bien la conductivité de l'ensemble de la couche, et non pas seulement de la surface ou du dessous de la couche (figure IV-4).

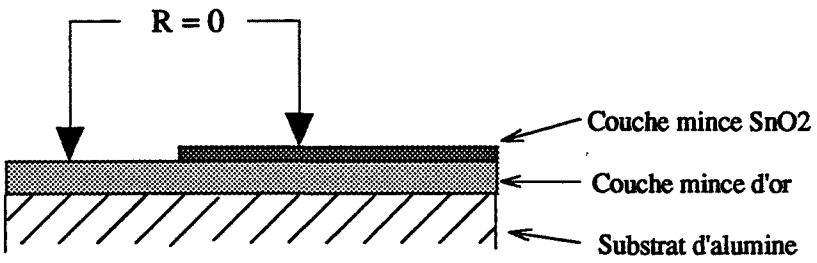


Figure IV - 3 : Mise en évidence de la diffusion de l'or à travers la couche de SnO_2

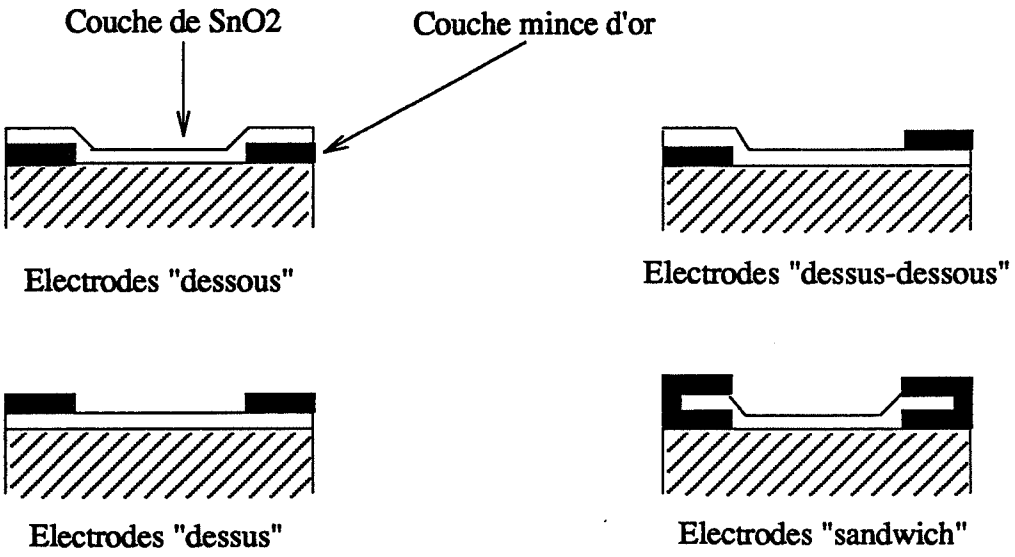


Figure IV - 4 : Différentes géométries d'électrodes envisagées

Lorsque l'on dépose des électrodes sur la couche de SnO_2, le contact Or - SnO_2 n'est pas toujours très bon et il est parfois difficile d'effectuer une mesure correcte de conductance.

Nous avons comparé les mesures de conductances sur des couches minces de différentes épaisseurs pour des géométries d'électrodes "dessous" et "sandwich" (tableau IV-5).

Epaisseur (Å)	140	230	390	610	900	1500	3000
Electrodes "dessous"	8.10^{-7}	$1,7.10^{-6}$	$8,5.10^{-6}$	4.10^{-5}	$2,3.10^{-4}$	4.10^{-3}	$1,1.10^{-2}$
Electrodes "sandwich"	5.10^{-7}	$1,5.10^{-6}$	8.10^{-6}	3.10^{-5}	$1,2.10^{-4}$	$3,4.10^{-3}$	$1,3.10^{-2}$

Tableau IV - 5 : Influence de l'épaisseur de la couche de SnO_2 (T_d = 450°C / recuit 1 h à 600°C) et de la géométrie d'électrode sur la conductance mesurée sous air à 500°C (Ω^{-1})

Nous voyons que les conductances sont du même ordre de grandeur dans tout le domaine d'épaisseur dans lequel nous travaillons, ce qui revient à assimiler les électrodes "dessous" à des électrodes accolées à la tranche du dépôt (figure IV-6). Cela correspond certainement à la réalité, puisque l'épaisseur des couches est très faible par rapport à la distance inter-électrodes.

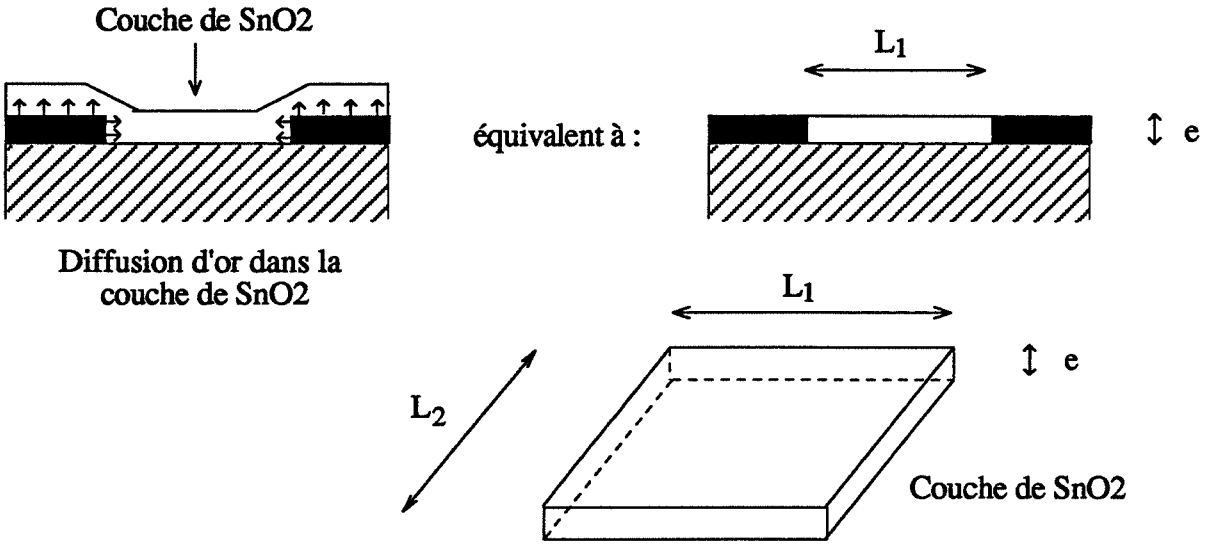


Figure IV - 6 : La conductance des échantillons de SnO_2 ne dépend que de l'épaisseur de la couche

Les échantillons sur lesquels nous effectuons les dépôts sont de taille approximativement carrée ($L_1 = L_2 \approx 5$ mm), et donc la conductance mesurée est une conductance carrée G qui ne dépend que de l'épaisseur :

$$G = \frac{\sigma \ S}{L_1} = \frac{\sigma . e . L_2}{L_1} = \sigma . e$$

I.2. Le banc de conductivité

Les mesures électriques ont été effectuées sur un banc de mesure de conductivité (figure IV-7). Celui-ci est composé d'un circuit de gaz, d'une cellule de mesure et d'un système de programmation des cycles et d'enregistrement des résultats.

I.2.1. Le circuit de gaz

Les gaz proviennent soit de bouteilles étalonnées (CO 300 ppm dans l'air synthétique pur, CH_4 1000 ppm), soit de tubes à perméation (alcool, benzène, ...). Dans ce cas, la concentration du gaz est fixée par la tension de vapeur du liquide à la température de travail, par la perméabilité de la membrane du tube, et par le débit du gaz vecteur (en général de l'air). Les débits et les concentrations des gaz sont réglés par des vannes et des systèmes de dilution. En général, nous travaillons avec un débit d'entrée de 4 litres / heure, le volume de la cellule étant d'environ 0,8 litre.

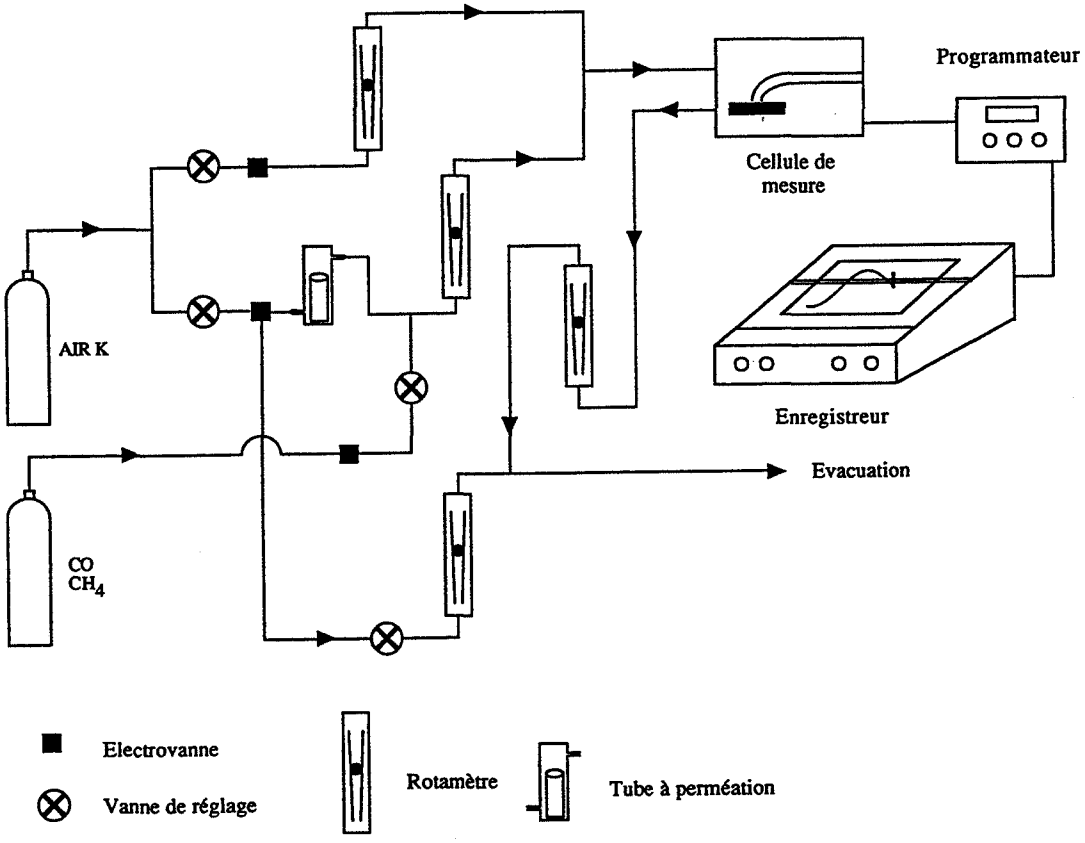


Figure IV - 7 : Banc test de conductivité

Les débits de gaz en entrée et en sortie de cellule sont contrôlés à l'aide de rotamètres, ce qui permet de vérifier qu'il n'y a pas de fuite dans le circuit. Des électrovannes reliées au régulateur-programmateur permettent d'effectuer des cycles en température et sous différents gaz.

Nous travaillons avec de l'air synthétique pur et sec, mais il est possible de contrôler l'humidité en faisant passer le mélange de gaz dans un saturateur dont on fixe la température du réfrigérent, et donc le degré d'hygrométrie dans la phase gazeuse.

I.2.2. La cellule de mesure [1]

Elle est constituée d'un cylindre creux en quartz fixé à un support en acier inox (figure IV-8).

Le principal élément est un support chauffant constitué par un bloc en laiton (a), sur lequel est déposé l'échantillon (b). Un système de tiges pivotantes en inox (c), dont l'extrémité est recouverte d'un sabot en platine (d), sert à la prise de contact sur les électrodes de mesure (figure IV-9).

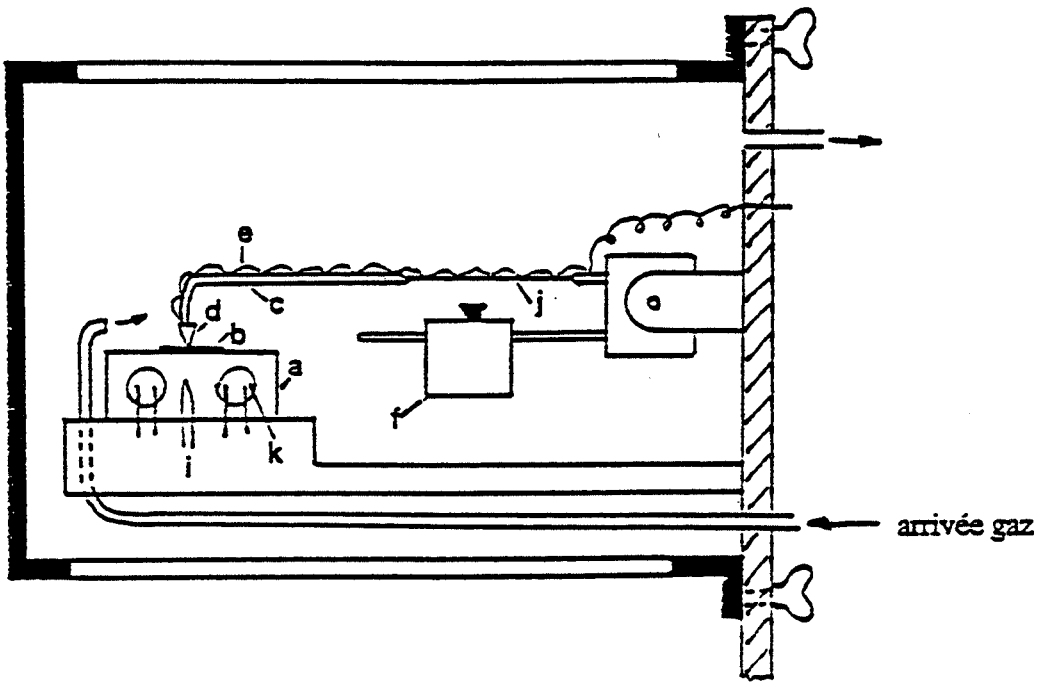


Figure IV - 8 : Schéma de la cellule de mesure (d'après [1])

Les fils de platine microsoudés (e) sont reliés directement au régulateur-programmateur. La pression des pointes sur les électrodes est ajustée à l'aide de contre-poids réglables (f) en jouant sur l'élasticité de la tige en inox (j). La régulation en température du bloc de laiton est assurée par des résistances électriques (k) et un thermocouple (i), par l'intermédiaire du régulateur-programmateur.

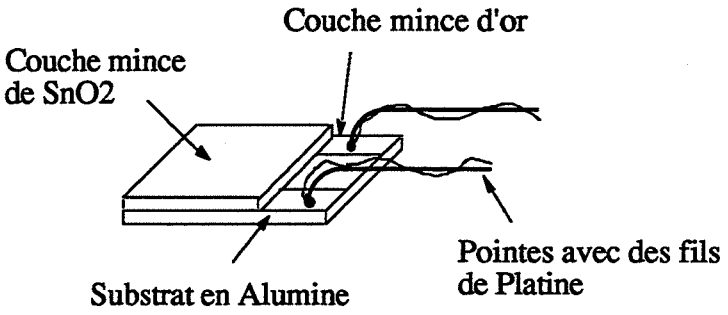


Figure IV - 9 : Prise de contact électrique d'un échantillon de SnO_2

I.2.3. Le système d'acquisition des données

Ce système met en oeuvre un régulateur-programmateur de type microcor III (CORECI), un boitier de commande permettant de choisir la gamme de résistance la mieux appropriée (conductances mesurables de 10^{-9} à 10^{-2} Ω^{-1}), et un enregistreur deux voies. Une description plus détaillée se trouve à la référence [1].

Il est ainsi possible d'effectuer des mesures en continu de la conductance d'une couche mince de SnO_2, en programmant et en contrôlant à tout instant la nature du gaz et sa concentration, ainsi que la température de travail. Classiquement, nous obtenons des courbes de conductance en fonction de la température pour une atmosphère donnée (courbes G = f (T)), ou de conductance en fonction du temps à une température fixée (courbes G = f (temps)).

II. Exploitation des résultats

II.1. Courbes G = f (T)

Les températures pour lesquelles les phénomènes d'adsorption-désorption ont lieu se situent pour la plupart des gaz que nous étudions dans le domaine 200°C - 500°C.

Nous effectuons donc des cycles en température de la température ambiante à 500°C, et nous enregistrons la conductance en descente de température. En effet, les mesures effectuées en montée de température sont différentes, puisque les espèces adsorbées à température ambiante ne seront entièrement désorbées qu'après un certain temps d'exposition à 500°C. La vitesse de descente en température est suffisamment lente (15°/minute en moyenne) pour que l'on se trouve près de l'état stationnaire. Cette vitesse n'est d'ailleurs pas constante, puisque l'on suit en fait l'inertie de refroidissement du bloc de laiton.

Compte tenu de nos paramètres expérimentaux (débits de gaz, volume de la cellule, inertie du four, ...), nous avons adopté la procédure suivante : 30 minutes de stabilisation à 500°C, puis descente de température en 30 minutes jusqu'à la température ambiante. On effectue généralement des cycles air / gaz, la référence étant de l'air synthétique et sec. Selon le gaz testé, on obtient ainsi des courbes G = f (T) caractéristiques (figure IV-10, [2]).

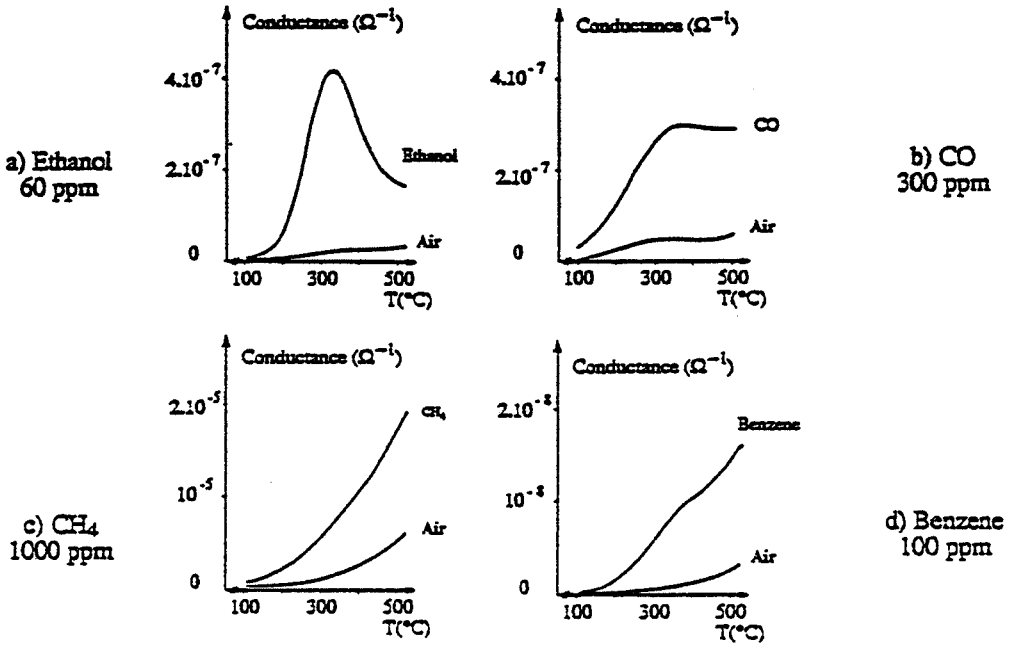


Figure IV - 10 : Allures des courbes G = f (T) sous différents gaz pour des couches minces de SnO_2 déposées par CVD

A partir de ces courbes, il est possible d'obtenir un certain nombre d'informations sur la couche mince par rapport à un gaz donné.

La première donnée concerne la **valeur de la conductivité électrique**, qui est un paramètre intrinsèque à chaque couche de SnO_2. Nous avons pris comme référence la conductance mesurée sous air pur à 500°C, après 30 minutes de stabilisation (notée G_0). Nous verrons plus loin que la valeur de G_0 est fortement dépendante des conditions d'élaboration des couches minces de SnO_2.

La deuxième information concerne la **sensibilité** d'une couche vis-à-vis d'un gaz à une concentration fixée. On désigne par S le rapport $(G-G_0)/G_0$, où G représente la conductance sous gaz à 500°C après 30 minutes de stabilisation. Certains gaz présentent un maximum de conductance à une température inférieure à 500°C (cas de l'éthanol vers 300°C), et l'on peut définir une sensibilité maximum S_{max} à la température du maximum.

La troisième information, qui est beaucoup plus difficile à définir et à quantifier, est relative à la **sélectivité** de la couche mince. Il faut dans ce cas étudier l'allure des courbes G = f (T) pour les différents gaz testés, et essayer d'obtenir des caractéristiques G = f (T) différentes, en modifiant les paramètres de dépôt, ou en effectuant un traitement physico-chimique ultérieur (recuit, dopage, traitement sous gaz ...).

Si l'on peut obtenir des caractéristiques très différentes selon les gaz, il suffit de se placer à la température adéquate pour détecter préférentiellement un gaz par rapport à un autre. Par exemple (figure IV-11), une pastille de SnO_2 traitée au SO_2 présente des courbes G = f (T) différentes selon les gaz testés, laissant supposer que l'on pourra différencier facilement et rapidement une espèce gazeuse par rapport à une autre [3].

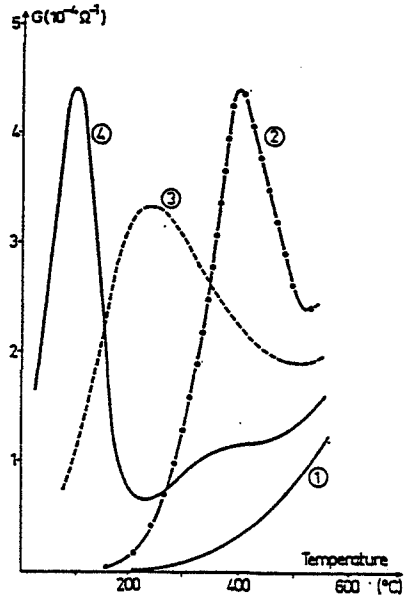


Figure IV - 11 : Caractéristiques G = f (T) pour une pastille de SnO_2 traitée SO_2 (d'après [3])

(1) Air

(2) H_2 500 ppm ou CO 3 %

(3) SO_2 1000 ppm

(4) H_2S 40 ppm

Cependant, nous savons maintenant que cela ne se passe pas exactement de cette façon là dans la réalité, puisqu'il nous faut prendre en compte la notion de cinétique, ainsi que le fait que ces courbes ont été obtenues au cours d'une lente descente en température à partir de 500°C.

Ainsi, si l'on se place en isotherme vers 100°C sous air pur, et que l'on l'on envoie brusquement dans la cellule 40 ppm de H_2S dans l'air, l'augmentation de conductance sera relativement lente, et n'atteindra pas (ou au bout d'un temps très long) la valeur maximale de $4{,}5.10^{-4}\ \Omega^{-1}$.

Enfin, la dernière information que l'on peut apprécier de manière qualitative est la **stabilité** dans le temps du matériau, ainsi que la réversibilité des phénomènes d'adsorption-désorption à la surface du SnO_2. Nous effectuons pour cela des cycles air / gaz de manière continue, afin de suivre une éventuelle évolution du matériau, ou au contraire pour s'assurer que celui-ci est stable.

En général, les couches non recuites présentent des évolutions comme celles de la figure IV-12, c'est-à-dire que l'on observe une lente diminution de la conductance en fonction du temps. Un recuit ultérieur des couches sous air pendant une nuit à 600°C a pour effet de diminuer fortement la conductance (environ 1 à 3 ordres de grandeur), ainsi que de "stabiliser" les courbes G = f (T) (figure IV-13).

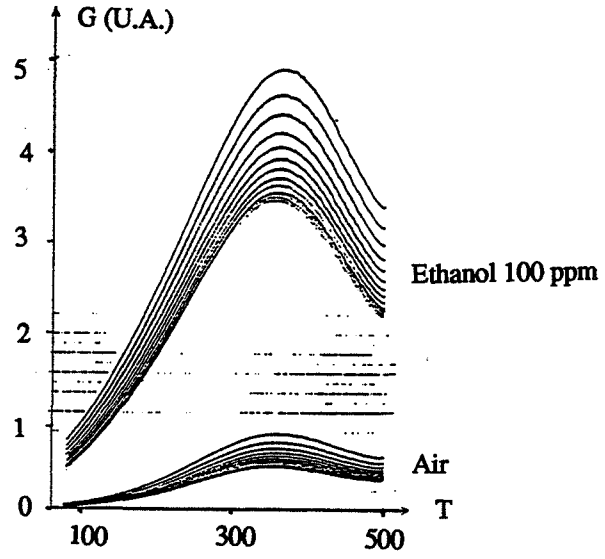


Figure IV - 12 : cycles G = f (T) air / éthanol 100 ppm effectués pendant 24 h sur une couche non recuite
(T_d = 500°C / e = 720 Å)

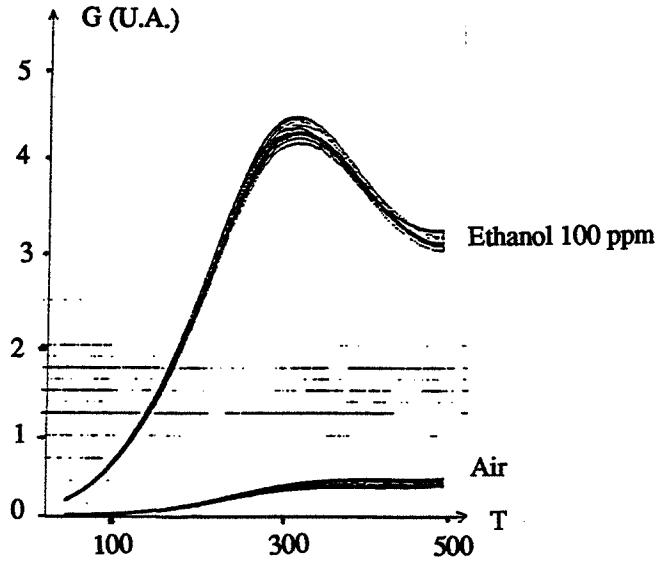


Figure IV - 13 : Cycles G = f (T) air / éthanol 100 ppm effectués pendant 24 h sur une couche recuite 24 h à 600°C
(Td = 350°C / e = 720 Å)

Si l'on suit l'évolution en fonction du temps de la conductance sous air à 500°C d'une couche mince de SnO_2 non recuite, on voit que celle-ci diminue de manière continue et régulière. Un recuit effectué sous air ambiant à 600°C pendant 15 heures a pour effet de diminuer fortement la conductance, et de la maintenir constante à cette valeur (figure IV-14).

Cette opération de recuit, ou de "vieillissement" de la couche, revient à accélérer une évolution lente et naturelle du matériau, dont la conductance tend vers une valeur limite, dépendant de la température de recuit, comme nous le verrons plus loin.

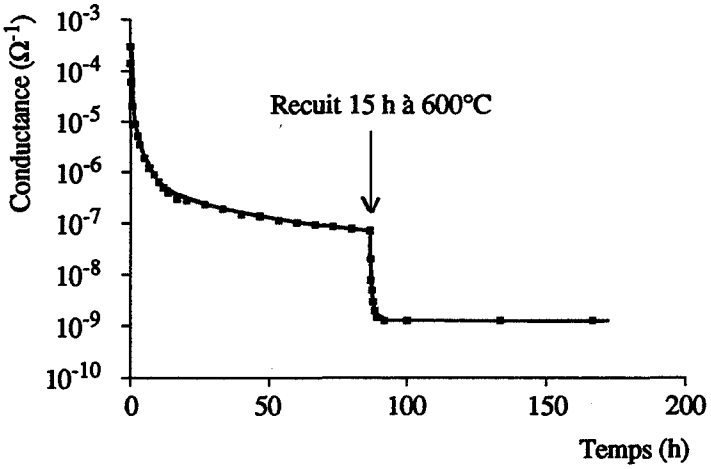


Figure IV - 14 : Evolution de la conductance sous air à 500°C en fonction du temps avant et après recuit 15 h à 600°C (T_d = 350°C / e = 400 Å)

II.2. Courbes isothermes G = f (temps)

Ce type de caractérisation électrique des couches minces de SnO_2 se rapproche beaucoup plus du mode de fonctionnement classique d'un capteur à gaz.

En effet, on étudie et on cherche de plus en plus actuellement à développer des capteurs pour des applications bien définies, dans des environnements précis et connus (chaines de fabrication dans l'industrie agro-alimentaire, détection de fuites de gaz sur des installations industrielles, contrôle de la pollution en milieu urbain : parkings, tunnels, ...).

Dans ce contexte, le problème de la sélectivité de l'espèce gazeuse à détecter parmi d'éventuels interférents devient parfois secondaire, d'autant plus que l'on s'oriente de plus en plus vers des réseaux multi-capteurs, chaque capteur étant sensible à un type ou à une famille de composés gazeux.

La principale information accessible à partir des courbes G = f (temps) concerne le **temps de réponse** d'une couche mince, c'est-à-dire le temps nécessaire pour atteindre 90 % du signal à l'équilibre.

Le temps de réponse va dépendre de différents paramètres intrinsèques à la couche : épaisseur, température d'élaboration, conditions de recuit (cf. § III.), mais il va également dépendre des caractéristiques G = f (T) de la couche mince de SnO_2 vis-à-vis d'un gaz donné, ainsi que de la température à laquelle on se place. Plus cette température est élevée, et plus la vitesse de réponse est grande.

Ainsi, pour une couche mince de 1000 Å d'épaisseur, déposée à 450°C et recuite pendant une nuit à 600°C (figure IV-15), la forme des courbes G = f (temps) est très différente selon que l'on se place à 400°C ou à 500°C. L'état d'équilibre est atteint assez rapidement à 500°C (10 à 15 minutes), alors qu'à 400°C, la conductance ne semble pas encore stabilisée après 1 heure 30 d'exposition à l'éthanol 100 ppm.

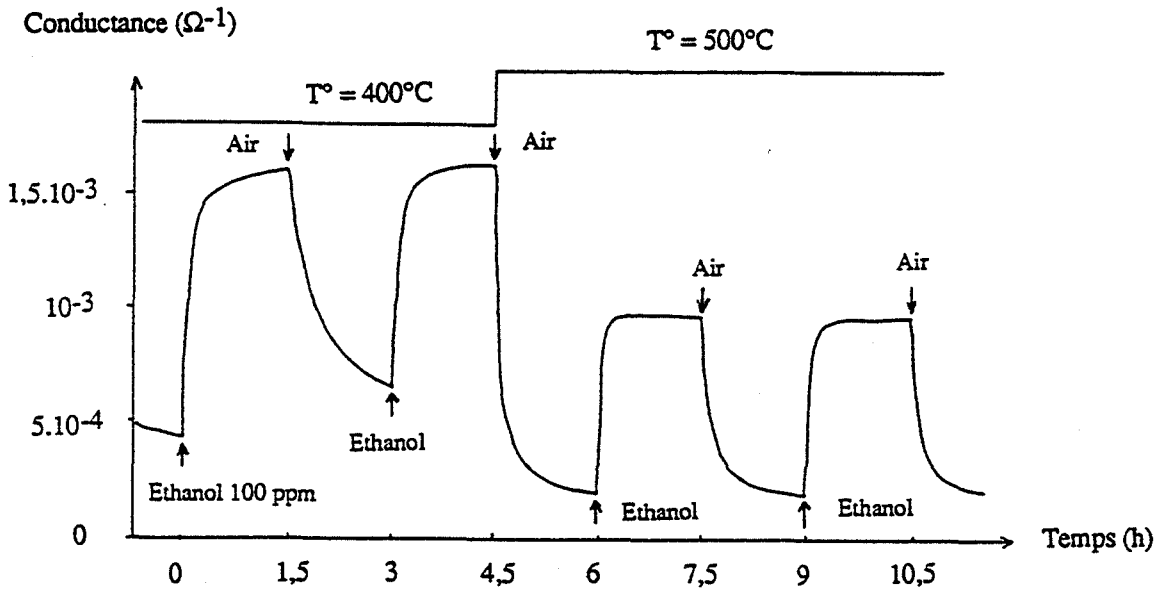


Figure IV - 15 : Courbe G = f(temps) à 400°C puis 500°C sous éthanol 100 ppm pour une couche mince de SnO_2 déposée par CVD (T_d = 350°C / e = 400 Å)

L'étude du fonctionnement en continu et pendant une grande période d'une couche mince de SnO_2 maintenue à une température fixée nous donne également des renseignements très intéressants sur la **stabilité dans le temps** de ses caractéristiques électriques. Nous pouvons ainsi vérifier la réversibilité des mesures électriques lors de différents cycles de gaz, ou bien lorsque l'on modifie la température de travail.

Les caractéristiques G = f (temps) sous éthanol sont parfaitement stables et réversibles, comme nous pouvons le voir à la figure IV-16. Ce comportement est beaucoup moins net sous CH_4 et sous CO, puisque l'état d'équilibre est atteint plus lentement, et l'on peut parfois observer une lente dérive des créneaux G = f (temps).

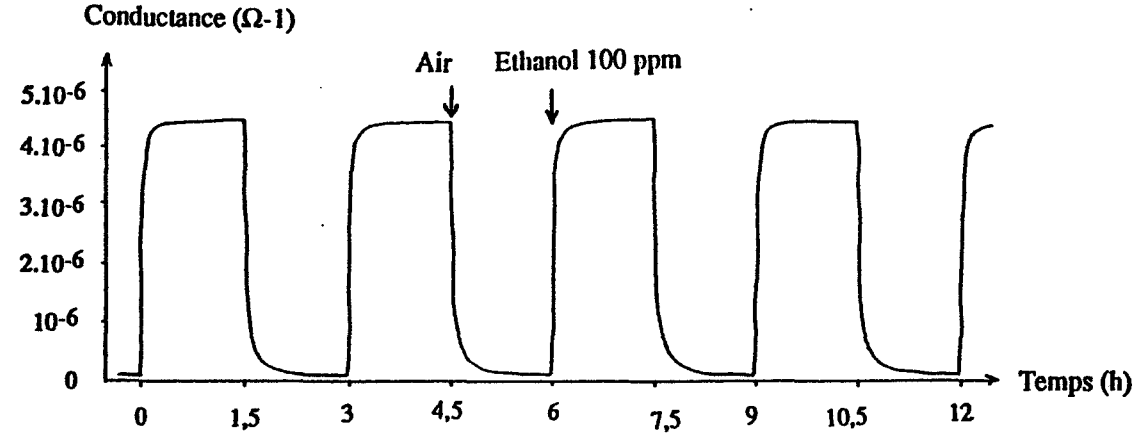
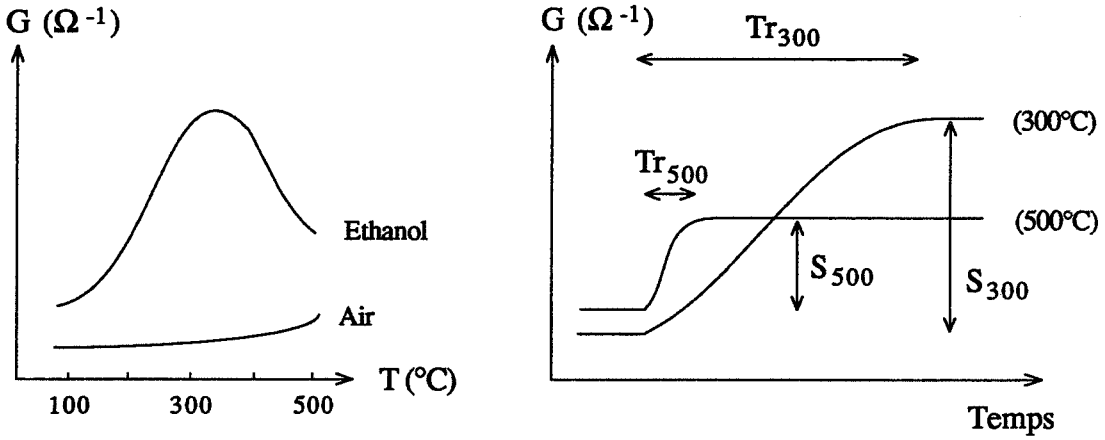


Figure IV - 16 : courbe G = f (temps) à 500°C pour une couche mince SnO_2 déposée par CVD (Td = 550°C / e = 200 Å / recuit 15 h à 600°C)

Enfin, il est également possible, comme dans le cas des courbes G = f (T), de mesurer la **sensibilité** d'une couche mince vis-à-vis d'un gaz à une température donnée. Lorsque l'on étudie l'allure de la caractéristique G = f (T) d'un gaz, si celui-ci présente un maximum de conductance à une température inférieure à 500°C, il va falloir trouver un compromis entre la sensibilité et le temps de réponse.

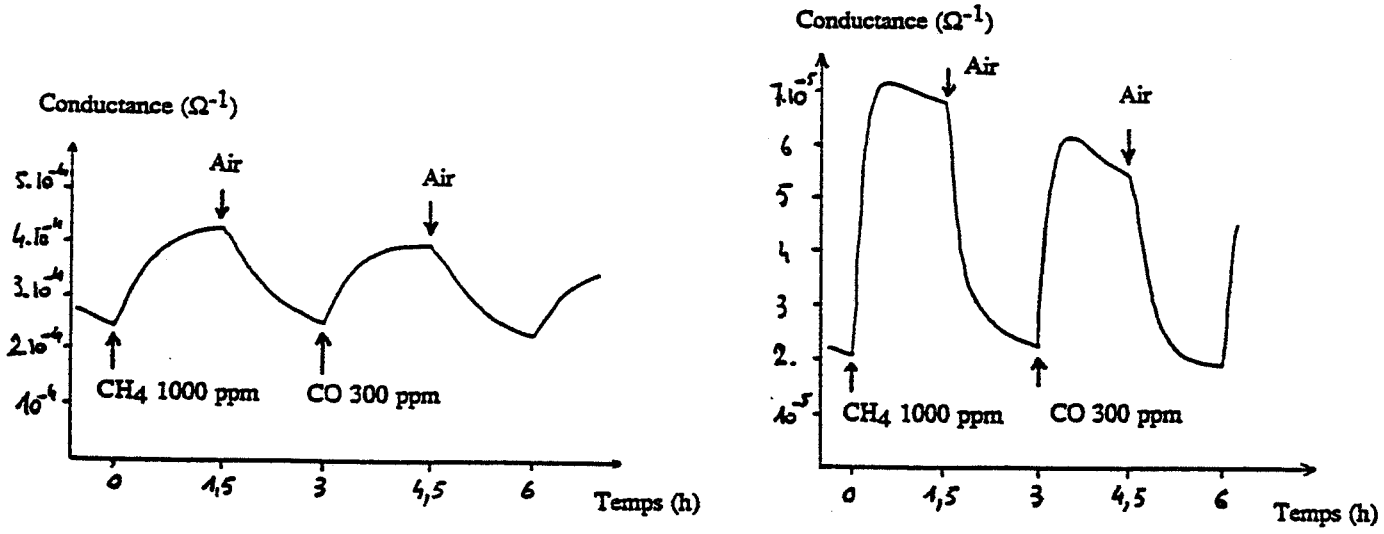
Dans le cas de l'éthanol (figure IV-17), bien que la sensibilité soit plus importante à 300°C qu'à 500°C, le temps de réponse à 300°C est beaucoup plus élevé qu'à 500°C, et il semble donc plus intéressant, du point de vue de la vitesse de détection, de se placer à 500°C.



$S_{300} > S_{500}$, mais $Tr_{300} < Tr_{500}$

Figure IV - 17 : Caractéristiques électriques d'une couche mince de SnO_2 sous alcool

L'étude des courbes de conductance en isotherme permet de mesurer des sensibilités. Celles-ci sont beaucoup plus importantes sous éthanol que sous CH_4 et CO, et l'on peut voir sur la figure IV-18 l'effet de la température de mesure sur la sensibilité au méthane et au monoxyde de carbone.



a) T = 400°C

b) T = 500°C

Figure IV - 18 : Courbe G = f (temps) à 400°C et 500°C sous méthane et monoxyde de carbone pour une couche mince de SnO_2 (T_d = 450°C / e = 600 Å / recuit 15 h à 600°C)

III. Influence des paramètres de dépôt

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les propriétés structurales des couches minces de SnO_2 sont directement reliées à leurs conditions d'élaboration.

Les paramètres de dépôt vont donc également avoir une influence sur le comportement électrique du matériau SnO_2 en présence de gaz.

III.1. Influence de l'épaisseur

III.1.1. Conductance sous air

La conductance électrique des couches minces de SnO_2 mesurée sous air à 500°C est très fortement dépendante de l'épaisseur du dépôt (figure IV-19).

En effet, celle-ci peut varier de 10^{-9} Ω^{-1} pour les couches les plus minces (moins de 100 Å), jusqu'à 10^{-2} Ω^{-1} pour des épaisseurs supérieures à un micromètre. Les variations les plus importantes et les plus rapides concernent cependant les couches les plus minces, c'est-à-dire celles correspondant au domaine 0-1000 Å (figure IV-20).

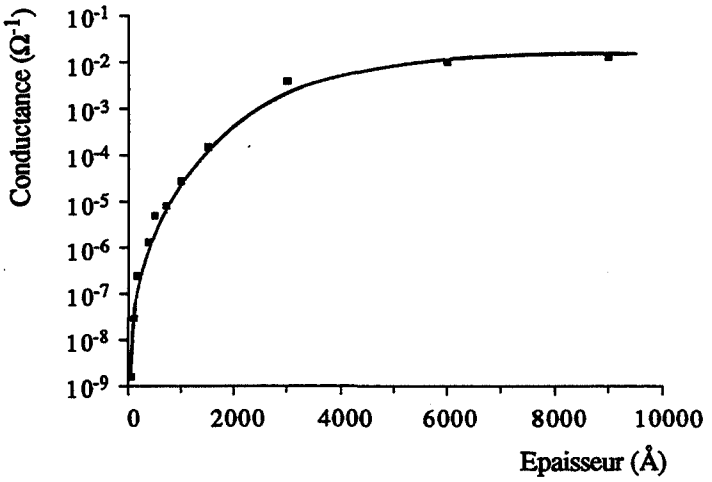


Figure IV - 19 : Influence de l'épaisseur sur la conductance sous air à 500°C (T_d = 450°C / recuit 17 h à 600°C)

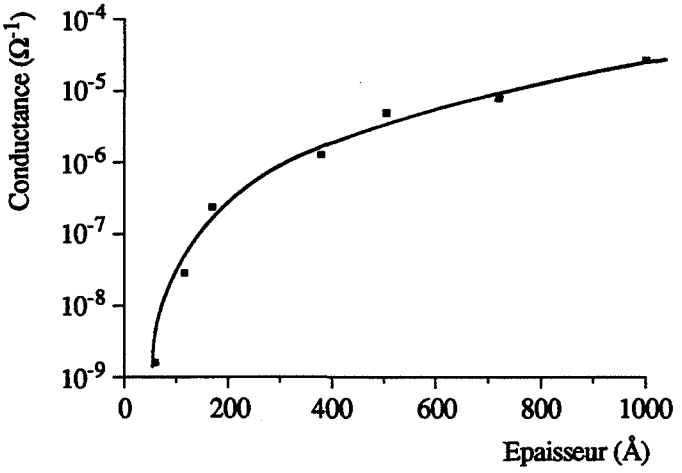


Figure IV - 20 : Influence de l'épaisseur sur la conductance sous air à 500°C, domaine 0-1000 Å (T_d = 450°C / recuit 17 h à 600°C)

Nous avons vérifié que l'on obtenait les mêmes variations de conductance en fonction de l'épaisseur quelles que soient les températures de dépôt. Nous voyons sur la figure IV-21 que les évolutions sont similaires pour des dépôts effectués à 350°C, 450°C ou 550°C, les différences de valeurs absolues de conductance étant dûes à la température de dépôt, comme nous allons le voir plus loin.

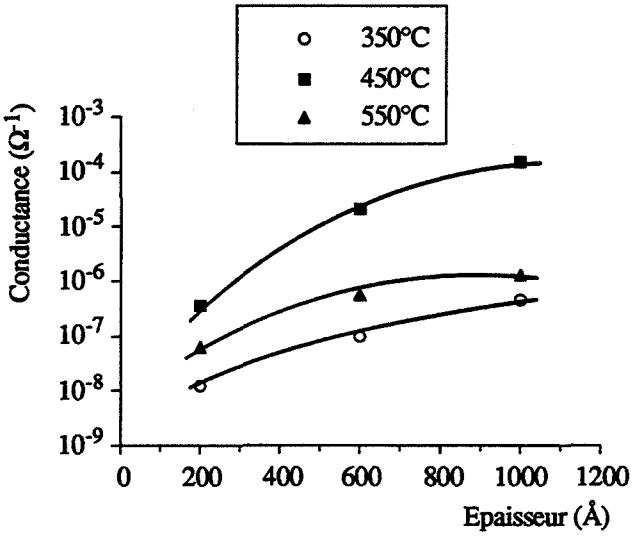


Figure IV - 21 : Influence de l'épaisseur sur la conductance sous air à 500°C pour des dépôts effectués à différentes températures (couches recuites 15 h à 600°C)

Si l'on calcule une conductivité moyenne pour chaque couche, en divisant la conductance par l'épaisseur, on retrouve des variations encore très importantes de la conductivité qui se stabilise vers une valeur de $10^2\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ vers 3000 Å (figure IV-22).

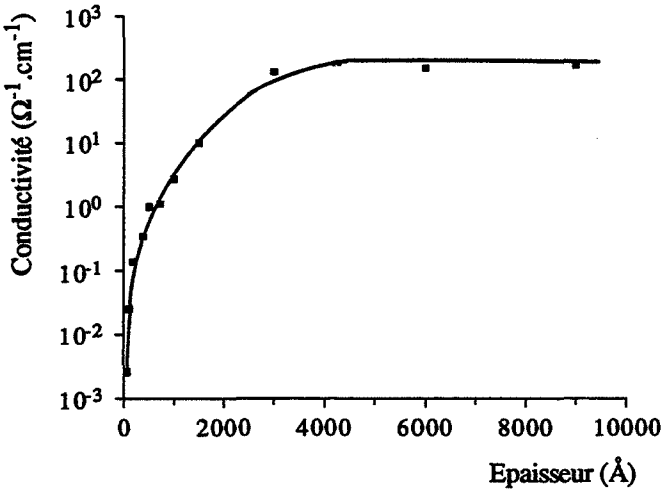


Figure IV - 22 : Influence de l'épaisseur sur la conductivité électrique sous air à 500°C (T_d = 450°C / recuit 17 h à 600°C)

Des études similaires concernant l'influence de l'épaisseur des couches minces de SnO_2 sur la conductance (ou la conductivité) ont été menées par différents auteurs [4-6], mais nous ne retrouvons nulle part dans la littérature des variations comparables. En général, on observe une augmentation de la conductivité avec l'épaisseur, mais au maximum d'un ordre de grandeur (facteur 10).

Certains auteurs ont mis en évidence des variations importantes de conductivité : augmentation de σ de 10^{-4} à 10 $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ quand e passe de 100 Å à 800 Å, puis diminution de σ de 10 à 5.10^{-1} quand e passe de 800 Å à 4000 Å [4], ou bien encore une augmentation de σ de 10^{-1} à 3.10^{2} quand e passe de 100 Å à 1000 Å, puis une diminution de σ de 3.10^{2} à 10^{-1} quand e augmente de 1000 Å à 2 micromètres [7]. Cependant, aucune explication satisfaisante n'est fournie, et il est de plus difficile de comparer des matériaux déposés par des procédés différents : pulvérisation cathodique pour [4] et méthode pyrosol pour [7].

Nous reviendrons plus largement au chapitre V sur ce résultat original de cette étude, à savoir une très forte dépendance de la conductivité de nos couches avec l'épaisseur.

III.1.2. Vitesse de réaction des couches minces CVD

Afin d'avoir une idée globale du comportement électrique des couches minces de SnO_2 déposées par CVD, nous avons préparé une série d'échantillons représentatifs de l'ensemble de nos dépôts. Il s'agit de couches déposées à trois températures très différentes (350, 450, et 550°C), et garantissant des performances électriques intéressantes, c'est-à-dire avec des épaisseurs inférieures à 1000 Å (tableau IV-23).

Echantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Température de dépôt (°C)	350	350	350	450	350	450	550	550	550
Epaisseur (Å)	200	600	1000	200	600	1000	200	600	1000

Tableau IV - 23 : Echantillons représentatifs des meilleures conditions de dépôt par CVD

Ces échantillons ont été testés en isotherme à 400°C et 500°C sous trois gaz : éthanol 100 ppm, méthane 1000 ppm et monoxyde de carbone 300 ppm. Outre les valeurs de conductance stabilisées sous air sec à 400°C et 500°C, nous avons déterminé le temps nécessaire pour obtenir 90 % du signal après 1 heure 30 d'exposition au gaz, ainsi que la sensibilité.

Les résultats concernant la vitesse de réaction des couches minces aux gaz sont présentés à la figure IV-24. La tendance générale que l'on peut dégager, si l'on excepte quelques valeurs élevées sous éthanol pour les dépôts minces (200 Å), est **une augmentation du temps nécessaire pour obtenir un signal stable en fonction de l'épaisseur.** Ces durées qui peuvent paraître élevés (plusieurs minutes), ne doivent pas masquer le fait que le temps de réaction du SnO_2 en contact avec un gaz réducteur est quand même très faible (à peine quelques secondes).

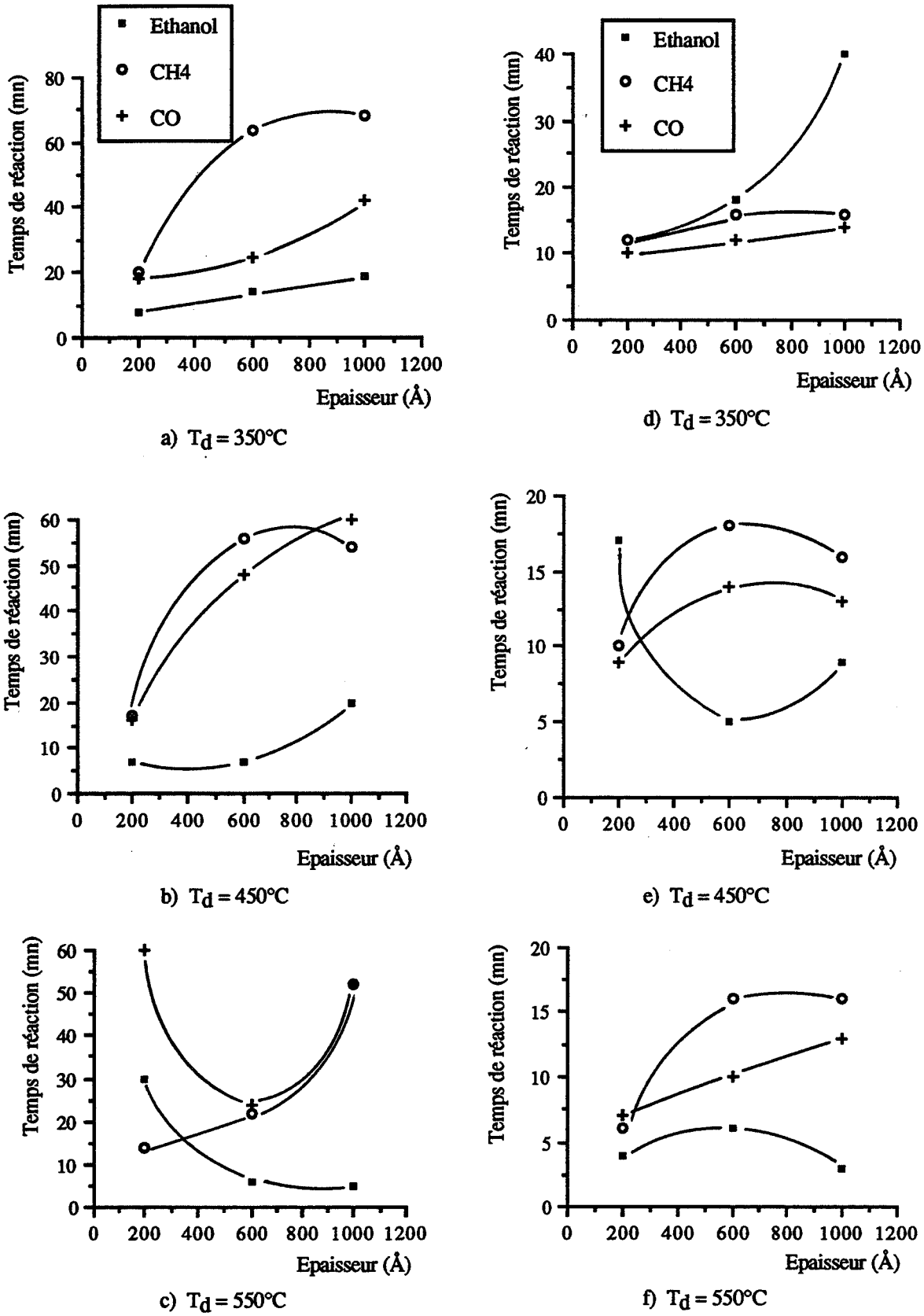


Figure IV - 24 : Influence de l'épaisseur de couches minces de SnO_2 déposées à 350°C, 450°C, et 550°C sur le temps de réaction à 400°C (a, b, c) et 500°C (d, e, f) sous éthanol 100 ppm, méthane 1000 ppm, et monoxyde de carbone 300 ppm

Mais il faut également tenir compte du temps de réponse imposé par l'appareillage. En effet, l'augmentation de conductance se poursuit pendant un temps assez long, ce qui peut correspondre au temps de remplissage de la cellule, puisque les débits de gaz employés restent relativement faibles (4 l / h) devant le volume de la cellule de mesure (0,8 l), ce qui veut dire qu'il faut 12 minutes pour renouveler au moins une fois l'atmosphère de la cellule de mesure.

En ce qui concerne la température de mesure, et comme nous l'avons déjà évoqué, le temps de réaction est fortement abaissé lorsque l'on passe de 400°C à 500°C. C'est un aspect important qu'il faut prendre en compte dans le cas des couches minces, où la miniaturisation des dispositifs permet de réduire considérablement la puissance nécessaire pour travailler en continu à des températures élevées.

III.1.3. Sensibilité

L'épaisseur des dépôts de SnO_2 a une influence directe sur la sensibilité des couches minces. En effet, un résultat majeur de cette étude est qu' **une diminution de l'épaisseur s'accompagne d'une augmentation très nette de sensibilité.** Par exemple, pour une série de dépôts effectués à 450°C et testés sous éthanol 100 ppm, la variation de sensibilité des couches minces obtenues en fonction de l'épaisseur est représentée à la figure IV-25.

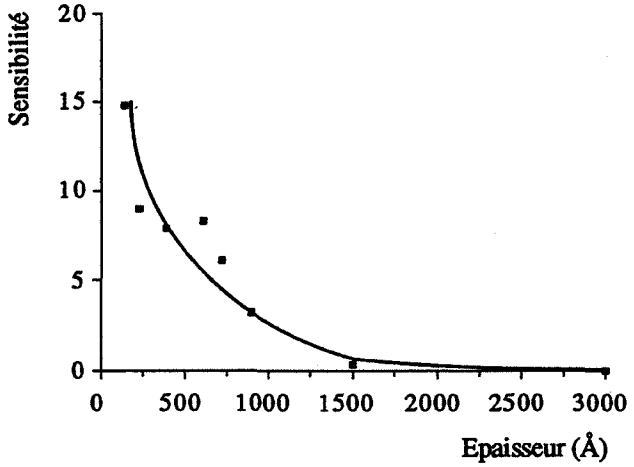
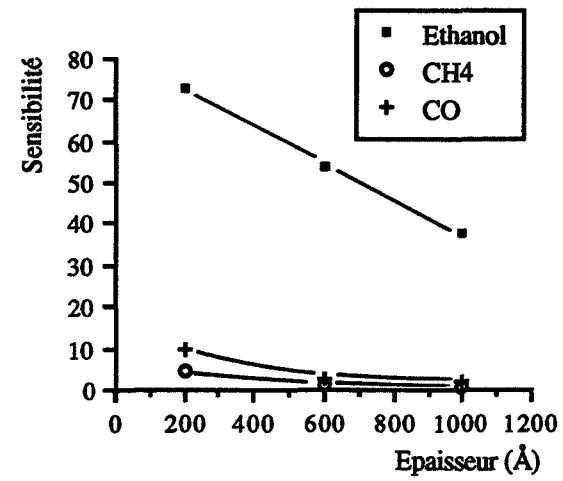


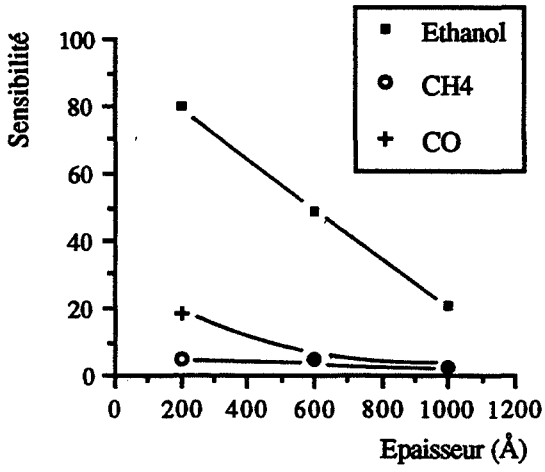
Figure IV - 25 : Sensibilité sous éthanol 100 ppm (T_d = 450°C / recuit 1 h à 600°C)

Cette tendance générale est valable pour tous les gaz réducteurs que nous testons habituellement, et nous avons également vérifié que cela était vrai quelle que soit la température de dépôt (350°C, 450°C ou 550°C), ainsi que la température de mesure : 400°C ou 500°C (figure IV-26).

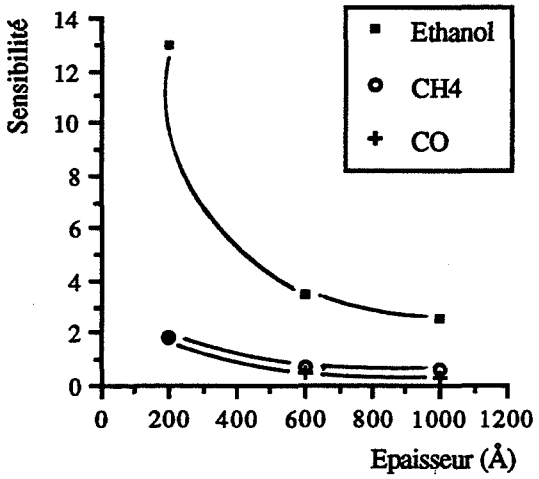
Par ailleurs, en ce qui concerne l'allure des courbes G = f (T) en fonction de l'épaisseur, on observe, en même temps qu'une augmentation de la conductance globale, un "aplatissement" de ces courbes, ce qui se traduit par une diminution de la sensibilité, ainsi que par une absence de sélectivité à partir de quelques milliers d'Angströms, puisque les courbes de conductance en fonction de la température sont toutes identiques quelle que soit l'atmosphère gazeuse (figure IV-27).



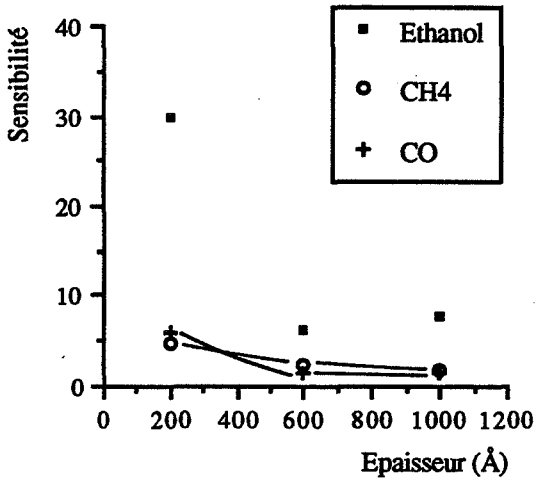
a) $T_d = 350°C$



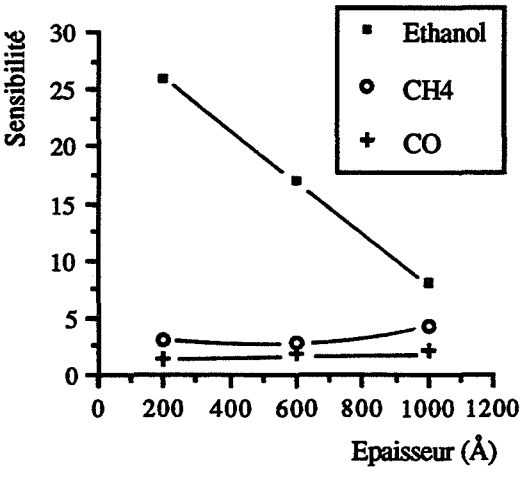
d) $T_d = 350°C$



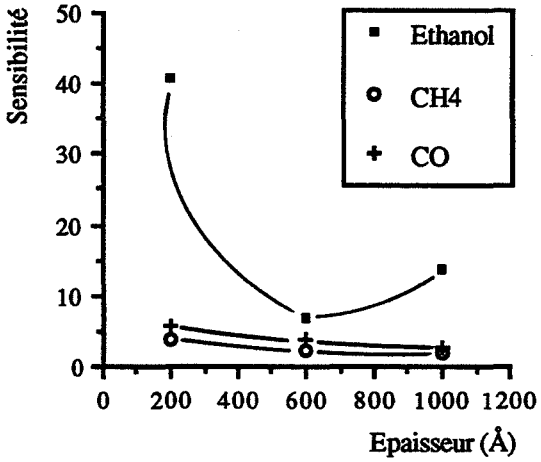
b) $T_d = 450°C$



e) $T_d = 450°C$

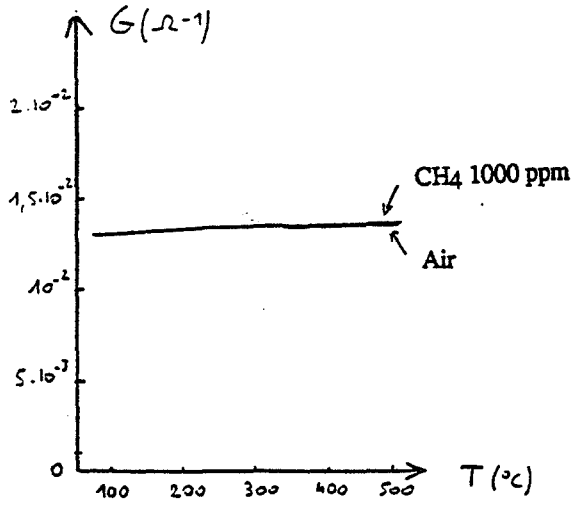


c) $T_d = 550°C$

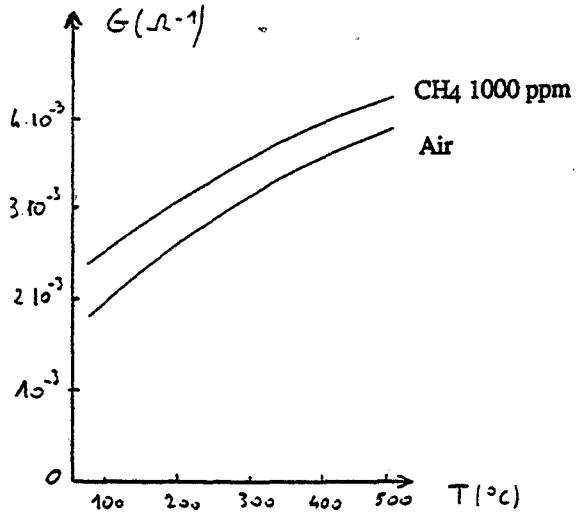


f) $T_d = 550°C$

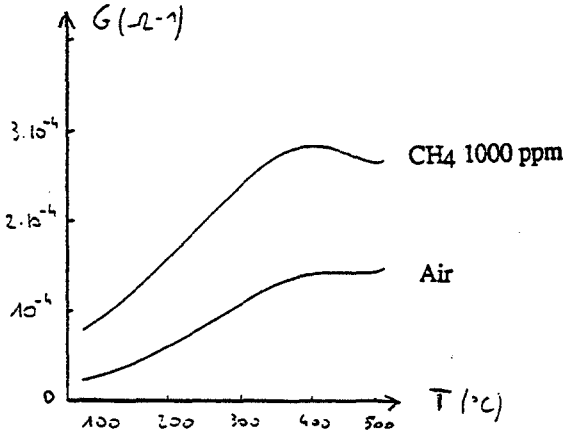
Figure IV - 26 : Influence de l'épaisseur de couches minces de SnO_2 déposées à 350°C, 450°C, et 550°C sur la sensibilité à 400°C (a, b, c) et 500°C (d, e, f) sous éthanol 100 ppm, méthane 1000 ppm, et monoxyde de carbone 300 ppm



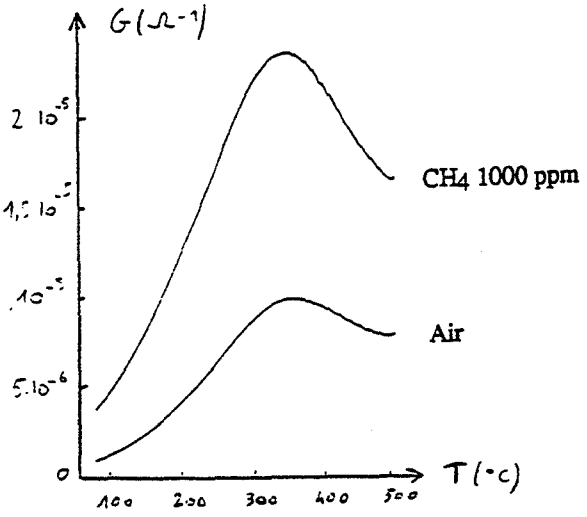
a) e = 12000 Å



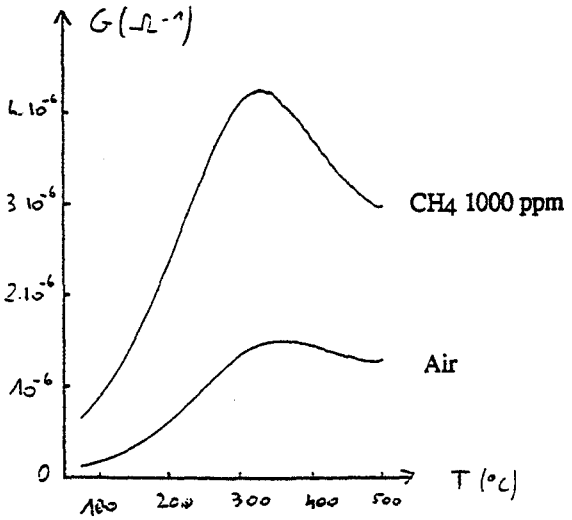
b) e = 3000 Å



c) e = 1500 Å



d) e = 720 Å



e) e = 380 Å

Figure IV - 27 : Influence de l'épaisseur de couches minces de SnO_2 sur l'allure des courbes G = f(T) sous méthane 1000 ppm (T_d = 450°C / recuit 1 h à 600°C)

Ces résultats sont en bon accord avec ceux que l'on peut trouver dans la littérature, et qui montrent tous une augmentation de la sensibilité lorsque l'épaisseur de la couche de SnO_2 diminue [8-10].

III.2. Influence de la température de dépôt

III.2.1. Conductance sous air

La température de dépôt, nous l'avons vu dans les chapitres précédents, est le paramètre moteur de la réaction chimique, et va conditionner les propriétés structurales et électriques du matériau déposé par CVD.

Les variations de conductance électrique, et donc de conductivité quand on travaille à épaisseur constante, sont assez importantes lorsque l'on fait varier la température de dépôt dans tout le domaine accessible, c'est-à-dire de 300 à 600°C (figure IV-28).

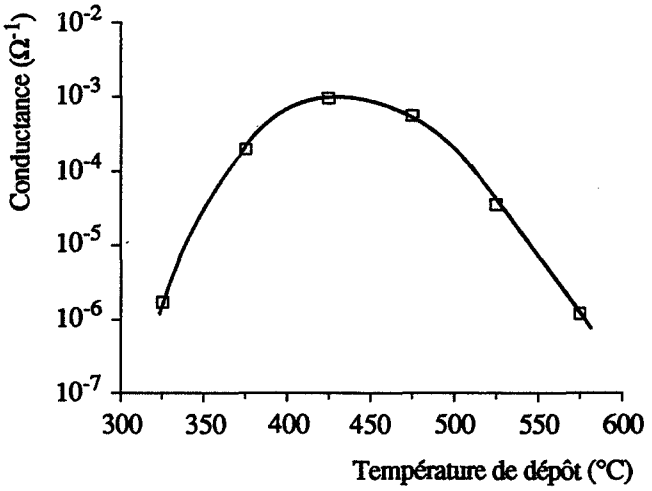


Figure IV - 28 : Influence de la température de dépôt sur la conductance sous air G_0 mesurée à 500°C (e = 720 Å / non recuit)

Des variations similaires ont été mises en évidence par différents auteurs ayant étudié des dépôts de SnO_2 par CVD à partir de $SnCl_4$ [11-13], cependant aucune explication concernant ces variations n'est fournie.

Ce comportement est quelque peu différent de ce qui avait été obtenu avec les premiers dépôts de SnO_2 par CVD à pression atmosphérique, pour lesquels on avait observé une légère augmentation de G_0 en fonction de la température de dépôt [1].

Il est à noter que la forme de ces courbes de conductance en fonction de la température de dépôt reste la même lorsque l'épaisseur des dépôts varie, lorsque les échantillons sont recuits, ou lorsque l'on mesure la conductance sous un gaz quelconque. On observe alors un déplacement de cette courbe vers les fortes conductances lorsque l'épaisseur du dépôt augmente (figure IV-29), une diminution vers les faibles conductances sous l'effet du recuit (figure IV-30), ou encore un déplacement homothétique vers le haut lorsque l'on mesure la conductance sous gaz (figure IV-31).

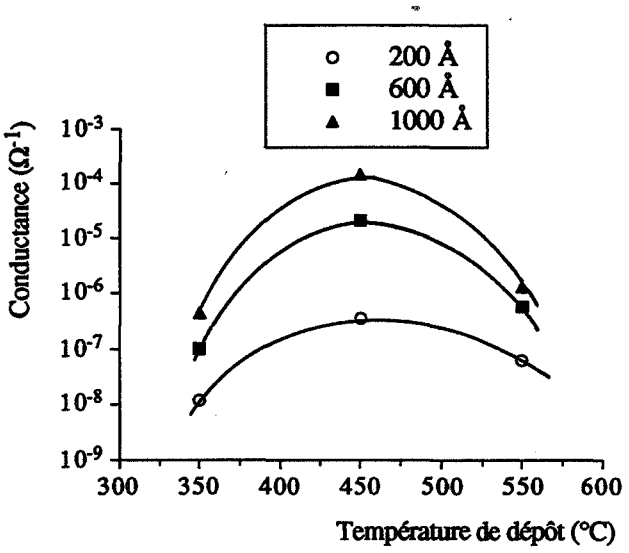


Figure IV - 29 : Influence de la température de dépôt sur la conductance sous air mesurée à 500°C pour des dépôts de 200 Å, 600 Å et 1000 Å d'épaisseur (couches recuites 15 h à 600°C)

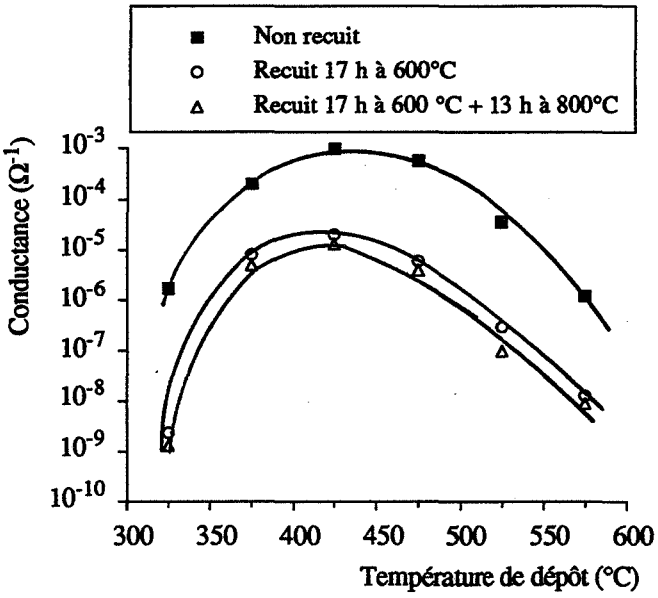


Figure IV - 30 : influence de recuits successifs sur l'allure des courbes G = f (T_d) (e = 720 Å)

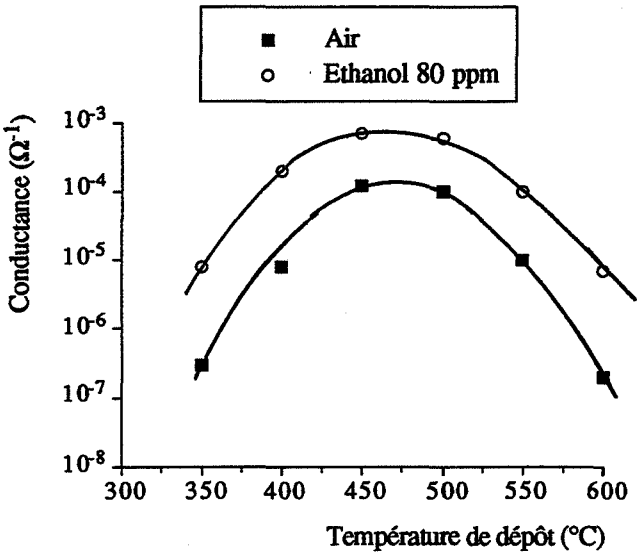


Figure IV - 31 : Courbes G = f (T_d) enregistrées sous air et sous éthanol 80 ppm (e = 720 Å / recuit 12 h à 600°C)

Ces variations de la conductance sous air et de la sensibilité en fonction de la température de dépôt sont des résultats importants de cette étude. Nous y reviendrons plus en détail au chapitre suivant et nous proposerons des interprétations de ces phénomènes.

III.2.2. Sensibilité

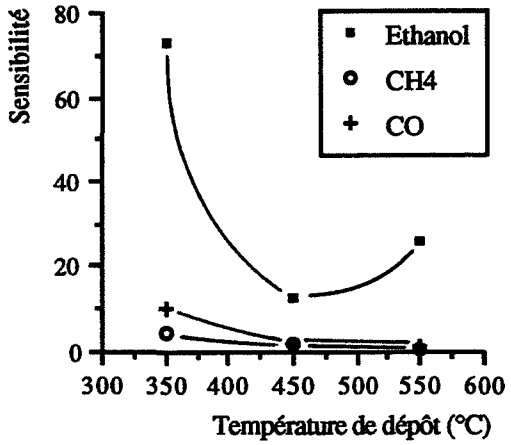
Les courbes de sensibilité en fonction de la température de dépôt de nos 9 échantillons, pour deux températures de mesure (400°C et 500°C), sont représentées à la figure IV-32.

La sensibilité sous éthanol 100 ppm est beaucoup plus forte que celle sous méthane ou monoxyde de carbone, et ce gaz (ou cette famille de composés) peut représenter un interférent majeur, nuisant ainsi à la sélectivité des capteurs. Nous voyons qu'il est cependant possible de diminuer l'importance relative de l'éthanol par rapport au CH_4 ou au CO en effectuant des dépôts vers 450°C, température pour laquelle la sensibilité sous alcool passe par un minimum, alors que la sensibilité sous CO et CH_4 semble présenter des évolutions beaucoup moins importantes en fonction de la température de dépôt.

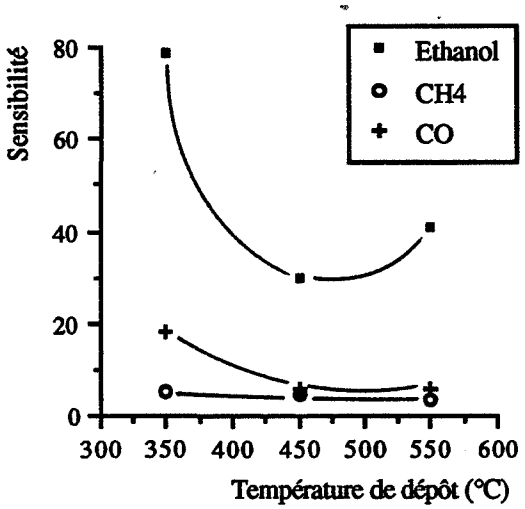
Pour ce qui est des valeurs absolues de sensibilités, les meilleurs résultats sont obtenus pour les dépôts effectués à basse température (350°C), ou au contraire à température élevée (550°C).

Température de mesure (°C)		400°C			500°C		
Echantillon		$S_{éthanol}$	S_{CH_4}	S_{CO}	$S_{éthanol}$	S_{CH_4}	S_{CO}
1 :	350°C / 200 Å	73	4,6	10	80	5	18,2
2 :	350°C / 600 Å	54	1,2	2,7	49	4,8	4,5
3 :	350°C / 1000 Å	38	0,8	1,9	21	2,6	2,1
4 :	450°C / 200 Å	13	1,8	1,8	30	4,7	5,9
5 :	450°C / 600 Å	3,5	0,7	0,5	6,2	2,5	1,6
6 :	450°C / 1000 Å	2,6	0,6	0,3	7,7	1,7	1,5
7 :	550°C / 200 Å	26	3,0	1,5	41	3,7	5,9
8 :	550°C / 600 Å	17	2,9	2,0	7	2,2	3,8
9 :	550°C / 1000 Å	8	4,3	2,1	13,8	2,0	2,5

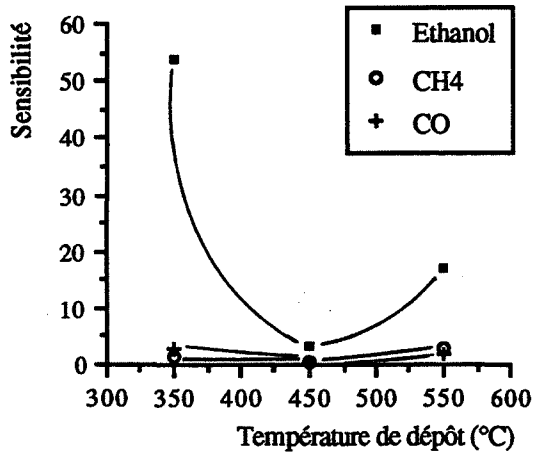
Tableau IV - 33 : sensibilités sous éthanol 100 ppm, CH_4 1000 ppm et CO 300 ppm à 400°C et 500°C pour des couches minces de SnO_2 de 200 Å, 600 Å et 1000 Å d'épaisseur, déposées à 350°C, 450°C et 550°C, et recuites 15 h à 600°C sous air



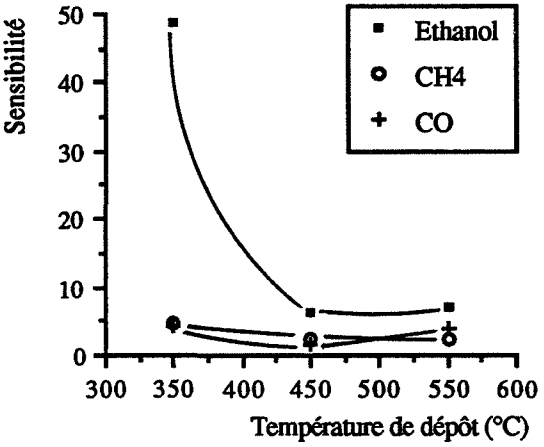
a) e = 200 Å



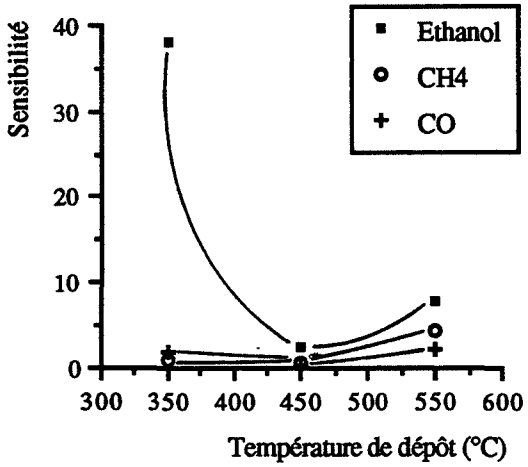
d) e = 200 Å



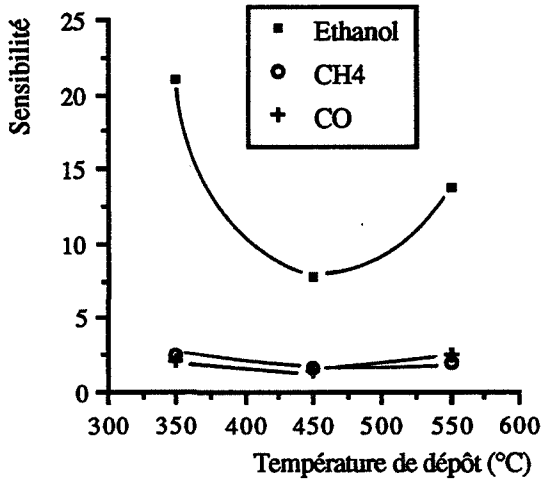
b) e = 600 Å



e) e = 600 Å



c) e = 1000 Å



f) e = 1000 Å

Figure IV - 32 : Influence de la température de dépôt de couches minces de SnO_2 de 200 Å, 600 Å, et 1000 Å d'épaisseur sur la sensibilité à 400°C (a, b, c) et 500°C (d, e, f) sous éthanol 100 ppm, méthane 1000 ppm, et monoxyde de carbone 300ppm

Cette tendance, qui n'est peut-être pas très visible sur la figure IV-32 du fait de "l'écrasement" des courbes sous CO et CH_4, est cependant bien réelle (tableau IV-33) et a été clairement mise en évidence sous éthanol (figure IV-34).

Si l'on compare l'évolution de la sensibilité en fonction de la température de dépôt avec celle de la conductance en fonction de T_d (figure IV-28), on constate immédiatement que la sensibilité semble inversement proportionnelle à la valeur de la conductance sous air.

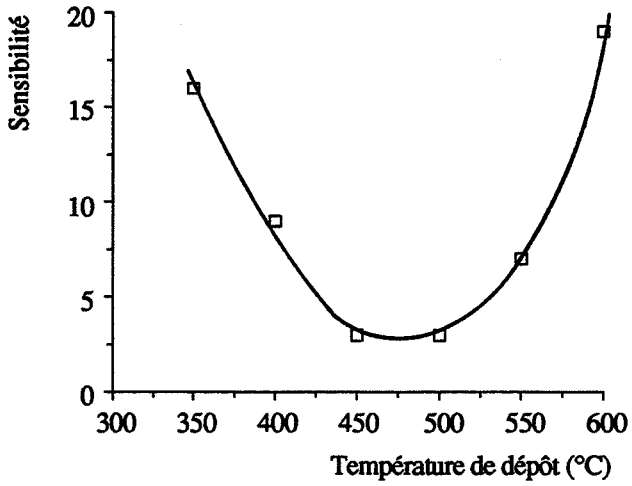


Figure IV - 34 : Influence de la température de dépôt sur la sensibilité sous éthanol 100 ppm (T_d = 450°C / e = 720 Å / recuit 12 h à 600°C)

La même remarque est d'ailleurs valable en ce qui concerne l'influence de l'épaisseur : plus celle-ci est faible, plus la conductance est faible, et meilleure est la sensibilité (cf. figures IV-19 et IV-25).

Cela peut s'expliquer simplement par le fait que l'augmentation de conductance dûe à la présence d'un gaz réducteur sera d'autant plus importante en valeur relative que la conductance sous air sera faible. Si l'on reprend la définition de la sensibilité ($S = (G - G_0)/G_0$), il semble normal que S augmente lorsque G_0 diminue.

Le problème qui se pose alors est d'être capable de mesurer avec une bonne précision de très faibles tensions correspondant aux faibles conductances (quelques dixièmes de millivolts pour des conductances de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-9} Ω^{-1}).

III.3. Influence du recuit

III.3.1. Conductance sous air

Nous avons étudié l'influence du recuit sous air sur la conductance électrique mesurée sous air à 500°C, pour des couches d'épaisseur moyenne (720 Å), déposées à basse et haute températures (figure IV-36). Comme cela a déjà été observé par différents auteurs [14, 15], une augmentation de la durée ou de la température de recuit s'accompagne d'une diminution assez importante de la conductance sous air.

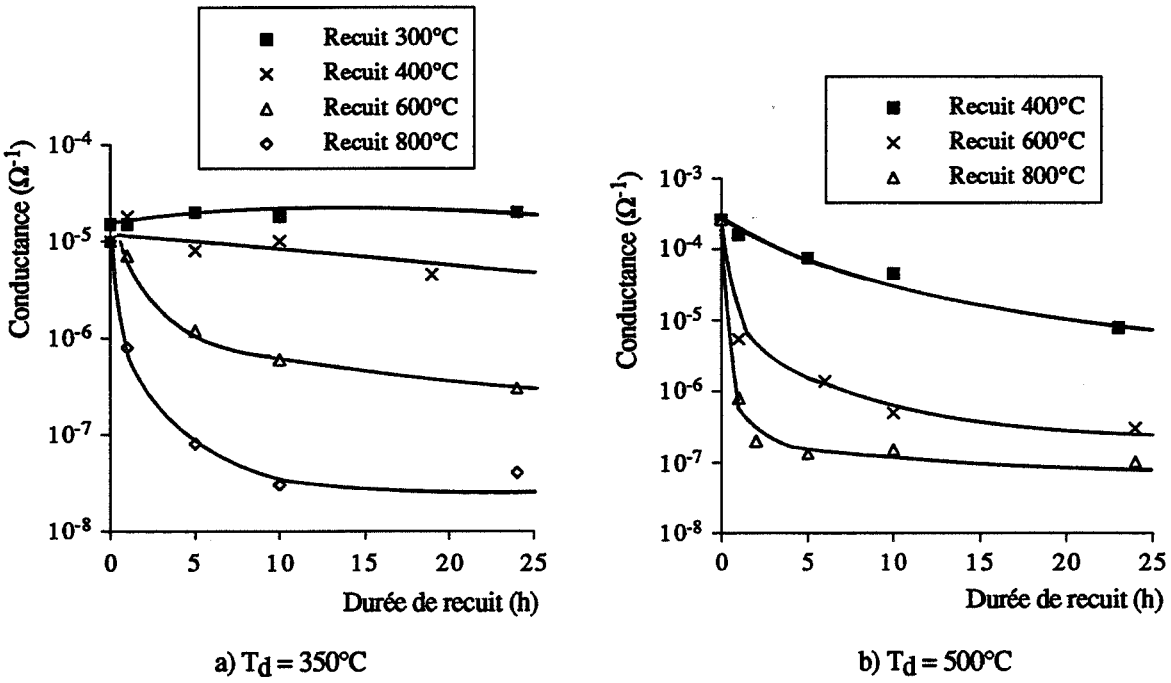


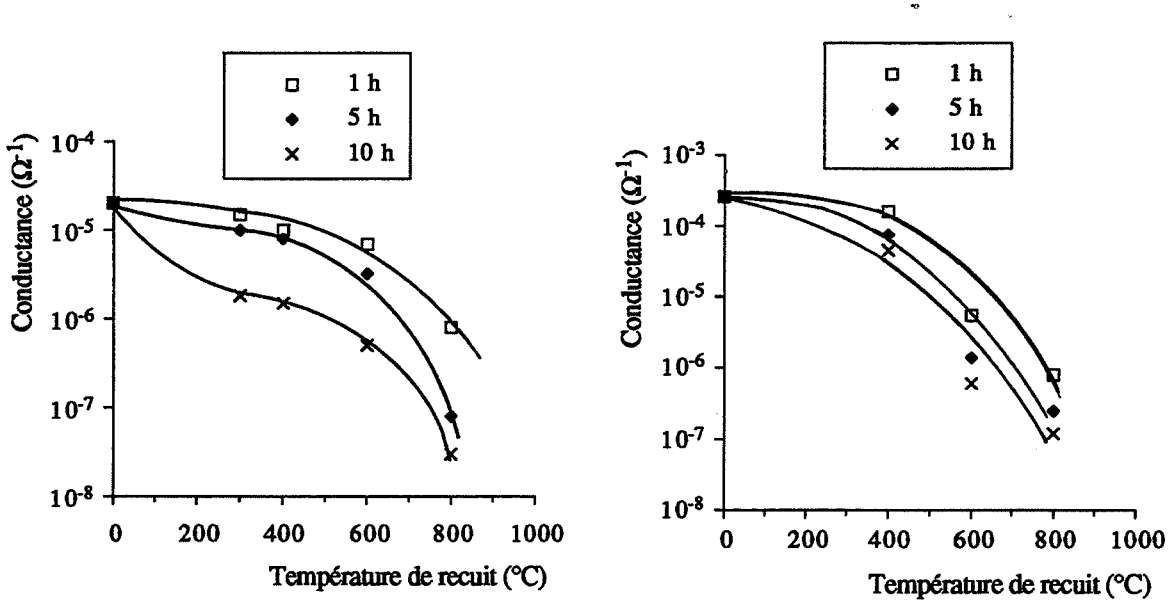
Figure IV - 36 : Influence de la durée de recuit sur la conductance sous air à 500°C de couches minces de SnO_2 déposées par CVD (e = 720 Å)

L'effet du recuit est d'autant plus important que la température de recuit est élevée par rapport à la température de dépôt. Nous voyons qu'un recuit même long (24 h) à 300°C ne modifie pas la conductance d'une couche mince déposée à 350°C (figure IV-36 a), alors que les recuits effectués à des températures plus élevés (600°C et 800°C) entraînent des diminutions plus nettes de la conductance.

S'il parait normal que le recuit à 300°C ne change pas la conductance du dépôt à 350°C, on peut à l'inverse s'interroger sur l'évolution avec le recuit à 400°C du dépôt à 500°C (figure IV-36 b), ce qui semble montrer toute l'importance qu'il y a à effectuer des recuits sous air après le dépôt.

Des évolutions comparables de G_0 en fonction de la durée de recuit ont été obtenues par B. Gautheron [7] pour des couches minces de SnO_2 déposées par pyrosol, cependant la stabilisation de G_0 est atteinte pour des durées plus importantes (environ 50 h).

Il est également possible de représenter l'influence de la température de recuit sur la conductance (figure IV-37). La diminution de G_0 semble à peu près continue entre 400 et 800°C pour différentes durées de recuit, et il nous a semblé, d'après les résultats de la figure IV-36, et d'après les évolutions des courbes G = f (T), que le recuit à 600°C pendant environ 15 heures était suffisant pour obtenir des résultats électriques stables.



a) T_d = 350°C

b) T_d = 500°C

Figure IV - 37 : Influence de la température de recuit sur la conductance sous air à 500°C de couches minces de SnO_2 déposées par CVD (e = 720 Å)

III.3.2. Forme des courbes G = f (T)

Les conditions de recuit (durée, température) peuvent modifier sensiblement l'allure des courbes G = f (T), comme nous le voyons à la figure IV-38.

Le recuit s'accompagne généralement, outre d'une diminution de la conductance et d'une augmentation de la sensibilité (car la conductance sous air G_0 diminue), d'un déplacement vers les températures élevées du maximum de conductance observé sous alcool. Ceci a été par ailleurs mis en évidence avec une couche mince de SnO_2 pour laquelle nous avons effectué différents recuits successifs (figure IV-39).

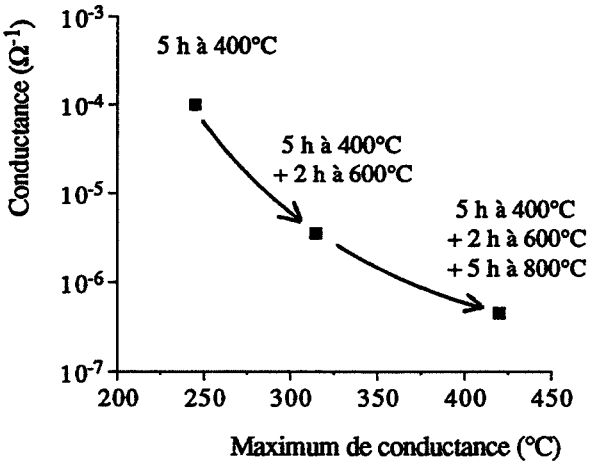


Figure IV - 39 : Influence de recuits successifs sur la position du maximum de conductance sous éthanol 100 ppm (T_d = 350°C / e = 720 Å)

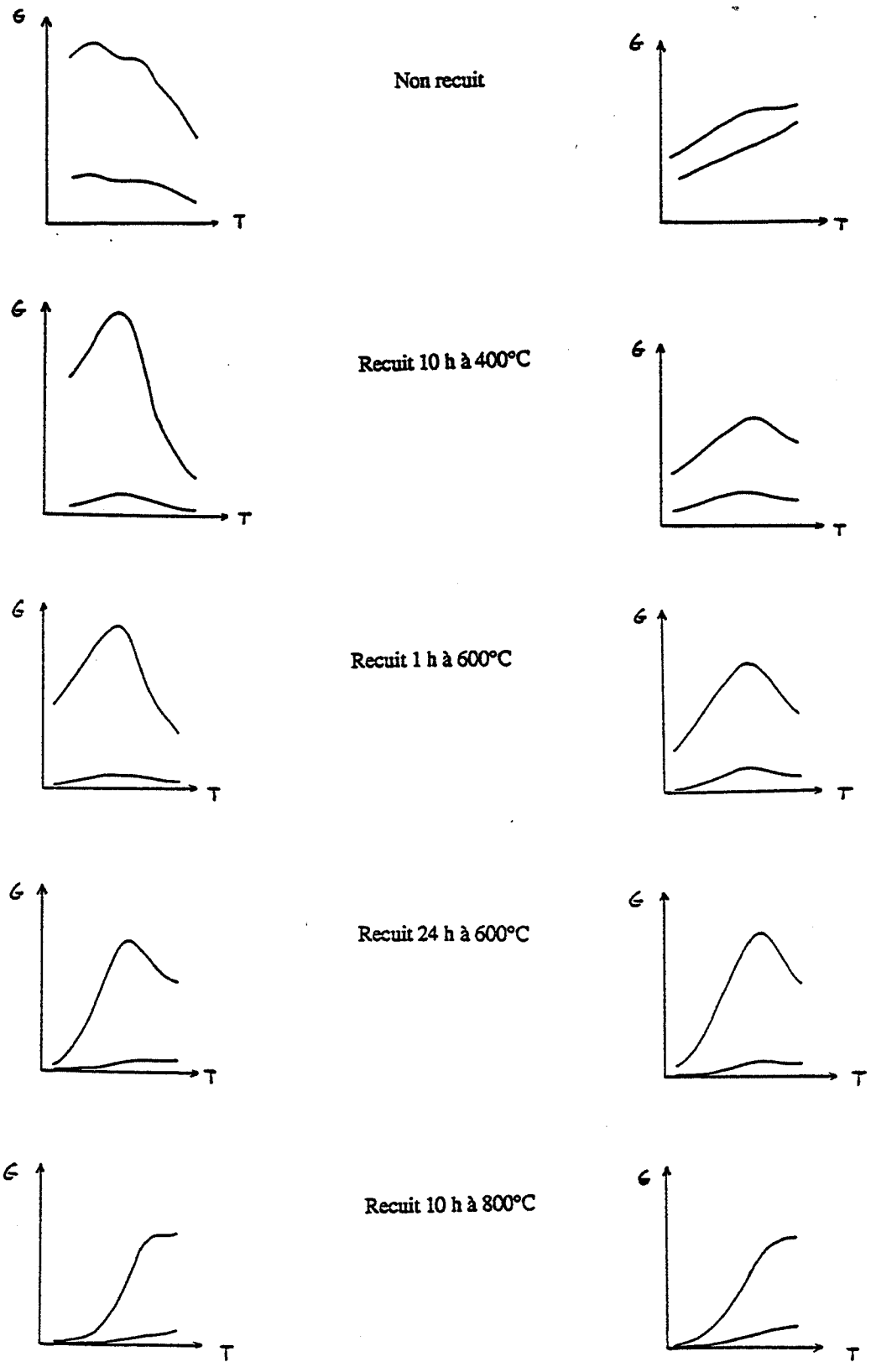
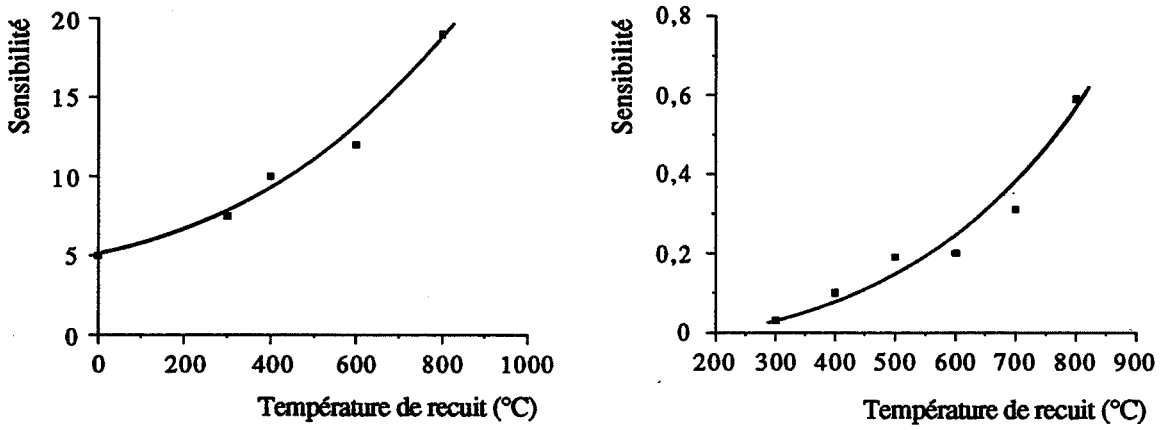


Figure IV - 38 : Influence des conditions de recuit sous air sur l'allure des courbes G = f(T) de couches minces de SnO_2 déposées par CVD à 350°C et à 500°C (e = 720 Å)

Nous voyons donc à travers cet exemple qu'il est possible, en choisissant des conditions de recuit appropriées, de contrôler dans une certaine mesure la sélectivité des couches minces de SnO_2 déposées par CVD. Les composés alcools tels l'éthanol pouvant représenter une famille d'interférents majeurs dans la détection de divers composés minéraux, il peut être intéressant de maîtriser l'allure des courbes G = f (T) afin de favoriser la détection d'autres gaz dans le domaine des basses ou des hautes températures.

III.3.3. Sensibilité

Les conditions de recuit conditionnent la sensibilité des couches minces de SnO_2. Une augmentation de la température de recuit s'accompagne d'une augmentation de la sensibilité, et ce pour tous les gaz habituellement testés : éthanol, CH_4 et CO (figure IV-40).

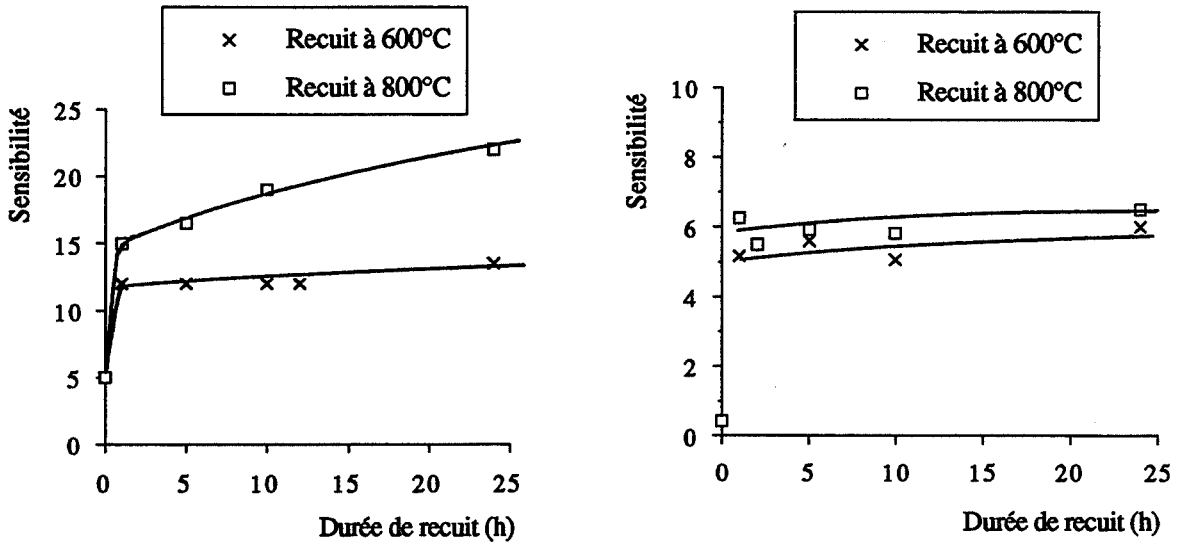


a) T_d = 350°C / e = 720 Å / recuit 10 h

b) T_d = 400°C / e = 720 Å / recuit 4 h

Figure IV - 40 : Influence de la température de recuit sur la sensibilité
a) sous éthanol 100 ppm b) sous CH_4 1000 ppm

Cette augmentation de sensibilité est principalement attribuée à une diminution de conductance plus grande sous air que sous gaz. En ce qui concerne la durée de recuit, nous avons observé que la sensibilité augmente très peu ou reste quasiment constante lorsque la température de recuit augmente (figure IV-41).



a) T_d = 350°C / e = 720 Å

b) T_d = 500°C / e = 720 Å

Figure IV - 41 : Influence de la durée de recuit sur la sensibilité sous éthanol 100 ppm

Conclusion du chapitre IV :

Les caractérisations électriques présentées dans ce chapitre concernent en premier lieu les variations de conductivité sous air pur, puisque l'un des objectifs initiaux était de mieux comprendre les mécanismes de conduction dans le dioxyde d'étain. Nous avons cependant évalué les principales caractéristiques électriques de nos couches minces sur trois gaz représentatifs des différentes applications potentielles des capteurs de gaz, à savoir l'éthanol (solvants dans l'industrie agro-alimentaire), le monoxyde de carbone (problèmes de pollution liés à l'automobile), et le méthane (applications domestiques concernant l'utilisation du gaz de ville).

Nous avons observé d'importantes variations de conductivité électrique de nos couches (plusieurs ordres de grandeur), en fonction des conditions d'élaboration : température de dépôt, épaisseur, et conditions de recuit sous air. Ainsi l'épaisseur des couches s'est avérée être un paramètre particulièrement important pour ce qui est des propriétés électriques. En effet, la conductivité augmente fortement avec l'épaisseur du dépôt de SnO_2, et nous avons observé simultanément une diminution de la sensibilité.

D'une manière générale, nous avons remarqué que les fortes sensibilités correspondent aux faibles valeurs de conductance, que ce soit en raison de l'épaisseur de la couche, de la température de dépôt, ou encore du recuit.

En ce qui concerne les performances électriques intrinsèques des couches déposées par CVD (sensibilité, stabilité, et surtout sélectivité), on ne peut pas dire que celles-ci soient meilleures que celles obtenues avec du dioxyde d'étain fritté. Cependant, l'intérêt d'utiliser le dioxyde d'étain sous forme de couches minces est surtout d'ordre technologique dans l'optique d'une fabrication ultérieure de capteurs, comme cela a déjà été largement évoqué précédemment.

Bibliographie du chapitre IV :

[1] P. Breuil, "Elaboration de couches minces de dioxyde d'étain sensibles à l'action des gaz. Performances électriques et mécanismes réactionnels", *Thèse*, Saint-Etienne, 1989

[2] C. Pijolat, L. Bruno, R. Lalauze, "Low pressure chemical vapor deposition of tin dioxide thin films from an organometallic compound. Application to gas detection", *Journal de physique* , 1991, IV - C2, 1, 303-309

[3] C. Pijolat, "Etude des propriétés physico-chimiques et électriques du dioxyde d'étain en fonction de l'atmosphère gazeuse environnante. Application à la détection sélective des gaz", *Thèse d'Etat*, Saint-Etienne, 1986

[4] T. Suzuki, T. Yamazaki, "Resistivity anomalies in tin oxide thin films", *J. Mater. Sci. Letters*, 1987, 6, 1086-1088

[5] U.R. Chaudhuri, K. Ramkumar, M. Satyam, "Variation of resistivity with thickness of tin oxide films grown by spray pyrolysis", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1990, 23, 994-995

[6] N.S. Murty, G.K. Bhagavat, S.R. Jawalekar, "Physical properties of tin oxide films deposited by oxidation of $SnCl_2$", *Thin Solid Films*, 1982, 92, 347-354

[7] B. Gautheron, "Elaboration de couches minces de SnO_2 pures et dopées (Pd, Ni) par pyrolyse d'un aérosol généré par ultrasons. Caractérisation microstructurale et électrique. Application à la détection des gaz", *Thèse*, Grenoble, 1992

[8] H. Ogawa, A. Abe, M. Nishikawa, S. Hayakawa, "Electrical properties of tin oxide ultrafine particle films", *J. Electrochem. Soc.*, 1981, 128, 9, 2020-2025

[9] M. Egashira, Y. Yoshida, S. Kawasumi, "Gas sensing characteristics of tin oxide whishers", *Sens. α Actuators*, B, 1986, 9, 147-155

[10] A. Grisel, V. Demarne, "An integrated low power thin film CO gas sensor on silicon", *Proc. of the 2nd Int. Meet. on Chemical Sensors*, Bordeaux, 1986, 1, 36, 247-253

[11] M. Kojima, H. Kato, A. Imai, A. Yoshida, "Electronic conduction of tin oxide thin films prepared by CVD", *J. Appl. Phys.*, 1988, 64, 4, 1902-1905

[12] J.A. Aboaf, V.C. Marcotte, N.J. Chou, "Chemical composition and electrical properties of tin oxide films prepared by vapor deposition", *J. Electrochem. Soc.*, 1973, 120, 5, 701-702

[13] K.H. Kim, C.G. Park, "Electrical properties and gas sensing behavior of SnO_2 films prepared by CVD", *J. Electrochem. Soc.*, 1991, 138, 8, 2408-2412

[14] T. Suzuki, T. Yamazaki, "Influence of annealing on the gas sensitivity of tin oxide ultrathin films", *J. Mater. Science Letters*, 1990, 9, 750-751

[15] R. Banerjee, D. Das, "Properties of tin oxide films prepared by reactive electron beam evaporation", *Thin Solid Films*, 1987, 149, 291-301

Chapitre V

Interprétation des résultats. Modélisation de la conductivité électrique dans les couches minces de SnO_2 déposées par CVD

I. Situation du problème

Les mesures de conductance électrique effectuées sur les couches minces de SnO_2 déposées par CVD font apparaître des variations très importantes de G lorsque les paramètres d'élaboration varient.

Nous avons vu au chapitre précédent comment la conductance sous air G_0 peut varier en fonction de l'épaisseur de la couche de SnO_2, de la température de dépôt, ou du recuit. Ces variations de conductance ou de conductivité ne sont pas explicables par les théories classiques utilisées pour les solides massifs, et il convient de prendre en compte la structure du dépôt en couche mince pour essayer de comprendre les mécanismes de conduction.

Par ailleurs, dans le cas des films très minces ($e < 1000$ Å), il faut noter le rôle particulièrement important que prend la surface par rapport au volume de la couche, et nous serons amenés à distinguer une conductivité de surface et une conductivité de volume.

Les variations importantes de la conductivité ($\sigma = G / e$) qui est un paramètre intensif et qui devrait garder une valeur constante pour un matériau homogène traduisent en fait des variations des propriétés structurales lorsque les paramètres de dépôt varient. C'est notamment le cas des couches les plus minces pour lesquelles les tailles de grains sont de l'ordre de grandeur de l'épaisseur. Le caractère discontinu et inhomogène de ces couches est d'ailleurs visible sur les photos de microscopie électronique en transmission (figure III-13).

De même que pour la conductance sous air G_0, la sensibilité aux gaz réducteurs $S = (G - G_0) / G_0$, ou le temps de réponse d'une couche mince, sont eux aussi dépendants des paramètres d'élaboration de la couche de SnO_2.

Le but de ce chapitre est d'essayer d'expliquer une partie des résultats expérimentaux que nous avons obtenus, et d'établir des corrélations entre les conditions d'élaboration (paramètres de dépôt : température, pression, débits de gaz, durée de dépôt ; conditions de recuit : durée, température), les propriétés structurales (épaisseur, taille de grains, densité ou porosité, stoechiométrie), et les propriétés électriques (conductivité, sensibilité, temps de réponse, sélectivité, stabilité).

Nous allons pour cela essayer de reprendre et d'adapter aux couches minces CVD les différents modèles déjà existants, en abordant le problème sous différents angles, tout en sachant qu'il n'existe pas **une seule** théorie capable d'expliquer tous les phénomènes observés.

II. Modélisation de la conductivité dans les couches minces de SnO_2

II.1. Modèle "en couche"

Ce modèle très simple est soumis aux hypothèses suivantes :

- Le dépôt de SnO_2 est constitué d'un film régulier, homogène et compact. On ne prend pas en compte la notion de grains, mais de couche dans son ensemble.

- Les gaz ne pénètrent pas dans la couche et n'ont une action qu'en surface (adsorption).

- Les espèces oxydantes adsorbées à la surface du film de SnO_2 (O_2, H_2O, CO, CH_4, ...) induisent une couche de déplétion d'épaisseur d_{SC} à l'intérieur de laquelle les électrons libres des lacunes d'oxygène sont piégés en surface.

- La concentration en donneurs (une lacune d'oxygène associée à 2 électrons libres) N_D est constante dans toute la couche de déplétion.

- La conductivité de surface (couche de déplétion) vaut σ_S, et la conductivité du volume σ_V ($\sigma_V > \sigma_S$).

La conductance globale d'une couche de SnO_2 est la résultante d'une conductance de surface G_S et d'une conductance de volume G_V. Celle-ci dépend des grandeurs relatives de l'épaisseur e de la couche de SnO_2, et de l'épaisseur d_{SC} de la couche de déplétion.

En l'absence de gaz réducteur, lorsque la couche se trouve sous air, donc en présence d'oxygène, il existe à la surface de l'échantillon une couche de déplétion peu conductrice. On suppose que le matériau fonctionne "en tout ou rien", c'est-à-dire que l'adsorption à la surface du SnO_2 d'un gaz réducteur R va annihiler l'action des espèces oxydantes, et "réinjecter" les électrons de conduction dans les lacunes d'oxygène. On a alors un matériau homogène de conductivité σ_V.

1er cas : $e < d_{SC}$:

L'épaisseur de la couche est inférieure à d_{SC}. Sous air, la couche est entièrement déplétée, et la conductivité vaut σ_S. La conductance totale G_T est proportionnelle à l'épaisseur (figure V-1). Rappelons que la mesure de la conductance se fait par l'intermédiaire d'électrodes accolées à la tranche de la couche et prend en compte toute l'épaisseur de celle-ci, comme nous l'avions vu au chapitre IV (figure IV-6).

Lorsque l'on passe sous gaz, la conductivité vaut σ_V et l'on a : $G_T(g) = \sigma_V e$

La sensibilité vaut : $$S = \frac{G_T(g) - G_T}{G_T} = \frac{\sigma_V e - \sigma_S e}{\sigma_S e} = \frac{\sigma_V - \sigma_S}{\sigma_S}$$

La sensibilité est constante et ne dépend pas de l'épaisseur.

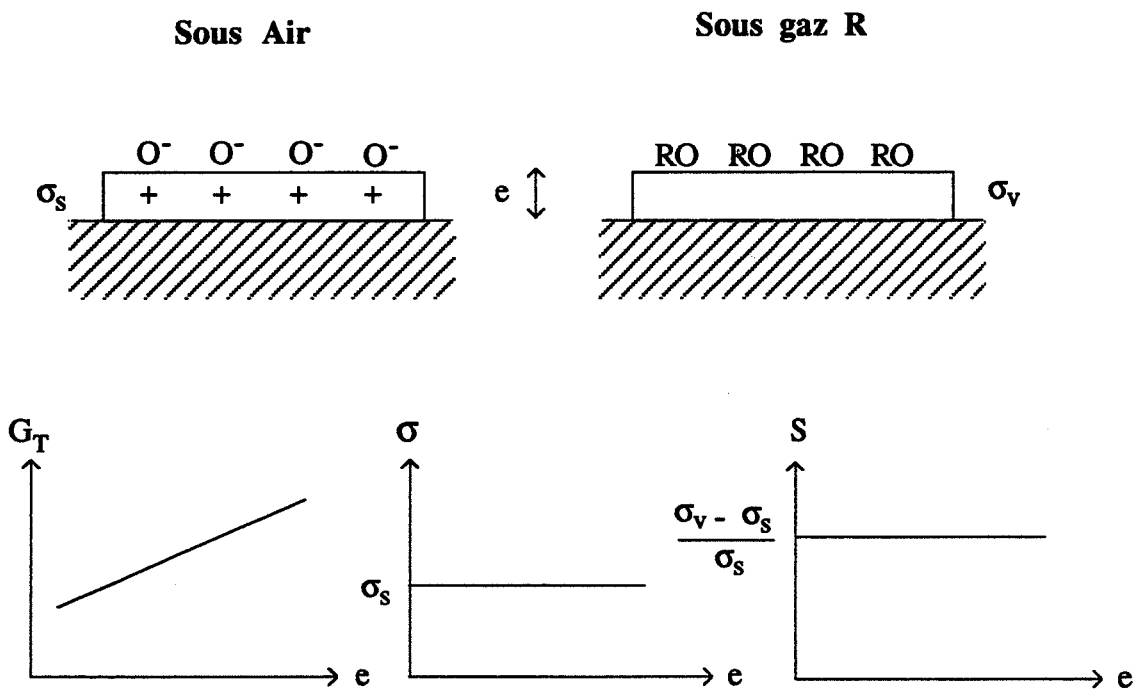


Figure V - 1 : Modèle en couche. 1er cas : e < d_{sc}

2ème cas : e > d_{sc} :

L'épaisseur de la couche e est supérieure à d_{sc}, et il faut donc distinguer dans la couche la partie déplétée en surface, et la partie non déplétée en volume (figure V-2).

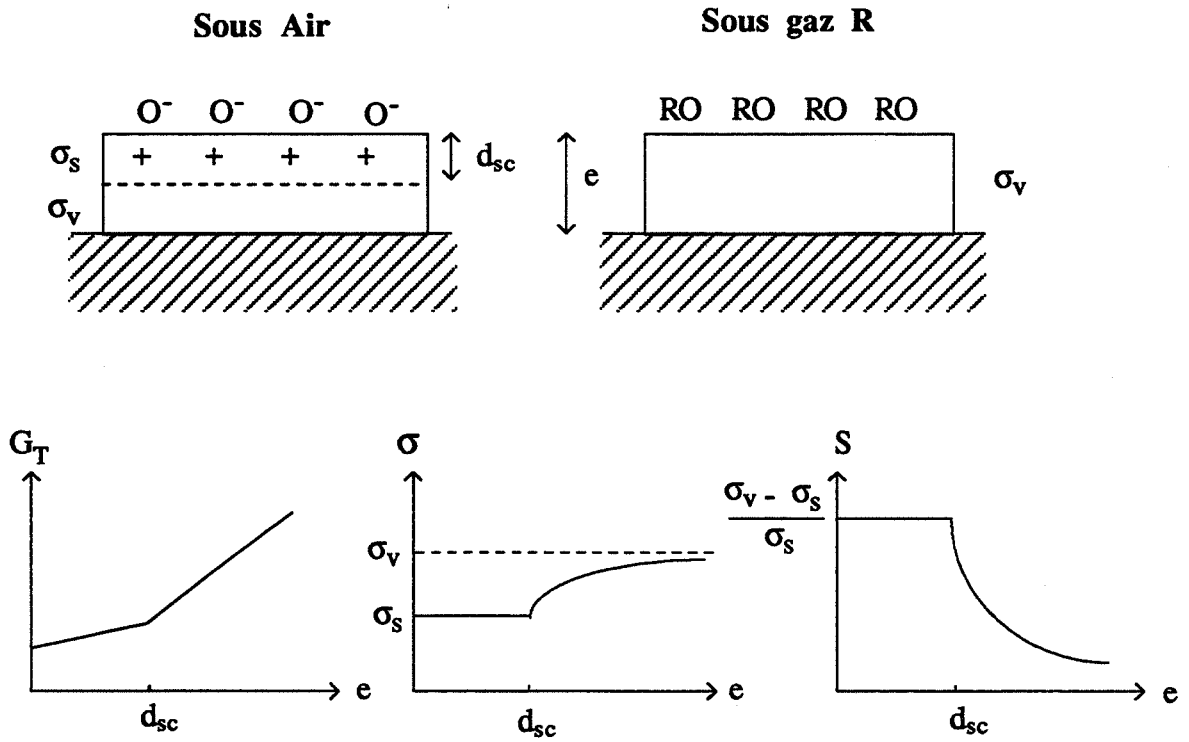


Figure V - 2 : Modèle en couche. 2ème cas : e > d_{sc}

Sous air :

La conductance totale G_T est la somme de la conductance de surface et de la conductance de volume : $G_T = G_S + G_V = \sigma_S\, d_{SC} + \sigma_V\, (e - d_{SC}) = d_{SC}\, (\sigma_S - \sigma_V) + e\, \sigma_V$

La conductance sous air augmente linéairement avec l'épaisseur. La conductivité s'écrit : $\sigma = G_T / e = G_S / e + G_V / e$, ou encore :

$$\sigma = \frac{\sigma_s\, d_{sc}}{e} + \sigma_v - \frac{\sigma_v\, d_{sc}}{e} = \sigma_v + \frac{d_{sc}\left(\sigma_s - \sigma_v\right)}{e}$$

On retrouve dans ce cas un comportement analogue à nos résultats expérimentaux, à savoir une augmentation de conductivité avec l'épaisseur (figure IV-22).

Sous gaz :

$G_T\,(g) = G_S\,(g) + G_V\,(g) = \sigma_V\, e$

La sensibilité définie par :

$$S = \frac{G_T\,(g) - G_T}{G_T}$$

vaut alors :

$$S = \frac{\sigma_v\, e - \sigma_v\, e - d_{sc}\left(\sigma_s - \sigma_v\right)}{d_{sc}\left(\sigma_s - \sigma_v\right) + e\, \sigma_v} = \frac{d_{sc}\left(\sigma_v - \sigma_s\right)}{d_{sc}\left(\sigma_s - \sigma_v\right) + e\, \sigma_v}$$

La sensibilité diminue avec l'épaisseur.

Conclusion :

Ce modèle permet de retrouver certains résultats expérimentaux, notamment en ce qui concerne la sensibilité en fonction de l'épaisseur. Cependant, il n'est pas du tout adapté pour expliquer les très fortes variations de conductance que nous avons observées en fonction de l'épaisseur (G_0 varie de 10^{-9} à 10^{-3} Ω^{-1}, cf. figure IV-19). En effet, pour obtenir avec ce modèle de fortes variations de conductance avec l'épaisseur, on est obligé d'injecter des valeurs très différentes de σ_V et de σ_S, (par exemple $\sigma_V = 10^2\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ et $\sigma_S = 10^{-3}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$), et on se retrouve alors avec une brusque discontinuité lorsque l'épaisseur de la couche devient supérieure à d_{SC}.

La courbe de conductivité en fonction de l'épaisseur (figure V-2) est alors en forme de créneau, puisque σ_S est très négligeable devant σ_V, et dès que l'épaisseur e est supérieure à d_{SC}, la partie non déplétée du dessous de la couche "court-circuite" celle-ci, et l'on ne peut retrouver nos variations régulières de σ en fonction de e (figure IV-22).

De plus, ce modèle de conductivité en couche ne fait aucune hypothèse sur la texture ou la stoechiométrie du matériau -supposé parfaitement homogène-, et ne peut donc pas expliquer les très importantes variations de conductance observées en fonction de la température de dépôt ou des conditions de recuit (figures IV-28 et IV-36).

II.2. Modèle granulaire

II.2.1. Présentation du modèle

Dans ce modèle, la couche de SnO_2 est considérée comme un empilement de grains, et la résistance globale est composée d'un terme relatif aux grains (matériau intrinsèque), et d'un terme relatif aux contacts intergranulaires (élaboration et mise en forme du matériau).

Le but de cette modélisation est de déterminer l'influence des différents paramètres d'un plan granulaire (taille de grain ϕ, épaisseur de la couche de déplétion d_{sc}, concentration en porteurs en surface n_s et en volume et n_v) sur la conductivité sous air, ainsi que sur la sensibilité aux gaz réducteurs.

Nous allons essayer de déterminer dans quelles proportions avec un tel modèle la conductivité du SnO_2 en couche mince peut varier, afin d'expliquer les variations très importantes de σ que nous avons observées en fonction de l'épaisseur, de la température de dépôt, ou du recuit.

Cette modélisation s'appuie d'une part sur des hypothèses géométriques (forme et taille des grains et des contacts intergranulaires), et d'autre part sur nos résultats expérimentaux (valeurs des tailles de grains et de la conductivité en volume σ_v), ou ceux provenant de la littérature (épaisseur de la couche de déplétion d_{sc}).

Nous avons fait les hypothèses suivantes :

- La couche de SnO_2 est constituée d'un empilement régulier et compact de grains sphériques de rayon r_g.

- Ces grains sont reliés entre eux deux à deux par un col dont on suppose, pour des raisons géométriques (figures V-3 et V-4), que celui-ci a un rayon $r_c = (\sqrt{3} - 1) / \sqrt{3}\ r_g \approx 0{,}42\ r_g$.

- Ce col est assimilé à un cylindre de rayon r_c et de longueur $x = 2(2 - \sqrt{3}) / \sqrt{3}\ r_g \approx 0{,}31\ r_g$.

- Le courant se propage linéairement et perpendiculairement d'une électrode à l'autre et l'on néglige les fuites de courant. Nos échantillons étant de forme carrée, la résistance d'un plan granulaire constitué de N lignes de N grains est une résistance carrée $R_\square$ qui ne dépend pas des dimensions de l'échantillon, et qui est égale à la

résistance d'un grain (et d'un joint de grain associé) de SnO_2 (figure V-5).

- Il existe à la surface du SnO_2 en contact avec l'atmosphère gazeuse une zone de déplétion d'épaisseur d_{sc}.

- La concentration en porteurs à la surface du SnO_2 vaut n_s, ce qui correspond à une conductivité de surface σ_s, alors qu'elle vaut n_v dans la zone non déplétée du coeur de la couche (conductivité σ_v).

L'hypothèse de l'existence d'une zone de déplétion à la surface du SnO_2 repose sur des études publiées dans la littérature (voir chapitre I), ainsi que sur nos propres résultats expérimentaux.

En effet, les mesures de stoechiométrie en ESCA (cf. Chapitre III) ont démontré qu'il existe une différence importante entre la surface et l'intérieur d'une couche, et ce quelles que soient les conditions de dépôt ou de recuit ultérieur. Nous avons mis en évidence la présence d'oxygène adsorbé à la surface du SnO_2, sous forme de groupements hydroxyls $Sn(OH)_4$, ainsi que sous forme O_2, mais dans une proportion plus faible.

Ce sont ces espèces oxygène adsorbées provenant de l'air qui sont responsables de l'existence d'une couche de déplétion en surface.

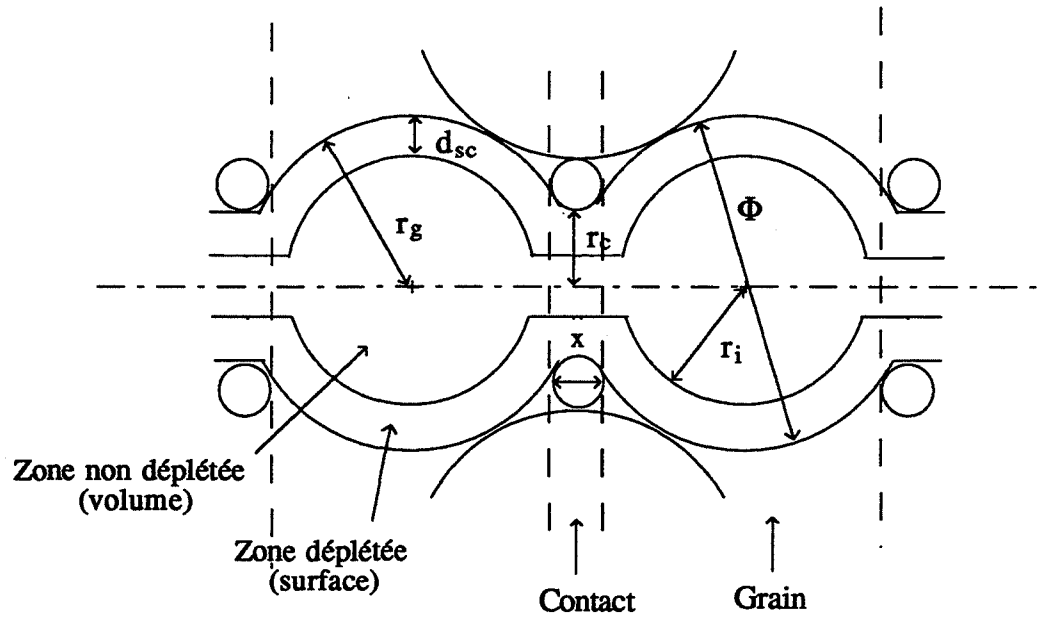


Figure V - 3 : Représentation géométrique d'un grain et d'un contact dans un alignement de grains

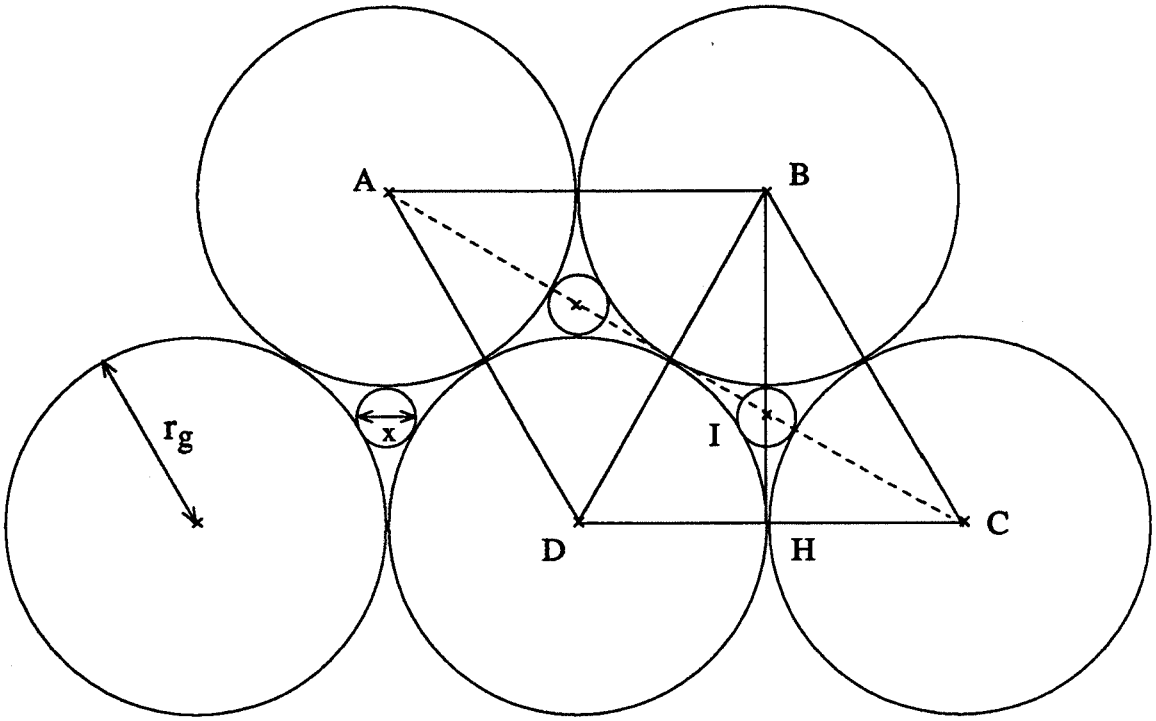


Figure V - 4 : Relations géométriques entre les paramètres du modèle

Relations géométriques entre les différents paramètres du modèle :

$$\left.\begin{array}{l} \bullet\ AC = 2\,r_g + 2\,IH + x \\ IH = \dfrac{1}{3}BH = \dfrac{r_g}{\sqrt{3}} \\ AC = 2\,BH = 2\sqrt{3}\,r_g \end{array}\right\} \Rightarrow 2\,r_g + \frac{2\,r_g}{\sqrt{3}} + x = 2\sqrt{3}\,r_g$$

d'où : $x = 2\dfrac{(2-\sqrt{3})}{\sqrt{3}}\,r_g$

$\bullet\ r_c = IH - \dfrac{x}{2}$

En remplaçant : $r_c = \dfrac{(\sqrt{3}-1)}{\sqrt{3}}\,r_g$

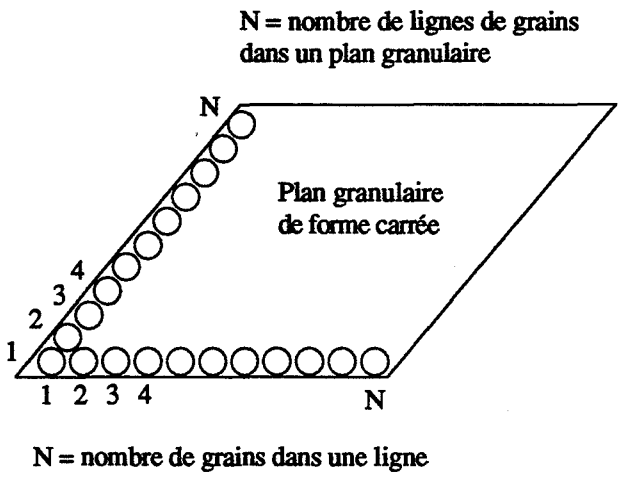


Figure V - 5 : La résistance $R_\square$ d'un plan granulaire de forme carrée est égale à la résistance d'un ensemble grain + joint de grain

II.2.2. Formulation mathématique du modèle

Nous allons établir l'expression de la résistance d'une couche de SnO_2 en fonction de 4 paramètres : le rayon d'un grain de SnO_2 r_g, l'épaisseur de la zone de déplétion d_{sc}, la concentration en porteurs en surface n_s, et la concentration en porteurs en volume n_v. Ces deux derniers paramètres sont directement proportionnels à des conductivités de surface σ_s et de volume σ_v ($\sigma = n.q.\mu$).

La résistance d'une couche pour un échantillon de forme carrée (ce qui est le cas pour nos résultats expérimentaux) est la somme d'une résistance de grain R_g et d'une résistance de contact R_c.

Nous allons d'abord supposer que le profil de concentration en porteurs de charges entre la surface et l'intérieur d'un grain est linéaire, puis que celui-ci est abrupt, c'est-à-dire que l'on passe brusquement d'une conductivité de surface σ_s dans la partie déplétée à une conductivité de volume σ_v dans la partie non déplétée.

II.2.2.1. Profils de concentration linéaires

Nous avons reporté sur la figure V-6 les profils de concentration pour le grain et pour le contact dans le cas le plus général, c'est-à-dire lorsque $r_c > d_{sc}$, ce qui correspond au cas où le grain et le contact sont partiellement déplétés.

Nous allons maintenant définir les paramètres que nous utiliserons pour les calculs :

- r_g : rayon du grain
- r_c : rayon du col ou du contact intergranulaire $r_c = (\sqrt{3} - 1)/\sqrt{3}\, r_g$
- ϕ : taille du grain ($\phi = 2\, r_g$)
- r_i : rayon interne du grain ($r_i = r_g - d_{sc}$)
- d_{sc} : épaisseur de la couche de déplétion ($d_{sc} = r_g - r_i = X\, r_g$)

- n_S : concentration de porteurs en surface
- n_V : concentration de porteurs en volume
- σ_S : conductivité de surface ($\sigma_S = n_S\, q\, \mu$)
- σ_V : conductivité de volume ($\sigma_V = n_V\, q\, \mu$)
- $X = d_{sc} / r_g$: paramètre sans dimension ($0 < X < 1$)
- $Y = n_S / n_V = \sigma_S / \sigma_V$: paramètre sans dimension ($0 < Y < 1$)
- R_g : résistance du grain
- R_C : résistance de contact
- $R_T = R_g + R_C$: résistance totale d'un grain dans un alignement de grains, ou résistance d'un plan granulaire.

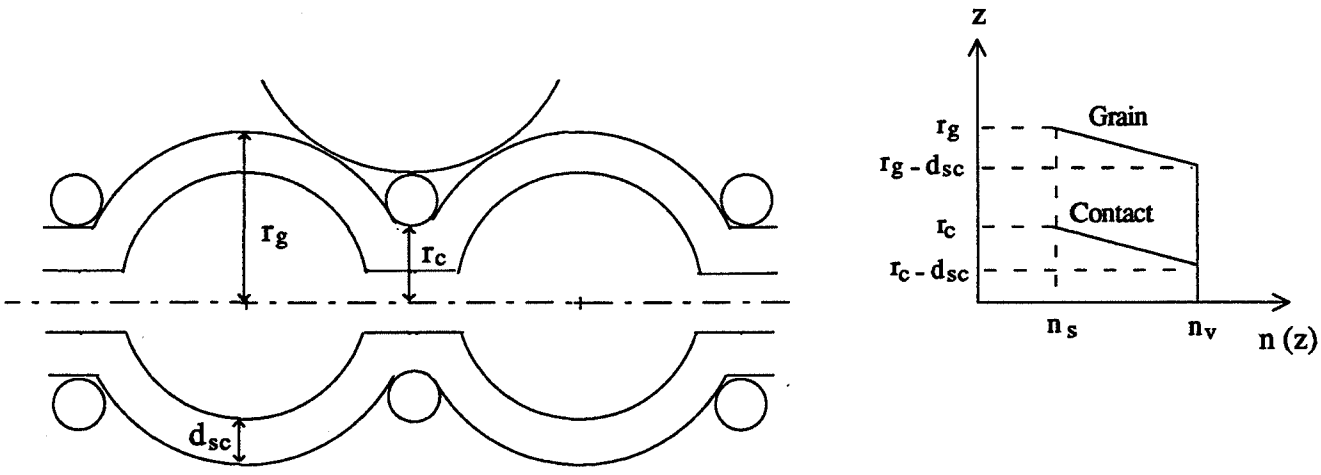


Figure V - 6 : Profils de concentration linéaires

Afin de simplifier les calculs, les expressions de R_g, R_C et R_T seront établies en fonction de r_g, d_{sc}, X et Y.

Les équations des profils de concentration en porteurs pour le grain et le contact en fonction de la distance z à l'axe d'une ligne de grains (figure V-6) sont les suivantes :

Grain :

$$n_g(z) = n_v\left[\frac{Y(X-1)+1}{X} + \frac{(Y-1)}{X\, r_g} z\right] = n_v (A + B\, z)$$

Contact :

$$n_c(z) = n_v\left[\frac{\sqrt{3}\, Y(X-1) + Y - 1 + \sqrt{3}}{\sqrt{3}\, X} + \frac{(Y-1)}{X\, r_g} z\right] = n_v (A' + B\, z)$$

avec : $A = \dfrac{Y(X-1)+1}{X}$; $A' = \dfrac{\sqrt{3}\, Y(X-1) + Y - 1 + \sqrt{3}}{\sqrt{3}\, X}$; $B = \dfrac{Y-1}{X\, r_g}$

Résistance du grain R_g :

Un grain de SnO_2 est représenté par une sphère de rayon r_g, tronquée de chaque côté par une surface de contact (joint de grain) perpendiculaire à l'axe d'une ligne de grains (figure V-7).

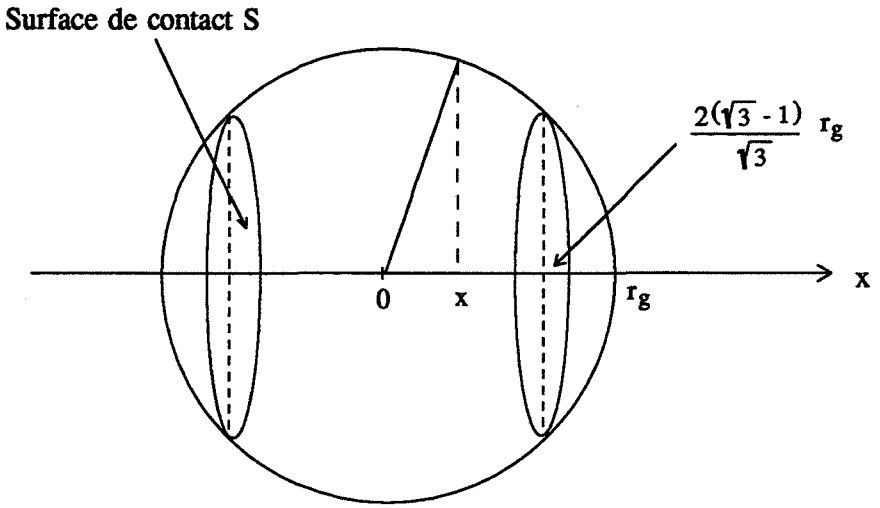


Figure V - 7 : Représentation d'un grain de SnO_2 dans le modèle

Le calcul de la résistance électrique est effectué à partir de la formule $R = \rho\ l / s$, et nous admettons pour cela que les surfaces de contact sont suffisamment grandes pour considérer que la densité de lignes de courant est constante dans tout le volume du grain.

Dans le but de simplifier les calculs, nous allons déterminer une conductivité moyenne du grain $\bar{\sigma}$ en tenant compte de la surface du grain (zone déplétée, conductivité moyenne $\bar{\sigma}_s$), et du volume du grain (partie non déplétée, conductivité σ_v) :

$$\bar{\sigma} = \frac{\sigma_v V_v + \bar{\sigma}_s V_s}{V_v + V_s}$$

avec : V_v : volume du "volume" du grain

V_s : volume de la "surface" du grain

Calcul de la conductivité moyenne de surface du grain $\bar{\sigma}_s$ *:*

Lorsque l'on se déplace le long d'un axe partant du centre du grain, la conductivité varie de σ_v à partir de $r_g\ (1 - X)$ jusqu'à σ_s à r_g (figure V-8).

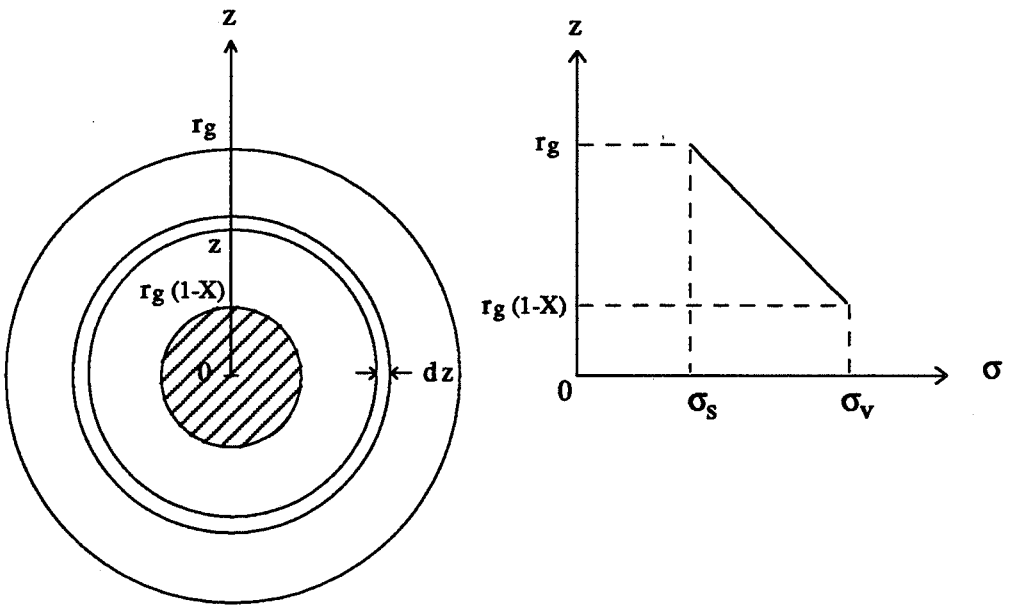


Figure V - 8 : Profil de conductivité à la surface d'un grain de SnO_2

Soit un élément de volume dV_z compris entre les sphères de rayon z et z + dz. Il a une conductivité σ_z.

$$\bar{\sigma}_s = \int_{r_g(1-X)}^{r_g} \frac{\sigma_z \, dV_z}{V} = \int_{r_g(1-X)}^{r_g} \frac{\sigma_z \, 4\pi z^2 \, dz}{\frac{4\pi}{3}\left(r_g^3 - (r_g(1-X))^3\right)}$$

or : $\sigma_z = n_g(z)\, q\, \mu = n_v (A + B z)\, q\, \mu = \sigma_v (A + B z)$, d'où :

$$\bar{\sigma}_s = 3\,\sigma_v \int_{r_g(1-X)}^{r_g} \frac{(A + B z)\, z^2 \, dz}{r_g^3\left(1 - (1-X)^3\right)} = \frac{3\,\sigma_v}{r_g^3\left(1 - (1-X)^3\right)}\left[\frac{A z^3}{3} + \frac{B z^4}{4}\right]_{r_g(1-X)}^{r_g}$$

$$= \frac{3\,\sigma_v}{r_g^3\left(1 - (1-X)^3\right)}\left[\frac{A}{3}\left(r_g^3 - r_g^3(1-X)^3\right) + \frac{B}{4}\left(r_g^4 - r_g^4(1-X)^4\right)\right]$$

$$= \frac{3\,\sigma_v}{1 - (1-X)^3}\left[\frac{A\left(1 - (1-X)^3\right)}{3} + \frac{B\, r_g\left(1 - (1-X)^4\right)}{4}\right]$$

et, en remplaçant A et B par leurs expressions (page 147) :

$$\bar{\sigma}_s = \sigma_v \left[\frac{Y(X-1)+1}{X} + \frac{3(Y-1)}{4X} \frac{\left(1-(1-X)^4\right)}{\left(1-(1-X)^3\right)} \right]$$

d'où la conductivité moyenne du grain :

$$\bar{\sigma} = \frac{\sigma_v \frac{4\pi}{3}\left(r_g(1-X)\right)^3 + \sigma_v \left[\frac{Y(X-1)+1}{X} + \frac{3(Y-1)}{4X} \frac{\left(1-(1-X)^4\right)}{\left(1-(1-X)^3\right)} \right] \frac{4\pi}{3}\left(r_g^3 - r_g^3(1-X)^3\right)}{\frac{4\pi}{3} r_g^3}$$

$$= \sigma_v \left[(1-X)^3 + \left(1-(1-X)^3\right) \left[\frac{Y(X-1)+1}{X} + \frac{3(Y-1)}{4X} \frac{\left(1-(1-X)^4\right)}{\left(1-(1-X)^3\right)} \right] \right]$$

$$= \sigma_v \left[\frac{4X(1-X)^3 + 4\left(Y(X-1)+1\right)\left(1-(1-X)^3\right) + 3(Y-1)\left(1-(1-X)^4\right)}{4X} \right]$$

En appliquant la formule générale $R = \rho\, l / S$, la résistance du grain vaut :

$$R_g = \int_{\frac{-2(\sqrt{3}-1)}{\sqrt{3}} r_g}^{\frac{2(\sqrt{3}-1)}{\sqrt{3}} r_g} \frac{\bar{\rho}\, dx}{S(x)} = \frac{2}{\bar{\sigma}} \int_0^{\frac{2(\sqrt{3}-1)}{\sqrt{3}} r_g} \frac{dx}{\pi\left(r_g^2 - x^2\right)}$$

$$= \frac{2}{\bar{\sigma}\pi} \frac{1}{2 r_g} \left[\ln\left(\frac{r_g + x}{r_g - x} \right) \right]_0^{\frac{2(\sqrt{3}-1)}{\sqrt{3}} r_g} = \frac{1}{\pi r_g \bar{\sigma}} \ln\left(\frac{3\sqrt{3}-1}{2-\sqrt{3}} \right)$$

et, en remplaçant $\bar{\sigma}$:

$$\boxed{R_g = \frac{1}{\pi r_g \sigma_v} \left[\frac{\ln\left(\frac{3\sqrt{3}-1}{2-\sqrt{3}} \right) 4X}{4X(1-X)^3 + 4\left(Y(X-1)+1\right)\left(1-(1-X)^3\right) + 3(Y-1)\left(1-(1-X)^4\right)} \right]}$$

Résistance du contact R_c :

Le contact entre deux grains est assimilé à un cylindre de longueur $2\left(2-\sqrt{3}\right)/\sqrt{3}\, r_g$ et de rayon $r_c = \left(\sqrt{3}-1\right)/\sqrt{3}\, r_g$. Selon les dimensions relatives de d_{sc} et de r_g, il comporte une partie centrale non déplétée (si $r_c > d_{sc}$, c'est-à-dire si $X < 0{,}42$), et une partie externe déplétée (figure V-9).

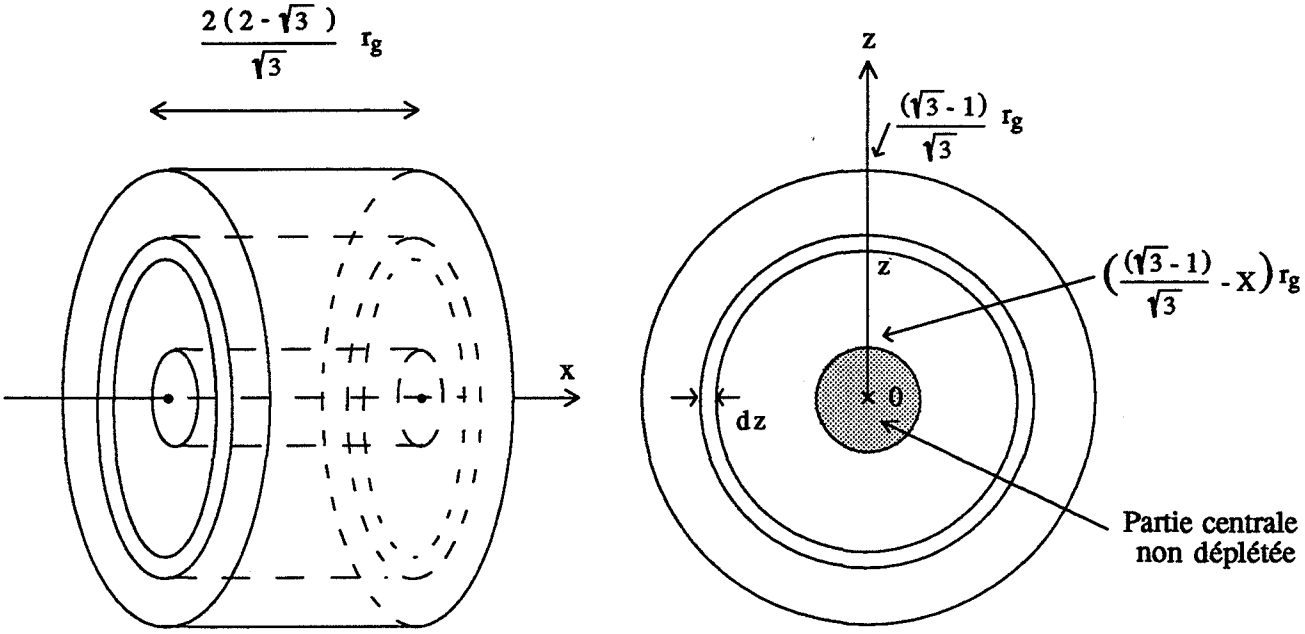


Figure V - 9 : Représentation d'un contact intergranulaire partiellement déplété

Nous allons calculer la résistance de contact dans le cas le plus général, c'est-à-dire lorsque celui-ci est partiellement déplété. La résistance R_c mesurée entre les deux surfaces de contact est équivalente à deux résistances en parallèle : la résistance de contact de surface R_c^s et la résistance de contact du volume R_c^v.

Soit :

$$R_c = \frac{1}{\frac{1}{R_c^s} + \frac{1}{R_c^v}} = \frac{1}{G_c^s + G_c^v}$$

Résistance de contact du volume R_c^v :

La conductivité du coeur du contact intergranulaire est constante et vaut σ_v. L'application de la formule $R = \rho\, l / S$ donne :

$$R_c^v = \frac{\rho_v\, 2(2-\sqrt{3})\, r_g}{\sqrt{3}\,\pi \left(\frac{\sqrt{3}-1-X\sqrt{3}}{\sqrt{3}}\right)^2 r_g^2} = \frac{1}{\pi\, r_g\, \sigma_v} \left[\frac{2\sqrt{3}(2-\sqrt{3})}{(\sqrt{3}-1-X\sqrt{3})^2}\right]$$

Résistance de contact de surface R_c^s :

Il s'agit de calculer la résistance d'un cylindre creux. Celle-ci peut être décomposée en une série de résistances élémentaires dR_z placées en parallèle et correspondant à des tubes de longueur $2(2-\sqrt{3})/\sqrt{3}\, r_g$ et d'épaisseur dz (figure V-9).

Pour simplifier le calcul de R_C, nous allons utiliser des conductances G. La résistance élémentaire d'un tube d'épaisseur dz s'écrit :

$$dR_z = \frac{\rho(z)\, 2(2-\sqrt{3})\, r_g}{\sqrt{3}\, 2\pi\, z\, dz} \qquad \text{et} \qquad dG_z = \frac{1}{dR_z} = \frac{\sigma(z)\, \pi \sqrt{3}\, z\, dz}{(2-\sqrt{3})\, r_g} \quad \text{avec} \quad \sigma(z) = \frac{1}{\rho(z)}$$

Si l'on part de l'équation des profils de concentration dans le cas d'un profil linéaire (page 149), on a :

$\sigma(z) = n_C(z)\, q\, \mu = n_V (A' + B\, z)\, q\, \mu = \sigma_V (A' + B\, z)$

d'où :

$$dG_z = \sigma_v \frac{\pi \sqrt{3}}{(2-\sqrt{3})\, r_g} (A' + B\, z)\, z\, dz$$

La conductance de contact en surface vaut $G_c^s = \int dG_z$

$$G_c^s = \frac{1}{R_c^s} = \int_{\frac{(\sqrt{3}-1-x\sqrt{3})}{\sqrt{3}} r_g}^{\frac{(\sqrt{3}-1)}{\sqrt{3}} r_g} \frac{\sigma_v\, \pi \sqrt{3}}{(2-\sqrt{3})\, r_g} (A'\, z + B\, z^2)\, dz$$

$$= \frac{\sigma_v\, \pi \sqrt{3}}{(2-\sqrt{3})\, r_g} \left[\frac{A'}{2} \left[\left(\frac{\sqrt{3}-1}{\sqrt{3}} \right)^2 r_g^2 - \left(\frac{\sqrt{3}-1-X\sqrt{3}}{\sqrt{3}} \right)^2 r_g^2 \right] + \frac{B}{3} \left[\left(\frac{\sqrt{3}-1}{\sqrt{3}} \right)^3 r_g^3 - \left(\frac{\sqrt{3}-1-X\sqrt{3}}{\sqrt{3}} \right)^3 r_g^3 \right] \right]$$

En remplaçant A' et B par leurs expressions en fonction de X, Y, r_g et σ_V , on obtient :

$$G_c^s = \frac{\sigma_v \pi r_g}{(2\sqrt{3})6X} \left[(Y\sqrt{3}(X-1)+Y-1+\sqrt{3}) \left(-3X^2+2\sqrt{3}(\sqrt{3}-1)X \right) + 2(1-Y) \left(-\sqrt{3}X^3+3(\sqrt{3}-1)X^2-\sqrt{3}(\sqrt{3}-1)^2 X \right) \right]$$

Finalement, en remplaçant G_c^v et G_c^s par leurs expressions ci-dessus, et après de nombreuses simplifications de calcul, la résistance de contact $R_c = 1/(G_c^v + G_c^s)$ s'écrit :

$$R_c = \frac{1}{\pi r_g \sigma_v}\left[\frac{2\sqrt{3}(2-\sqrt{3})}{(1-Y)(X+\sqrt{3}(1-\sqrt{3}))X+(\sqrt{3}-1)^2}\right]$$

II.2.2.2. Profils de concentration abrupts

Les hypothèses faites précédemment restent valables. Les profils de concentration en porteurs n_g (z) pour le grain et n_c (z) pour le contact sont représentés sur la figure V-10 dans le cas le plus général (grain et contact partiellement déplétés).

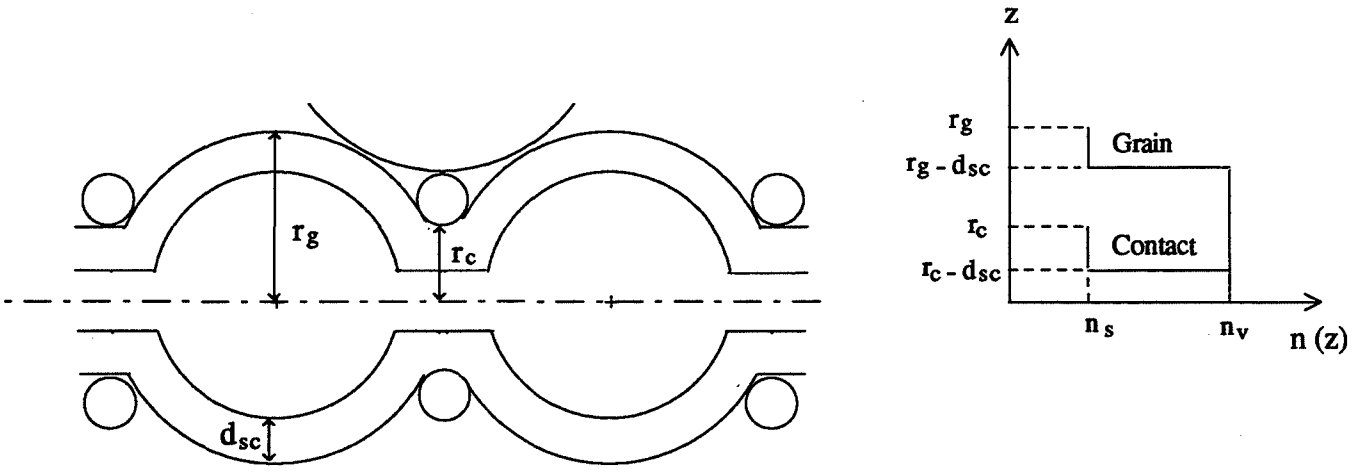


Figure V - 10 : Profils de concentration abrupts

Les équations des profils de concentration en porteurs pour le grain et le contact sont dans ce cas très simplifiées.

Grain :

$n_g(z) = n_v$ pour $0 < z < (1 - X) r_g$

$n_g(z) = n_s$ pour $z > (1 - X) r_g$

Contact :

$n_c(z) = n_v$ pour $0 < z < \left(\frac{\sqrt{3}-1}{\sqrt{3}} - X\right) r_g$

$n_c(z) = n_s$ pour $\left(\frac{\sqrt{3}-1}{\sqrt{3}} - X\right) r_g < z < \left(\frac{\sqrt{3}-1}{\sqrt{3}}\right) r_g$

Résistance du grain R_g :

Comme dans le cas précédent, on a :

$$R_g = \int_{\frac{-2(\sqrt{3}-1)}{\sqrt{3}} r_g}^{\frac{2(\sqrt{3}-1)}{\sqrt{3}} r_g} \frac{\bar{\rho}\, dx}{S(x)}$$

avec : $\bar{\rho} = \frac{1}{\bar{\sigma}}$ et $\bar{\sigma} = \frac{\sigma_v V_v + \sigma_s V_s}{V_v + V_s}$

$$\bar{\sigma} = \frac{\frac{4}{3}\pi r_g^3 (1-X)^3 \sigma_v + \frac{4}{3}\pi r_g^3 \left(1-(1-X)^3\right) Y \sigma_v}{\frac{4}{3}\pi r_g^3}$$

$$\bar{\sigma} = \sigma_v \left[Y + (1-X)^3 (1-Y)\right]$$

$$R_g = \int_{\frac{-2(\sqrt{3}-1)}{\sqrt{3}} r_g}^{\frac{2(\sqrt{3}-1)}{\sqrt{3}} r_g} \frac{dx}{\pi \bar{\sigma} \left(r_g^2 - X^2\right)} = \frac{2}{\pi \sigma_v \left[Y + (1-Y)(1-X)^3\right]} \left[\frac{1}{2 r_g} \ln\left(\frac{r_g + \frac{2(\sqrt{3}-1)}{\sqrt{3}} r_g}{r_g - \frac{2(\sqrt{3}-1)}{\sqrt{3}} r_g}\right)\right]$$

d'où finalement :

$$\boxed{R_g = \frac{1}{\pi r_g \sigma_v} \left[\frac{\ln\left(\frac{3\sqrt{3}-1}{2-\sqrt{3}}\right)}{Y + (1-Y)(1-X)^3}\right]}$$

Résistance de contact R_c :

$$R_c = \frac{1}{\frac{1}{R_c^s} + \frac{1}{R_c^v}} = \frac{1}{G_c^s + G_c^v}$$

Seule l'expression de la résistance de contact en surface R_c^s varie :

$$R_c^s = \frac{\rho_s l}{S} = \frac{\rho_s 2(2-\sqrt{3}) r_g}{\sqrt{3}\pi\left[\left(\frac{\sqrt{3}-1}{\sqrt{3}}\right)^2 r_g^2 - \left(\frac{\sqrt{3}-1}{\sqrt{3}} - X\right)^2 r_g^2\right]}$$

$$= \frac{2(2-\sqrt{3})}{\pi r_g \sigma_v \sqrt{3} Y}\left[\frac{1}{X\left(\frac{2(\sqrt{3}-1)}{\sqrt{3}} - X\right)}\right]$$

d'où :

$$R_c = \frac{1}{\pi r_g \sigma_v}\left[\frac{2(2-\sqrt{3})}{\sqrt{3}\left[X(1-Y)\left(X - \frac{2(\sqrt{3}-1)}{\sqrt{3}}\right) + \left(\frac{\sqrt{3}-1}{\sqrt{3}}\right)^2\right]}\right]$$

II.2.3. Résultats du modèle et discussion

II.2.3.1. Validité du modèle

A partir des hypothèses de départ que nous avons faites, nous avons établi l'expression de la résistance intrinsèque d'un grain R_g et d'un joint de grain R_c en fonction de 4 paramètres : r_g, σ_v, X et Y ($X = d_{sc} / r_g$ et $Y = \sigma_s / \sigma_v$).

Ces paramètres sont représentatifs de la structure du matériau et ont tous une réalité physique, dans l'hypothèse d'une structure granulaire des films de SnO_2. Ils concernent respectivement : la taille de grains, la conductivité intrinsèque du matériau (qui dépend de la concentration en lacunes d'oxygène), l'épaisseur de la couche de déplétion (qui dépend de la concentration surfacique d'états accepteurs ainsi que de la concentration volumique en états donneurs : lacunes d'oxygène associées à deux électrons libres), et la conductivité de surface, dont la valeur dépend de la densité d'états accepteurs à la surface du grain ou du joint de grain.

Il est bien sûr légitime de s'interroger sur la validité et sur la réalité physique d'un tel modèle. Toutes les hypothèses que nous avons faites s'appuient soit sur nos propres résultats (structure granulaire mise en évidence au MET, tailles de grains mesurées aux RX, valeur limite de conductivité mesurée pour des dépôts très épais, mise en évidence d'espèces oxygène adsorbées en surface en ESCA), soit sur de nombreuses études largement publiées dans la littérature scientifique (existence d'une couche de déplétion, épaisseur de cette couche, modèles de grains reliés par des cols, existence d'un canal de conduction intergranulaire, etc ...).

Afin de vérifier que les expressions de R_g et de R_c sont justes, celles-ci étant relativement compliquées, nous pouvons prendre le cas particulier de grains de petite taille, entièrement "déplétables" ($r_g = d_{sc}$, $X = 1$), en présence de gaz réducteur (surface saturée en espèces réductrices, pas de déplétion dans le SnO_2, $\sigma_s = \sigma_v$ et $Y = 1$).

On obtient, dans le cas du profil linéaire aussi bien que dans le cas du profil abrupt :

$$R_g = \frac{1}{\pi r_g \sigma_v} \ln\left(\frac{3\sqrt{3} - 1}{2 - \sqrt{3}}\right) \approx \frac{2,75}{\pi r_g \sigma_v}$$

et :

$$R_c = \frac{\sqrt{3}}{\pi r_g \sigma_v} \approx \frac{1,73}{\pi r_g \sigma_v}$$

Nous voyons d'une part que la résistance est inversement proportionnelle à la taille des grains, ce qui est tout à fait normal puisqu'il s'agit d'une grandeur extensive, et d'autre part que les résistances du grain et du joint de grain sont du même ordre de grandeur, en l'absence de déplétion. On aurait pu penser pouvoir mettre en évidence par le calcul des valeurs de résistance beaucoup plus importantes au niveau du joint de grain par rapport au grain lui-même, cependant les valeurs de R_g et de R_c obtenues sont très voisines, du fait des hypothèses géométriques que nous avons faites.

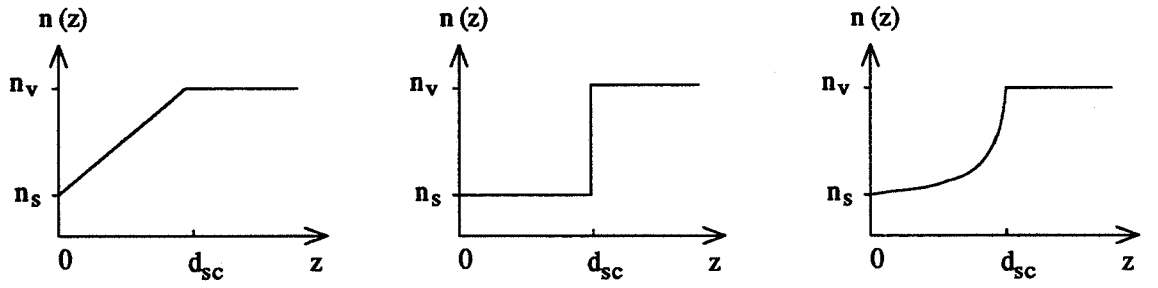
En fait, les valeurs de ces deux résistances dépendent essentiellement des surfaces de mesure, c'est-à-dire de la forme du col entre deux grains. Pour des raisons purement géométriques, en considérant que l'on a des alignements de grains empilés de la façon la plus compacte possible, on obtient un rapport de la taille du col sur la taille du grain de 0,42 (cf. figure V-4). Ce choix est sensiblement différent de celui de Xu dans un modèle similaire [1], qui estime d'après des observations au MET de ses échantillons, que les cols entre grains ont une taille de 70 à 90 % de la taille de grain. Dans l'autre cas extrême, qui correspond à un contact ponctuel entre deux grains, la résistance calculée de la sorte est nulle.

En ce qui concerne l'allure du profil de concentration en porteurs au voisinage de la surface, nous avons dans un premier temps imaginé que l'on avait un profil linéaire. Cette hypothèse est certainement proche de la réalité, car il est très peu probable que l'on passe brutalement d'une concentration en porteurs n_S dans la zone de déplétion à une concentration n_V au delà de cette zone. Cependant, comme nous le verrons plus loin, l'allure de ce profil a pour inconvénient principal de minimiser les variations de conductivité lorsque l'on passe de la zone de déplétion au coeur du SnO_2 qui n'est pas déplété.

Les variations de conductance calculées dans ce cas en fonction des paramètres structuraux de la couche (taille de grain, épaisseur) restent continues, cependant elles sont fortement atténuées et ne sont pas aussi importantes que celles que nous avons observées expérimentalement (variations de plusieurs ordres de grandeur, voir figure IV-19).

Le deuxième type de profil de concentration envisagé est par contre abrupt, ce qui fait que l'on peut avoir très rapidement des variations importantes de σ lorsque l'on passe d'une partie déplétée à une partie non déplétée. Cette hypothèse, qui ne correspond probablement pas à la réalité, nous permet néanmoins de retrouver par le calcul certains résultats expérimentaux. L'inconvénient majeur de cette hypothèse est que l'on retrouve dans les courbes calculées de fortes discontinuités qui correspondent au passage d'une zone déplétée à une zone non déplétée.

Le juste milieu entre ces deux hypothèses serait peut être d'adopter un profil de concentration d'allure exponentielle, ce qui aurait l' avantage de présenter des variations importantes et rapides de conductance, tout en restant continues (figure V-11). Cependant, ce constat nous est apparu après que nous ayons formalisé tous les calculs, et il nous a semblé par ailleurs que l'établissement des expressions de R_g et de R_C dans le cas d'un tel profil à partir des équations de ces profils de concentration (en 1/x ou en $1/x^n$) seraient peut-être trop compliquées.



Profil linéaire : Allure continue, mais faibles variations

Profil abrupt : Fortes variations, mais allure discontinue

Profil exponentiel : Allure continue et fortes variations

Figure V - 11 : Différents profils de concentration en porteurs dans la zone de déplétion

II.2.3.2. Exploitation des résultats

A partir des expressions de la résistance du grain R_g et de celle du joint de grain R_C que nous avons établies dans les deux cas envisagés, nous avons écrit un programme informatique qui permet de calculer ces résistances en fonction de chacun des 4 paramètres : le rayon du grain r_g, la conductivité de volume σ_v, l'épaisseur de la couche de déplétion d_{sc} ($X = d_{sc} / r_g$) et la conductivité de surface σ_s ($Y = \sigma_s / \sigma_v$).

Nous pouvons en déduire la résistance totale d'un grain inséré dans un alignement de grains ($R_T = R_g + R_C$), qui est équivalente à la résistance d'un plan granulaire, les échantillons étant de forme carrée (figure V-5).

Ce modèle nous permet de calculer la conductance sous air d'un plan granulaire, en tenant compte de facteurs géométriques (valeurs relatives de r_g et d_{sc}), ainsi que des propriétés intrinsèques du matériau (σ_v et σ_s, dont la valeur dépend de l'état de surface du SnO_2). Il peut aussi nous permettre de distinguer la contribution du grain de celle du joint de grain.

Il est également possible de calculer des sensibilités, en considérant que la conductance sous air correspond au cas où il y a déplétion, et que la conductance sous gaz correspond au cas où il n'y a plus de déplétion ($X = 0$, $Y = 1$). Cependant, cette approche binaire du comportement du matériau qui réagit "en tout ou rien" selon que celui-ci se trouve sous air

(atmosphère oxydante, existence d'une zone de déplétion à la surface du matériau) ou sous gaz réducteur (plus de déplétion, le matériau présente une conductivité homogène σ_v), n'est pas suffisante pour décrire rigoureusement les variations électriques observées sous gaz. En effet, selon la nature ou la concentration du gaz, il faudrait faire intervenir des valeurs de σ_s et de d_{sc} variables, et non pas considérer systématiquement que σ_s vaut σ_v et que $d_{sc} = 0$.

La démarche que nous allons adopter pour essayer d'expliquer par ce modèle une partie de nos résultats expérimentaux est la suivante : à partir des 4 paramètres que nous nous sommes fixés, nous allons les faire varier dans un large domaine d'application que nous allons définir, et essayer de retrouver ainsi les valeurs de ces paramètres pour lesquelles nous obtenons des caractéristiques électriques correspondant avec nos résultats expérimentaux.

Ainsi, nous pouvons déjà fixer certains paramètres, ou du moins définir leurs champ d'application. Nous avons vu en diffraction X que les tailles de grains varient de 50 à 300 Å selon les conditions d'élaboration. Par ailleurs, la conductivité tend vers une valeur limite proche de $10^2\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ lorsque l'épaisseur du dépôt augmente (voir figure IV-22). Il semble que l'épaisseur soit un facteur prédominant par rapport à la température de dépôt ou de recuit, car nous avons vérifié qu'au-delà d'une certaine épaisseur (plusieurs milliers d'Angströms), la conductivité ne varie plus avec ces paramètres, et a une valeur comprise entre 10^1 et $10^2\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$.

En ce qui concerne l'épaisseur de la couche de déplétion, les différentes études sur des couches minces de SnO_2 montrent qu'une valeur probable de d_{sc} est de 30 Å (voir chapitre I).

Enfin, pour ce qui est de la valeur de la conductivité de surface σ_s, si l'on se reporte à la figure IV-22, nous voyons que les couches très minces possèdent des faibles conductivités de l'ordre de 10^{-2} à $10^{-3}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$.

II.2.3.3. Résistances relatives du grain et du joint de grain

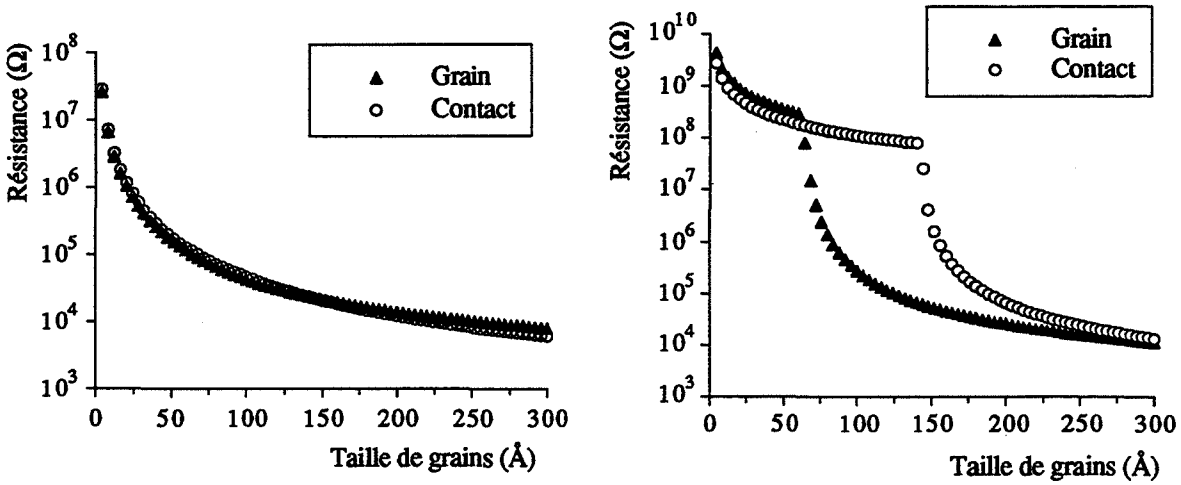
Il est généralement admis dans la littérature que les phénomènes physico-chimiques et électriques se produisant aux joints de grains peuvent être prépondérants par rapport à ceux intervenant au niveau du grain lui-même. Cela est notamment dû au fait que la densité de site d'adsorption est plus grande aux joints de grains qu'à la surface d'un grain. La forme ou la qualité du contact intergranulaire a également une forte influence sur les propriétés de conductivité électrique dans un matériau polycristallin.

Dans ce modèle, nous n'avons fait aucune hypothèse sur la densité d'états accepteurs en surface (sites d'adsorption), et nous considérons un alignement de grains comme un élément conducteur, homogène, et dont la section est rétrécie périodiquement à 42 % de sa taille, ce qui correspond aux joints de grains.

Ainsi, pour les besoins du modèle, le grain et le joint de grain sont définis par des éléments géométriques (respectivement une sphère tronquée aux deux extrémités et un cylindre), et leurs résistances ne dépendent que de l'endroit arbitraire où l'on situe la frontière

entre les deux.

Nous avons comparé les résistances d'un grain et d'un contact dans le cas d'une couche de déplétion de 30 Å d'épaisseur, avec une conductivité de volume de 100 $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ et une conductivité de surface de 10^{-2} $\Omega^{-1}.cm^{-1}$, pour différentes valeurs de ϕ (figure V-12).



a) Profil linéaire

b) Profil abrupt

Figure V - 12 : Influence de la taille de grain sur la résistance du grain et du contact (d_{sc} = 30 Å / $\sigma_v = 10^2$ $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ / $\sigma_s = 10^{-2}$ $\Omega^{-1}.cm^{-1}$)

Dans le cas d'un profil de concentration linéaire, les valeurs de R_g et de R_C sont très voisines, et la décroissance en fonction de ϕ est régulière. Dans le cas d'un profil abrupt, on note une brusque discontinuité dans la décroissance de R_g et de R_C, correspondant aux valeurs de ϕ pour lesquelles le grain et le contact ne sont plus entièrement déplétés (respectivement $2\,d_{sc}$ = 60 Å et $2\,d_{sc} / r_c$ = 142 Å).

Il est intéressant de noter que, selon les valeurs relatives de ϕ et de d_{sc}, c'est soit le grain, soit le contact qui est plus résistif. Pour les grains très petits (ϕ < 60 Å), le grain est légèrement plus résistif que le contact. Pour les plus gros grains (ϕ > 60 Å), c'est l'inverse.

Enfin, en ce qui concerne les valeurs limites de résistance pour les petits grains, on remarque que, à cause du profil de concentration choisi, celles-ci sont beaucoup plus importantes (2 ordres de grandeur) dans le cas d'un profil abrupt que dans le cas d'un profil linéaire.

II.2.3.4. Influence des différents paramètres sur les propriétés électriques

A partir des expressions mathématiques de R_g et de R_C que nous avons établies dans ce modèle, nous avons cherché à déterminer dans quelle mesure les propriétés électriques qui

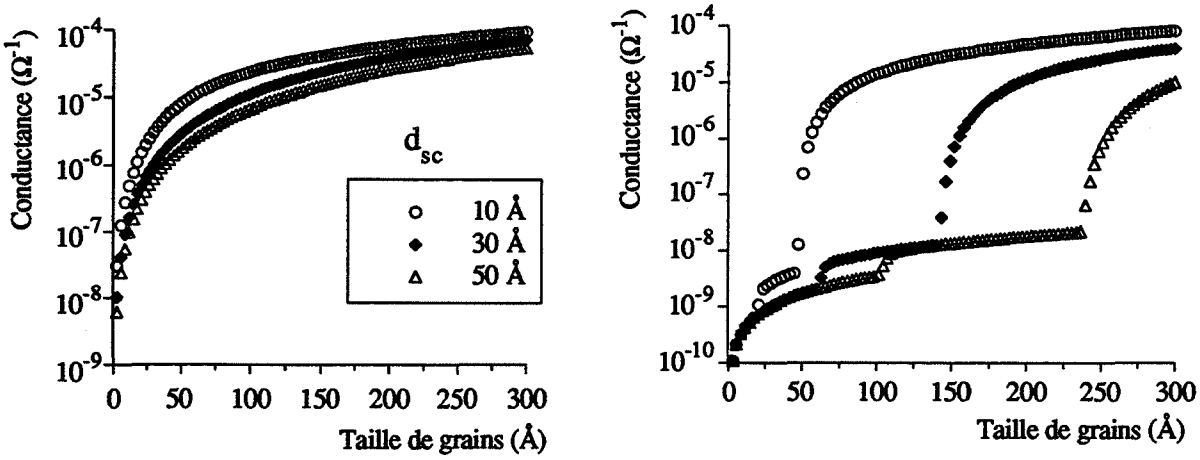
nous intéressent varient. Il s'agit de la conductance électrique sous air, ainsi que de la sensibilité aux gaz réducteurs, et ceci toujours dans le cas d'une couche uniquement constituée d'un seul plan granulaire.

Les paramètres du modèle que nous prenons en compte sont d'une part les grandeurs relatives de la taille de grain et de l'épaisseur de la couche de déplétion, et d'autre part les grandeurs relatives des conductivités de surface et de volume.

Compte tenu de ce que nous avons vu au paragraphe II.2.3.2., il nous a paru plus judicieux d'étudier ces propriétés électriques en fonction de la taille des grains (de 0 à 300 Å), en faisant varier l'épaisseur de la couche de déplétion (10, 30 et 50 Å), ainsi que la conductivité de surface (10^{-4}, 10^{-2} et 10^{0} $\Omega^{-1}.cm^{-1}$). Nous avons gardé comme valeur de σ_v 10^{2} $\Omega^{-1}.cm^{-1}$, puisque ce qui intervient dans le calcul est surtout la différence entre σ_v et σ_s.

Enfin, nous avons mené en parallèle les calculs dans le cas d'un profil de concentration en porteurs linéaire (a) ou abrupt (b). Ces résultats sont présentés sur les figures V-13 à V-16, où nous avons calculé les conductances sous air G_0 et les valeurs de sensibilité aux gaz réducteurs en fonction de la taille des grains pour des épaisseurs de d_{sc} de 10, 30 et 50 Å et des valeurs de σ_s de 10^{-4}, 10^{-2} et 10^{0} $\Omega^{-1}.cm^{-1}$.

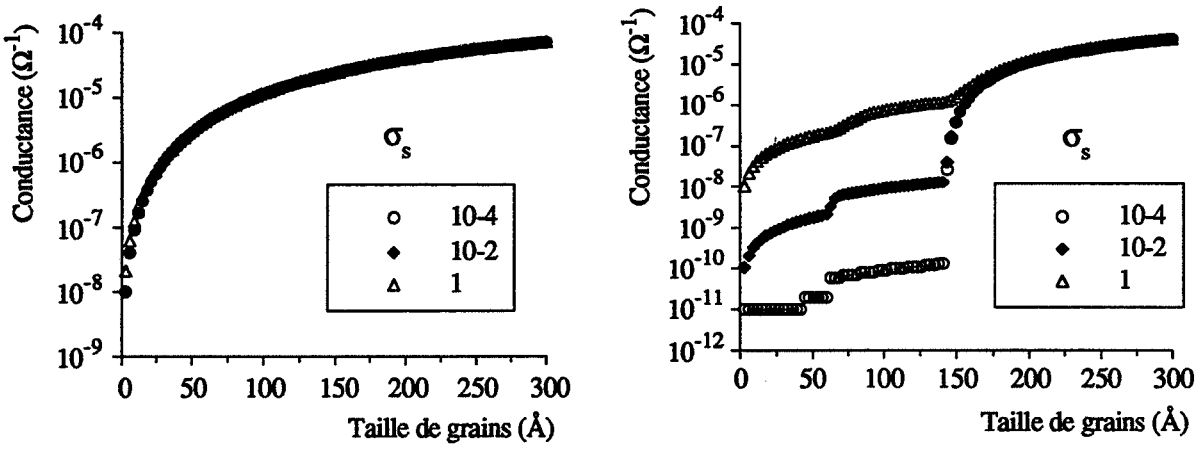
Nous remarquons d'abord sur ces figures que les variations de conductance sous air G_0 et de sensibilité sont beaucoup plus importantes dans le cas d'un profil abrupt que dans le cas d'un profil linéaire. Les différences observées entre ces deux cas proviennent des faibles valeurs de r_g, pour lesquelles la couche de surface intervient de manière prédominante par rapport au coeur du grain (partie très résistive).



a) Profil linéaire

b) Profil abrupt

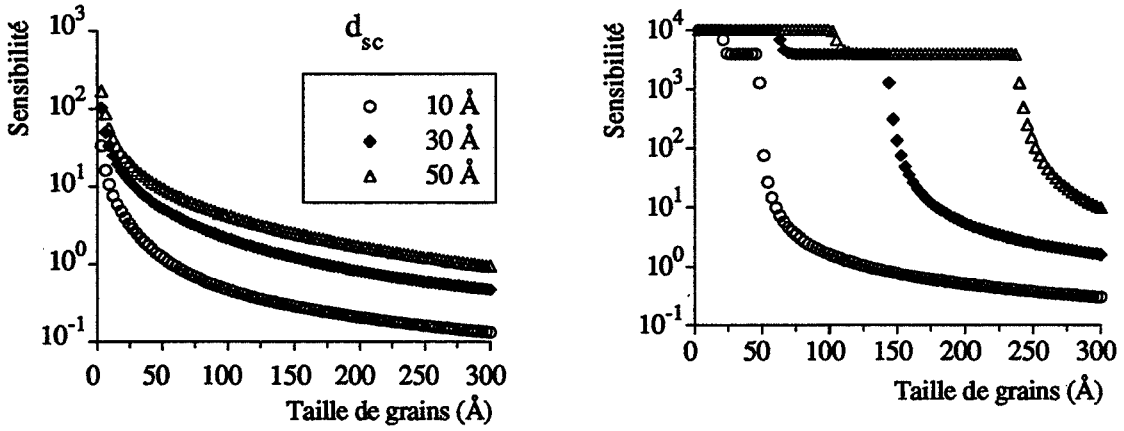
Figure V - 13 : $\sigma_v = 10^{2}$ $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ / $\sigma_s = 10^{-2}$ $\Omega^{-1}.cm^{-1}$



a) Profil linéaire

b) Profil abrupt

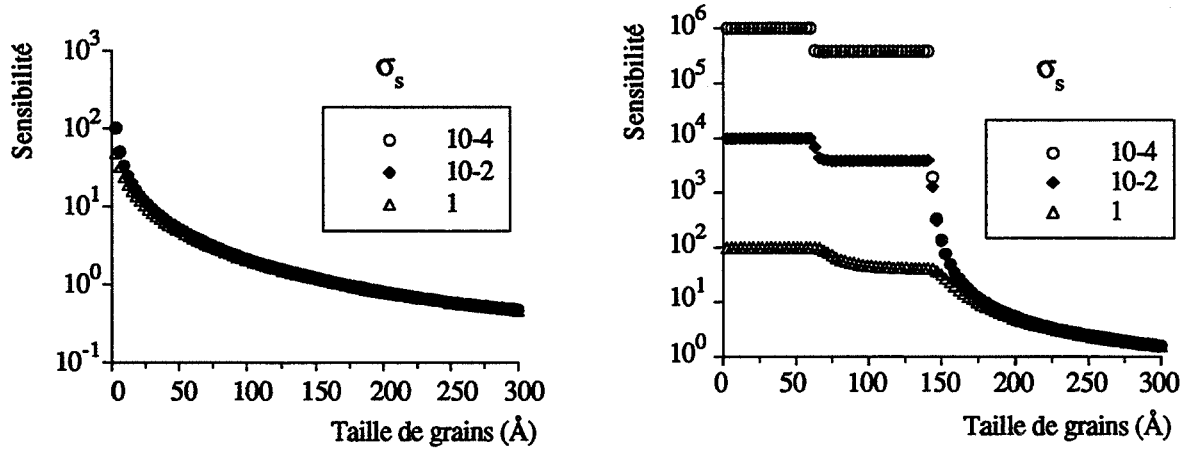
Figure V - 14 : d_{sc} = 30 Å / $\sigma_v = 10^2\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$



a) Profil linéaire

b) Profil abrupt

Figure V - 15 : $\sigma_v = 10^2\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ / $\sigma_s = 10^{-2}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$



a) Profil linéaire

b) Profil abrupt

Figure V - 16 : $\sigma_v = 10^2\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ / d_{sc} = 30 Å

D'une manière générale, la conductance augmente avec la taille des grains, ce qui est normal puisque celle-ci est une grandeur extensive. La conductivité moyenne d'une couche, obtenue en divisant la conductance par l'épaisseur, augmente également avec r_g, puisque dans ce cas, la proportion de la région de coeur non déplétée (σ_v) augmente plus vite que celle de la zone de surface (σ_s) d'épaisseur constante.

La sensibilité diminue lorsque la taille de grains augmente, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature (voir chapitre I), et ce qui s'explique simplement dans notre modèle par le fait que la région sensible aux gaz qui se trouve à la surface des grains voit son importance relative par rapport au "bulk" diminuer avec la taille des grains.

Dans le cas d'un profil de concentration linéaire, les courbes $G_0 = f(r_g)$ et $S = f(r_g)$ sont très peu différentes lorsque l'on change les autres paramètres de calcul : d_{sc} = 10, 30 ou 50 Å et $\sigma_s = 10^{-4}$, 10^{-2} ou 10^0 $\Omega^{-1}.cm^{-1}$. Cela s'explique par le fait que la transition entre une région déplétée et une région non déplétée se fait de manière "douce" et continue, ce qui a tendance à atténuer les variations de conductance lorsque l'on fait varier d_{sc} ou σ_s. De plus, ces variations sont "écrasées" sur une échelle logarithmique.

Dans le cas d'un profil de concentration abrupt, nous retrouvons sur les courbes de conductance ou de sensibilité en fonction de r_g des discontinuités qui correspondent à la transition surface-volume au niveau du contact ($2\ d_{sc} / 0{,}42$) et du grain ($2\ d_{sc}$). Il faut noter que les sensibilités très élevées (jusqu'à 10^6) obtenues dans le cas des petits grains qui sont entièrement déplétés correspondent en fait au rapport σ_v / σ_s, et n'ont donc probablement pas de réelle signification physique.

Un des points importants à retenir de cette modélisation est que lorsque l'on fait varier les paramètres géométriques du modèle (d_{sc} et r_g), la conductance d'un plan granulaire peut varier dans une proportion importante (plusieurs ordres de grandeur). Cela nécessite évidemment que l'on ait des conductivités très différentes en surface et en volume, comme nous pouvons le supposer d'après nos résultats expérimentaux, en particulier ceux concernant la stoechiométrie en ESCA.

III. Interprétation de nos résultats électriques

Sur la base de la modélisation que nous venons de présenter, et à partir des caractérisations physico-chimiques que nous avons effectuées, nous allons essayer d'expliquer de manière globale l'ensemble de nos résultats électriques, et notamment les fortes variations de conductance en présence ou non de gaz.

III.1. Influence de l'épaisseur

Nous avons vu que lorsque l'épaisseur du dépôt augmente dans le domaine des faibles épaisseurs (0 - 1000 Å), les variations de conductivité et de sensibilité sont très importantes. Le premier modèle en couche n'est pas adapté pour expliquer de telles variations, cependant il est

possible d'exploiter le modèle en grain que nous venons de présenter en ajoutant quelques hypothèses supplémentaires.

Nous allons être amenés pour cela à introduire un gradient d'une grandeur physique en fonction de l'épaisseur de la couche. Cela peut être par exemple un gradient de pénétration des gaz à l'intérieur de la couche. En effet, on conçoit aisément que dans une couche de SnO_2 de 1000 Å d'épaisseur formée par exemple de 10 plans de grains de 100 Å, le plan supérieur en contact avec la phase gazeuse n'ait pas la même conductivité que le plan granulaire du dessous. Ce gradient de pénétration des gaz peut être le reflet d'un gradient de densité ou de compacité des couches de SnO_2 entre le haut et le bas de la couche, comme nous l'avons vu en effectuant des mesures de densité en réflectométrie X (voir Chapitre III).

Nous pouvons ainsi considérer notre couche de SnO_2 comme un empilement de plans granulaires de conductivités différentes, la conductance de la couche étant la somme des conductances des différents plans placés en parallèle entre les électrodes de contact (figure V-17).

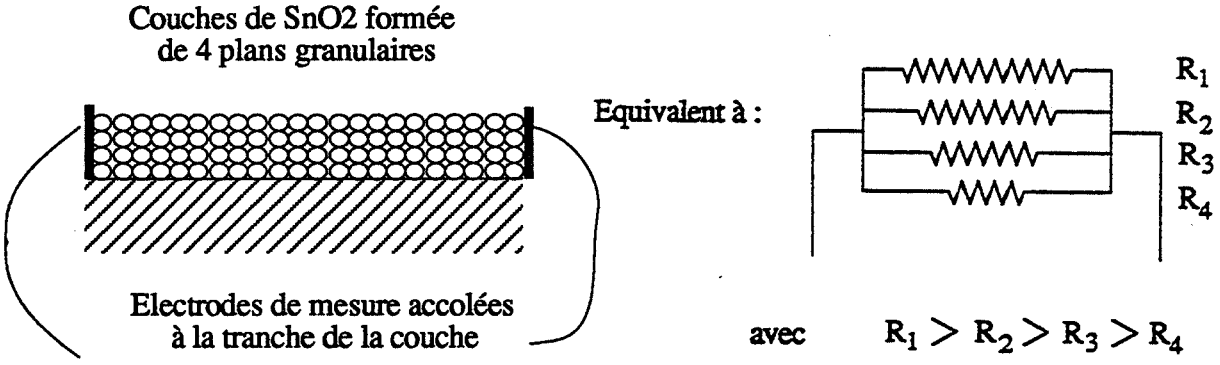


Figure V - 17 : Couche de SnO_2 constituée de plans granulaires de différentes résistances

Nous pouvons traduire cela physiquement et mathématiquement dans notre modèle granulaire en considérant que le gradient de pénétration des gaz à l'intérieur de la couche de SnO_2 induit un gradient d'épaisseur de la couche de déplétion entre la surface et le coeur de l'échantillon.

Ainsi, si nous définissons un profil de d_{sc} à l'intérieur d'une couche de SnO_2, nous pouvons retrouver par le calcul des variations de G_0 et de S en fonction de l'épaisseur e comparables à celles que nous avons mesurées. Pour déterminer ce profil de d_{sc}, nous nous sommes donnés une épaisseur de 1000 Å, ce qui correspond à peu près à l'épaisseur à partir de laquelle les variations de G_0 s'atténuent (voir figure IV-20).

Nous avons alors envisagé différents profils de d_{sc} à l'intérieur de la couche de SnO_2 pour des couches correspondant à des grains de 100, 150, et 200 Å, et en prenant des valeurs de d_{sc} en surface de 10, 30, et 50 Å. Arbitrairement, nous avons choisi une allure de profil linéaire, ce qui correspond pour les différents cas envisagés à des empilements de plans granulaires de différentes conductivités, en raison des différentes valeurs de d_{sc} (tableau V-18).

N° de plan	Epais. totale (Å)	d_{sc} = 10 (Å)	30	50	Epais. totale (Å)	d_{sc} = 10 (Å)	30	50	Epais. totale (Å)	d_{sc} = 10 (Å)	30	50
1	100	10	30	50	150	10	30	50	200	10	30	50
2	200	9	27	45	300	8	24	40	400	7	21	35
3	300	8	24	40	450	6	18	30	600	4	12	20
4	400	7	21	35	600	4	12	20	800	1	3	5
5	500	6	18	30	750	2	6	10	1000	0	0	0
6	600	5	15	25	900	1	3	5	1200	0	0	0
7	700	4	12	20	1050	0	0	0	1400	0	0	0
8	800	3	9	15	1200	0	0	0	1600	0	0	0
9	900	2	6	10	1350	0	0	0				
10	1000	1	3	5	1500	0	0	0				
11	1100	0	0	0								
12	1200	0	0	0								
13	1300	0	0	0								
14	1400	0	0	0								
15	1500	0	0	0								
		ϕ = 100 Å				ϕ = 150 Å				ϕ = 200 Å		

Tableau V - 18 : Profils de répartition des valeurs de d_{sc} à l'intérieur d'une couche de SnO_2 de 1500 Å d'épaisseur pour des tailles de grains de 100, 150 et 200 Å et pour des valeurs de d_{sc} en surface de 10, 30 ou 50 Å

Afin de déterminer les paramètres du modèle qui donnent les résultats les plus proches de l'expérience, nous avons calculé la conductance sous air et la sensibilité sous gaz en choisissant trois tailles de grains : 100, 150 et 200 Å , trois épaisseurs de déplétion : 10, 30 et 50 Å, et trois conductivités de surface : 10^{-4}, 10^{-2} et 10^{0} $\Omega^{-1}.cm^{-1}$. La valeur de la conductivité de volume σ_V, qui peut s'apparenter à une conductivité "intrinsèque" du matériau, est fixée à 10^{2} $\Omega^{-1}.cm^{-1}$. Le calcul a été effectué dans le cas d'un profil de concentration en porteurs linéaire et dans le cas d'un profil abrupt, et en adoptant les profils de déplétion selon l'épaisseur présentés dans le tableau V-18. Ces résultats relatifs aux variations de conductance et de sensibilité sont reportés sur les figures V-19 à V-24.

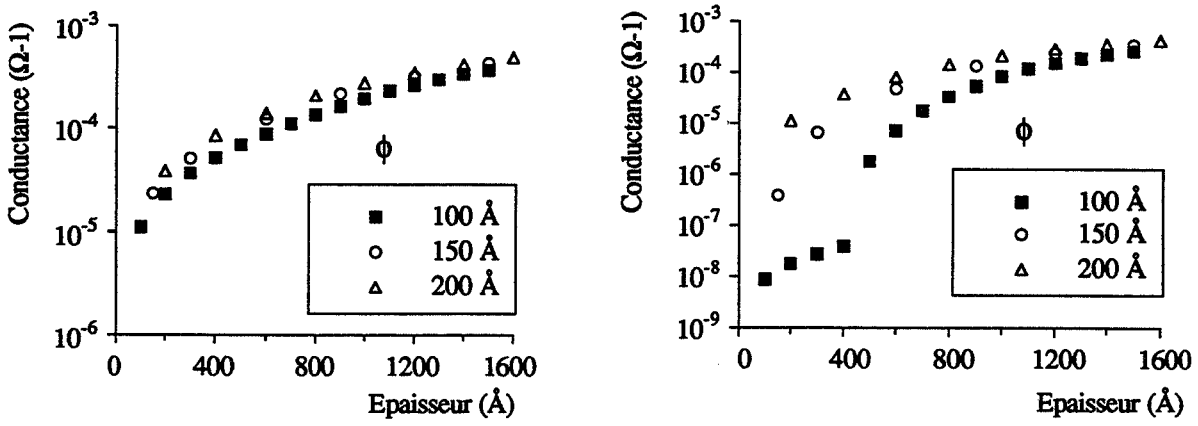
En ce qui concerne les variations de conductance sous air G_0 avec l'épaisseur de la couche de SnO_2 (figure V-19 à V-21), nous pouvons remarquer que les calculs effectués dans le cas d'un profil de concentration en porteurs abrupt conduisent à des variations beaucoup plus importantes que dans le cas d'un profil de concentration linéaire. Dans ce dernier cas, les courbes $G_0 = f(e)$ des figures V-19 a, V-20 a et V-21 a sont à peu près identiques quels que soient les autres paramètres du calcul (ϕ, d_{sc} et σ_s).

Dans le cas des profils de concentration abrupts, on obtient des courbes $G_0 = f(e)$ différentes du côté des faibles épaisseurs, pour lesquelles on atteint des faibles valeurs de conductance (10^{-8} Ω^{-1}). Ces courbes peuvent être discontinues (figure V-19 b), car le profil de d_{sc} que nous avons choisi dans le cas de grains de 100 Å d'épaisseur (tableau V-18) est tel que à partir du 5ème plan granulaire, le joint de grain n'est plus entièrement déplété sous air, et la résistance diminue fortement, ce qui se traduit par une brusque augmentation de la conductance totale de la couche.

L'influence de la taille des grains par rapport à l'épaisseur de la couche de déplétion peut être appréciée sur les figures V-19 et V-20 : plus la différence entre ϕ et d_{sc} est faible, ce qui correspond à une large possibilité de déplétion, et plus la conductance totale G_0 est faible, surtout du côté des faibles épaisseurs, pour lesquelles les plans granulaires sont d'autant plus déplétés.

L'effet de la conductivité de surface sur la conductance G_0 n'est pas très important dans le cas de grains peu déplétés (ϕ = 150 Å, d_{sc} = 30 Å, voir figure V-21). Par contre, on observerait des variations plus importantes si l'on se plaçait dans le cas d'une forte déplétion (petits grains ou zone de déplétion importante), puisque dans ce cas les variations de conductivités de surface ne seraient pas masquées par une très grande conductivité de volume.

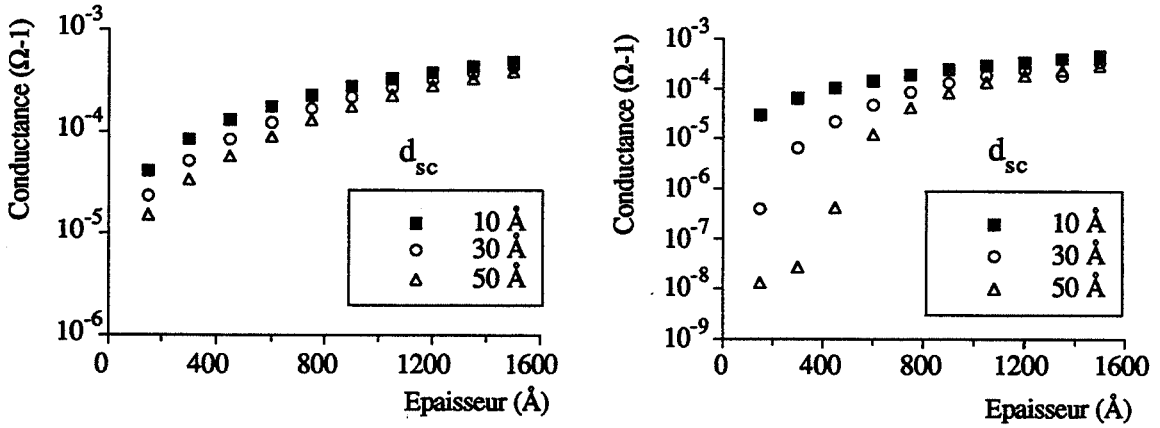
Pour ce qui est des sensibilités (figures V-22 à V-24), les calculs théoriques permettent de retrouver certains résultats expérimentaux, ainsi que des tendances mises en évidence dans d'autres études : la sensibilité diminue lorsque l'épaisseur de la couche de SnO_2 augmente, ainsi que lorsque la taille des grains augmente (figure V-22). Les valeurs de sensibilité calculées dans le cas d'un profil de concentration abrupt sont très élevées pour les faibles épaisseurs, les conductances sous air étant très faibles ($S = (G - G_0) / G_0$). Lorsque l'épaisseur de la couche de déplétion augmente (figure V-23), la sensibilité augmente également. Ce résultat est à comparer avec l'augmentation de la sensibilité lorsque la taille de grain diminue (figure V-22), puisque dans les deux cas, la sensibilité augmente lorsque la possibilité de déplétion augmente, c'est-à-dire lorsque la différence $\phi - d_{sc}$ diminue.



a) Profil linéaire

b) Profil abrupt

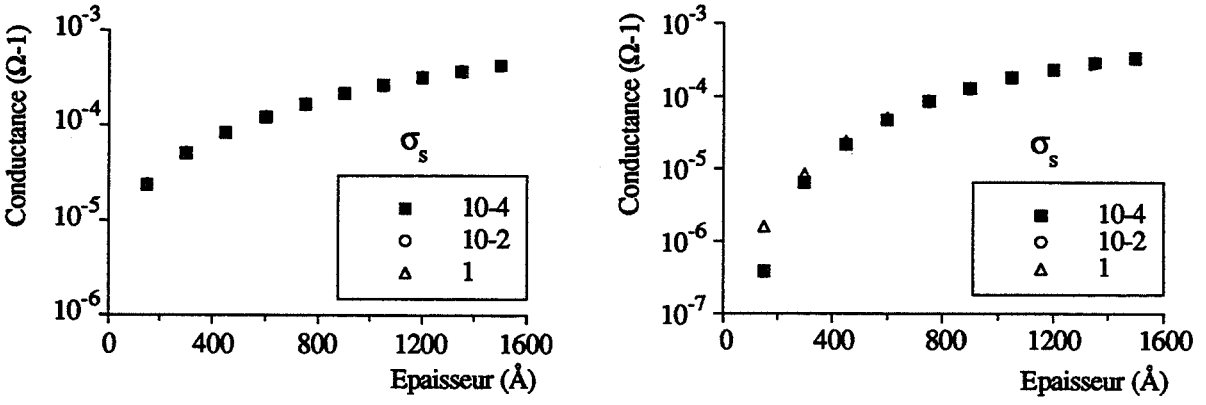
Figure V - 19 : $\sigma_v = 10^2\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ / $\sigma_s = 10^{-2}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ / $d_{sc} = 30$ Å



a) Profil linéaire

b) Profil abrupt

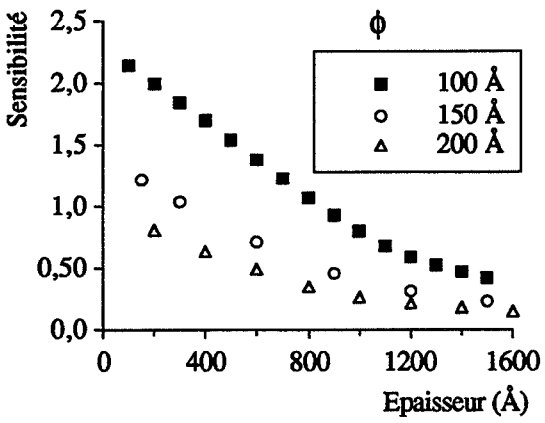
Figure V - 20 : $\sigma_v = 10^2\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ / $\sigma_s = 10^{-2}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ / $\phi = 150$ Å



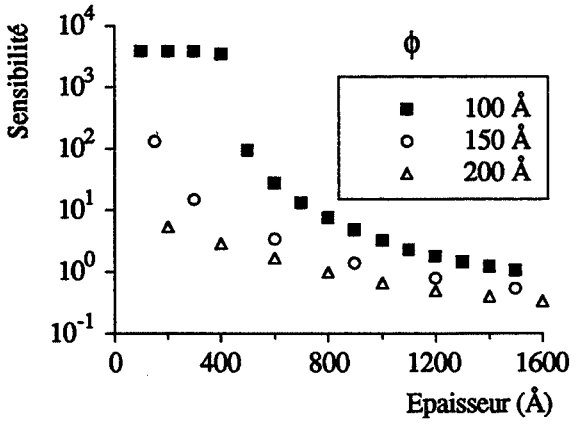
a) Profil linéaire

b) Profil abrupt

Figure V - 21 : $\sigma_v = 10^2\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ / $\phi = 150$ Å / $d_{sc} = 30$ Å

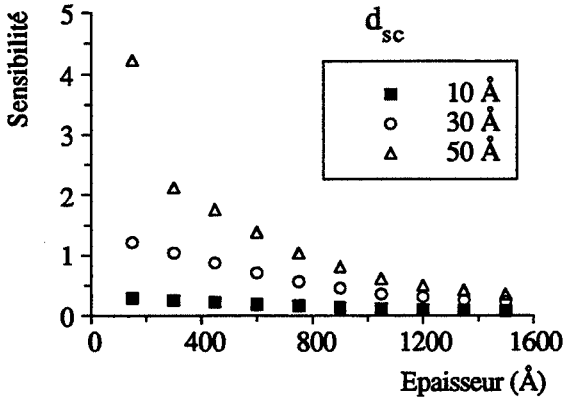


a) Profil linéaire

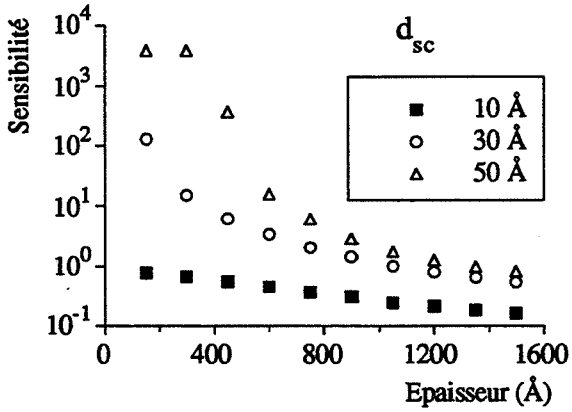


b) Profil abrupt

Figure V - 22 : $\sigma_v = 10^2\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ / $\sigma_s = 10^{-2}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ / $d_{sc} = 30$ Å

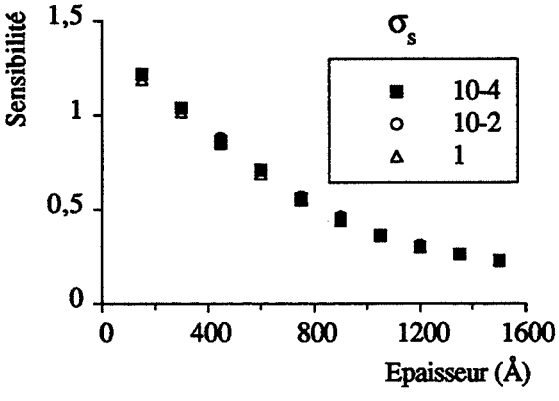


a) Profil linéaire

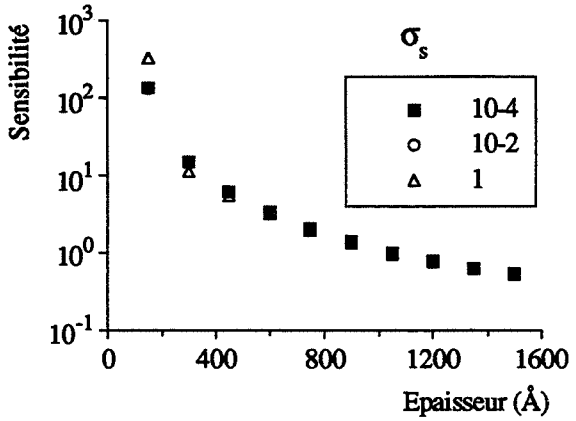


b) Profil abrupt

Figure V - 23 : $\sigma_v = 10^2\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ / $\sigma_s = 10^{-2}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ / $\phi = 150$ Å



a) Profil linéaire



b) Profil abrupt

Figure V - 24 : $\sigma_v = 10^2\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ / $\phi = 150$ Å / $d_{sc} = 30$ Å

A la lumière de tous ces résultats, nous voyons que les paramètres du modèle granulaire pour lesquels les variations de conductance en fonction de l'épaisseur se rapprochent le plus de nos résultats expérimentaux (figures IV-19 et IV-20) sont ceux de la figure V-20 b : profil de concentration abrupt, ϕ = 150 Å, $\sigma_v = 10^2\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$, $\sigma_s = 10^{-2}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ et d_{sc} = 50 Å. Il faut noter que ces valeurs sont tout à fait compatibles avec nos mesures expérimentales, ce qui tend à renforcer la validité du modèle.

Pour les sensibilités, nous n'avons fait aucune hypothèse sur la nature ou la concentration du gaz, et il est dans ce cas difficile de déterminer les paramètres du modèle qui correspondent le mieux à l'expérience. Cependant, nous voyons que les résultats calculés (figures V-22 à V-24) sont en bon accord avec ceux obtenus expérimentalement (figure IV-26).

A partir de ces résultats, nous pouvons faire quelques hypothèses pour expliquer la différence de sensibilité entre l'éthanol d'une part, le monoxyde de carbone et le méthane d'autre part. La sensibilité à l'éthanol est beaucoup plus élevée, bien que sa concentration soit assez faible (100 ppm, contre 300 et 1000 ppm pour CO et CH_4). Ces différences de sensibilité peuvent être le reflet d'une différence de déplétion induite par les différents gaz. En effet, nous avons vu que plus la déplétion est importante (figures V-22 et V-23), meilleure est la sensibilité.

Nous ne possédons malheureusement pas assez d'informations actuellement pour confirmer cette hypothèse, et il est par ailleurs très difficile de mesurer expérimentalement l'épaisseur d'une couche de déplétion, ainsi que le profil de concentration en lacunes d'oxygène à l'intérieur de celle-ci.

Cependant, il est tout à fait réaliste de penser que l'éthanol, par l'intermédiaire de ses groupements hydroxyls, présente une meilleure réactivité vis-à-vis de la surface du SnO_2 par rapport à des gaz tels CO ou CH_4, ce qui se traduirait par une compensation de déplétion plus importante et donc par une meilleure sensibilité.

Les variations des propriétés électriques des couches minces en fonction de l'épaisseur sont assez bien expliquées par ce modèle granulaire lorsque l'on fait intervenir l'hypothèse du gradient de pénétration des gaz à la surface de la couche de SnO_2. Si l'on cherche à expliquer les variations de conductance en fonction de la température de dépôt ou du recuit (figures IV-28 et IV-36), les choses deviennent un peu plus compliquées.

III.2. Influence de la température de dépôt

Pour ce qui est de la température de dépôt, nous avons vu en diffraction X qu'une augmentation de la température de dépôt se traduit par une augmentation de la taille des grains (figure III-11). Dans le modèle granulaire, lorsque la taille de grain augmente, la partie de SnO_2 non déplétée (bulk) augmente, et donc la conductance globale aussi, comme le montrent les figures V-13 et V-14.

Ce résultat correspond avec nos résultats expérimentaux (figure IV-28) jusque vers 450°C, température à partir de laquelle la conductance diminue. Aux températures plus élevées,

un autre phénomène plus important intervient, et provoque une baisse de conductance.

En effet, à partir de 450°C, il semble qu'il y ait une frontière entre le domaine des basses températures et celui des hautes températures. Cela se traduit de diverses façons : d'un point de vue fondamental, lorsque la température devient supérieure à 450°C, la réaction chimique est limitée par la diffusion des espèces réactantes en phase vapeur, et la vitesse de dépôt n'évolue presque plus (voir figure II-14), ce qui doit se traduire par une microstructure résultante différente. En effet, si l'on examine la texture des dépôts au MEB (figure III-38), on voit nettement que la structure devient colonnaire à partir de 450°C, et que de plus, lorsque la température de dépôt augmente, des fissures semblent apparaître entre certaines colonnes.

Ainsi, on peut raisonnablement imaginer que dans une telle structure colonnaire, les molécules d'oxygène ou de gaz peuvent pénétrer à l'intérieur de la couche en s'infiltrant entre deux colonnes qui sont par définition peu jointives. Ainsi, plus le caractère colonnaire de la couche est marqué, et plus les gaz auront tendance à pénétrer à l'intérieur de celle-ci. Sous air, l'oxygène contribue à dépléter la couche de SnO_2 plus en profondeur, ce qui pourrait expliquer la diminution de conductance observée lorsque la température de dépôt augmente au-delà de 450°C.

Par ailleurs, nous avons également vu dans le modèle granulaire que lorsque la densité ou la compacité des couches de SnO_2 augmente (avec l'épaisseur notamment), la conductance augmente. Or, les mesures de densité en réflectivité effectuées sur des couches relativement minces (400 Å) déposées à différentes températures montrent bien que la densité semble diminuer pour les températures les plus élevées (figure III-44). Bien que ces mesures soient peu précises, et en sachant qu'au-delà d'une certaine épaisseur, les variations de densité s'estompent, ce résultat va dans le bon sens et peut contribuer à expliquer la diminution de conductance des couches d'épaisseur "moyenne" (e = 700 Å) pour les températures de dépôt élevées.

III.3. Influence du recuit

En ce qui concerne les variations des propriétés électriques avec le recuit, celles-ci peuvent être en partie expliquées avec le modèle granulaire.

En effet, nous avons vu précédemment que le recuit sous air s'accompagne d'une part d'une diminution significative de la conductance, mais également de variations des propriétés structurales des couches de SnO_2. Ainsi, le recuit a pour effet d'augmenter la taille des grains de SnO_2, mais dans une proportion assez faible (de 10 à 15 % pour un recuit standard), ce qui n'est pas suffisant pour influencer sensiblement la conductance électrique (voir figure III-17), d'après ce que nous venons de voir précédemment.

Par contre, les mesures de stoechiométrie effectuées en ESCA montrent bien qu'une augmentation des conditions de recuit sous air (durée et température) est corrélée avec une augmentation de la proportion en oxygène dans les couches de SnO_2 (figure III-56). Cela est

valable aussi bien à la surface de la couche (avant abrasion ionique), qu'à l'intérieur de celle-ci, puisqu'une durée d'abrasion de 1 heure correspond à une profondeur abrasée de 100 Å environ, et nous avons vérifié qu'au-delà d'une telle épaisseur, la stoechiométrie est uniforme dans tout le volume de la couche (figure III-50).

Ainsi, le recuit sous air a pour principal effet "d'oxyder" la couche de SnO_2 dans son ensemble, ce qui se traduit par une diminution de la concentration en lacunes d'oxygène, et donc de sa conductivité. Un autre effet du recuit que nous avons mis en évidence sans ambiguité en ESCA est l'apparition d'espèces oxygène adsorbées à la surface du SnO_2. Ceci est visible lorsque l'on examine l'allure du pic ESCA d'oxygène O_{1s} (figure III-53), et l'on retrouve les mêmes résultats sur des couches minces de SnO_2 déposées par pyrosol (B. Gautheron [2]). Ces espèces adsorbées contribuent également à diminuer la conductance, en induisant une couche de déplétion peu conductrice.

Conclusion du chapitre V

Le modèle en couche ne permet pas d'expliquer les résultats expérimentaux que nous avons obtenus, en particulier les variations de conductivité avec la température de dépôt et avec le recuit.

Si l'on utilise le modèle granulaire seul, il va être possible de calculer des valeurs de conductivité sous air et des valeurs de sensibilité très différentes selon des paramètres relatifs à la microstucture du matériau (taille de grains), à ses propriétés intrinsèques (conductivité de volume), et à son environnement gazeux (conductivité de surface, zone de déplétion), mais ceci toujours dans le cas d'une couche constituée d'un seul plan granulaire.

Dans le but d'essayer de traduire les variations des propriétés électriques en fonction de l'épaisseur d'une couche de SnO_2 (constituée de plusieurs plans granulaires), nous avons été amenés à introduire un gradient de conductivité en fonction de l'épaisseur. Ainsi, dans le cadre de ce modèle granulaire, nous supposons que ce gradient de conductivité s'obtient à partir d'un gradient de pénétration des gaz à l'intérieur de la couche de SnO_2.

Cette hypothèse réaliste nous permet de retrouver nos résultats expérimentaux avec des valeurs des paramètres du modèle qui correspondent soit à ce que nous avons mesuré expérimentalement, soit à ce qui est présenté dans la littérature : taille de grains de 150 Å, zone de déplétion de 50 Å, conductivité à la surface d'un grain déplété de $10^{-2}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$, et conductivité de volume de $10^{2}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$.

Ce modèle permet également d'expliquer les variations de conductance avec la température de dépôt :

- Au dessous de 450°C, l'augmentation de conductance est attribuée à une augmentation de la taille des grains;

- Au dessus de 450°C, le caractère colonnaire de plus en plus marqué des couches déposées par CVD provoque une pénétration plus en profondeur des espèces gazeuses, ce qui se traduit par une déplétion plus importante sous air, d'où une baisse de la conductance électrique.

Enfin, les variations de conductance avec le recuit ne semblent pas dues aux faibles augmentations de tailles de grains observées, mais plutôt à l'augmentation de la stoechiométrie mise en évidence en ESCA, et qui se traduisent dans le modèle granulaire par une diminution de la conductivité de volume, ainsi que par une déplétion plus importante à la surface du SnO_2.

Bibliographie du chapitre V :

[1] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, "Effecto fo crystallite size upon gas sensitivity of porous SnO_2-based sensors", *Techn. Digest of the 9th Sensors Symposium*, 1990, C1-3, 95-98

[2] B. Gautheron, "Elaboration de couches minces de SnO_2 pures et dopées (Pd, Ni) par pyrolyse d'un aérosol généré par ultrasons. Caractérisation microstructurale et électrique ; application à la détection des gaz", *Thèse*, 1992, Grenoble, E.N.S.P.G.

Conclusion générale

Un des buts premiers de cette étude était de développer une méthode simple et peu onéreuse de dépôt de couches minces de dioxyde d'étain qui puisse être transférable en milieu industriel afin de réaliser la couche sensible de capteurs de gaz. Ce premier objectif a été parfaitement atteint puisque l'installation de dépôt CVD mise au point nous permet de déposer des couches minces de SnO_2 de façon fiable et reproductible sur différents substrats, en particulier des structures en alumine permettant d'obtenir directement un capteur autonome. Les tests actuellement en cours laissent à penser qu'il ne devrait pas y avoir de problème de transfert de technologie à ce niveau. Cela est d'autant plus vrai que les solutions techniques adoptées pour l'ajustement des différents paramètres du dépôt CVD ont toutes été choisies en tenant compte de ce critère industriel.

En dehors de ce côté technologique, le choix de la méthode CVD relève aussi au départ de l'aptitude qu'offre cette technique pour réaliser des dépôts de structures et de textures très variées, et permettant par conséquent d'étudier l'influence de la microstructure de ces couches sur leurs performances électriques. On peut considérer que ce second objectif a lui aussi été parfaitement atteint, puisque nous obtenons des couches dont la morphologie varie d'une structure amorphe à une structure colonnaire bien cristallisée dont l'épaisseur varie de la centaine d'Angströms au micron, et dont les tailles de grains évoluent de quelques dizaines à plusieurs centaines d'Angströms.

Nous avons montré dans le Chapitre II que cette diversité de dépôts relève du type de CVD choisi : OMCVD (à partir d'un composé organométallique, le dibutyldiacétate d'étain) et dépôt à basse pression (de l'ordre du mbar), mais aussi bien sûr de l'ajustement des paramètres de dépôt : pression partielle des réactifs, température et durée du dépôt. Nous avons en particulier vérifié que la vitesse de dépôt (de quelques Å/mn à 40 Å/mn) dépend de la combinaison température-pression totale, ce qui est conforme à la théorie. En effet, la croissance passe d'un régime contrôlé par la réaction dépendant essentiellement de la température, à un régime contrôlé par la diffusion gazeuse dépendant essentiellement de la pression et de la concentration des réactifs, qui est constante dans notre cas . La vitesse de dépôt est maximum pour une pression totale de l'ordre de 1 mbar (10 Å/mn vers 350°C, 40 Å/mn vers 550°C). L'autre paramètre important est la température de dépôt : notre installation nous a permis de réaliser les dépôts entre 300°C (température limite de dépôt) et 600°C (limite supérieure du four) qui présentent des microstructures très différentes.

La caractérisation de la structure et de la texture des couches présentées dans le Chapitre III constitue une partie très importante de l'étude. Il faut préciser que les caractérisations effectuées sur les couches minces sont souvent très spécifiques et parfois plus difficiles que celles concernant le matériau massif, et ceci devra bien être pris en compte pour les suites à donner à ce travail. Par exemple pour l'analyse de diffraction de rayons X, nous avons été obligés de travailler en incidence rasante (pour minimiser l'effet du substrat) et ceci pour la détermination de la structure, aussi bien que de la taille des grains ou même pour la mesure des épaisseurs. Nous avons en particulier insisté sur la méthode de réflectivité de

rayons X en incidence rasante qui permet de déterminer des épaisseurs dans la plage 100-700 Å avec une très bonne précision.

En ce qui concerne la microstructure, nous avons dès le début de cette étude focalisé notre attention sur le contrôle de la taille des grains de SnO_2, dans le but de mieux maîtriser la stabilité à long terme de nos couches minces, paramètre essentiel pour le développement de microcapteurs. Le suivi de la taille des grains nous a conduit, outre la diffraction de rayons X, à des observations au MET (microscopie électronique à transmission) délicates à réaliser. Nous avons observé une augmentation continue et importante de la taille des grains avec la température de dépôt (dépôts amorphes à des températures inférieures à 350°C, jusqu'à des tailles de grains de 250 Å à 575°C). L'augmentation dûe au recuit des couches est par contre beaucoup moins importante (par exemple, augmentation de 125 Å à 140 Å après 16 heures de recuit à 600°C pour un dépôt à 425°C). A ce propos, un résultat majeur de cette étude réside dans l'absence de corrélation directe entre la taille des grains et la conductance du matériau, puisque celle-ci décroît avec le recuit alors qu'elle présente une variation passant par un maximum avec la température de dépôt.

Toujours au niveau des caractérisations présentées dans le Chapitre III, la spectroscopie ESCA nous a permis de déterminer la stoechiométrie dans nos couches. C'est là un résultat important et original puisqu'il ne semble pas exister dans la littérature de travaux analogues. Il apparait que la stoechiométrie ne varie pas avec la température de dépôt, mais par contre augmente de façon importante avec le recuit (par exemple de $SnO_{1,8}$ à $SnO_{2,0}$ pour des recuits de 600 à 800°C). De plus, dans tous les cas, il existe une différence importante entre la surface et le volume. Ces résultats mériteraient d'être confirmés à l'avenir compte tenu de leur importance pour la compréhension des phénomènes, et en particulier compte tenu de la contribution dûe au matériau intrinsèque par rapport à la microstructure.

Les mesures électriques présentées dans le Chapitre IV concernent d'une part l'évolution de la conductance sous air, et d'autre part quelques unes des performances électriques sous gaz polluants (alcool, méthane et monoxyde de carbone). Pour le premier point, il faut retenir que la conductivité sous air augmente fortement avec l'épaisseur des couches (de 10^{-3} à 10^{2} $\Omega^{-1}.cm^{-1}$), et qu'elle passe par un maximum pour une température de dépôt proche de 450°C. Sous gaz, les plus grandes sensibilités sont obtenues pour les dépôts les plus minces quelle que soit la nature du gaz (dans l'absolu les couches semblent beaucoup plus sensibles à l'alcool qu'au méthane ou au monoxyde de carbone). De façon générale, la sensibilité dépend énormément de la valeur de la conductance sous air, et c'est ainsi que les plus faibles sensibilités sont obtenues avec les couches les plus conductrices, c'est-à-dire celles déposées à 450°C.

Pour mieux comprendre et interpréter une partie de ces résultats, en particulier les variations de la conductance sous air pur, nous avons développé dans le Chapitre V un modèle de conduction prenant en compte essentiellement la microstructure des couches. Sur la base d'un empilement géométrique de sphères de mêmes rayons, nous montrons que des plans granulaires peuvent présenter des conductances très différentes (plusieurs ordres de grandeur) en fonction de la taille des grains (et par conséquent des cols représentant les joints de grains), et ceci en adoptant certains profils de concentration en porteurs de charge dans la

zone de déplétion en surface de chaque grain. En superposant de tels plans granulaires présentant des conductivités différentes, dues par exemple à la pénétration des gaz dans les premiers plans proches de la surface des couches, nous pouvons retrouver les fortes variations de conductance observées avec l'épaisseur, ainsi que certaines sensibilités relevées sous gaz. Cela confirme que nos couches ne sont pas homogènes et présentent un gradient de conductivité.

Bien que ce modèle soit très simple, il est important de noter que les meilleurs ajustements conduisent à des valeurs très réalistes et proches de nos caractérisations : tailles de grains de 150 à 200 Å, zone de charges d'espace de 30 Å à 50 Å.

Il serait certainement intéressant dans la suite à donner à ce travail de parfaire ce modèle et d'étudier en particulier l'action en "tout ou rien" de gaz réducteur ou oxydant, et ceci d'autant plus que nos analyses ESCA semblent nous permettre de contrôler les profils de stoechiométrie à l'intérieur des couches.

Parmi les zones d'ombres, outre la compréhension de la décroissance de la conductance pour les températures de dépôt élevées, peut-être dûe à la structure colonnaire et à une plus grande pénétration des gaz, il faut bien reconnaître que les sensibilités obtenues restent en-dessous de celles escomptées notamment pour le méthane et le monoxyde de carbone. Mais nous avons volontairement choisi de déposer du dioxyde d'étain exempt de tout dopant, dans un but de maîtriser le matériau de base. Il est certain que cet objectif étant atteint, une suite logique à ce travail est de s'intéresser au dopage de nos couches minces, en particulier avec du palladium.

Enfin, nous ne saurions conclure sans évoquer les possibilités qu' offrent ces couches dans le domaine de l'optique, puisqu'elles sont transparentes dans un large domaine. L'utilisation de l'optique présente un double intérêt, que ce soit au niveau de la compréhension des mécanismes de germination-croissance in situ au cours du dépôt (suivi des phénomènes à l'aide d'une fibre optique), ou bien encore pour mettre à profit certaines propriétés (absorption, réflexion, changement d'indices) pour la réalisation de détecteurs de gaz par une méthode optique.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

N° d'ordre : 111 CD
Année : 1994

Nom : Laurent BRUNO

Titre : Elaboration et caractérisation de couches minces de dioxyde d'étain obtenues par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Relations entre propriétés structurales et électriques. Application à la détection des gaz.

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clés :
Dioxyde d'étain
Couches minces
CVD
Capteurs de gaz
Conductivité électrique
Adsorption
Matériau polycristallin
Zone de déplétion

Résumé :

Ce travail concerne l'élaboration de couches minces de dioxyde d'étain par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), en vue de réaliser l'élément sensible pour des capteurs de gaz.

Une partie de cette étude a été consacrée à la conception et à la réalisation de l'installation de CVD, et les paramètres de dépôt (température, pression, durée) ainsi que les conditions de recuit (température, durée) ont été étudiées de manière systématique afin d'obtenir les meilleures performances électriques du point de vue de la détection d'espèces gazeuses.

Une caractérisation détaillée de la microstructure et de la composition des couches de SnO_2 a été entreprise par différentes techniques d'analyse telles que la diffraction des rayons X sous incidence rasante, la microscopie électronique à balayage et en transmission, la réflectométrie X ou encore la spectroscopie ESCA. Il a ainsi été possible, en ajustant les conditions de fabrication, de contrôler la texture du dépôt, les tailles de grains (50 à 300 Å), de même que la stoechiométrie.

Les performances électriques des couches de SnO_2 ont été évaluées sur un banc de mesure. Il s'agit essentiellement de la conductivité sous air et de la sensibilité sous différents gaz tests (éthanol, méthane, monoxyde de carbone).

Les corrélations ont pu être établies entre les conditions d'élaboration des couches, leurs propriétés structurales, et leurs performances électriques.

Enfin, au niveau de l'interprétation des résultats un modèle granulaire a été proposé afin d'expliquer les très grandes variations de conductivité et de sensibilité observées en fonction des conditions de fabrication des couches (épaisseur, température de dépôt, conditions de recuit).