



Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques

Jérôme Garnier

► To cite this version:

Jérôme Garnier. Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques. Sciences de l'ingénieur [physics]. Arts et Métiers ParisTech, 2009. Français. NNT : 2009ENAM0030 . pastel-00005629

HAL Id: pastel-00005629

<https://pastel.hal.science/pastel-00005629>

Submitted on 2 Apr 2010

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

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



Ecole doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur

de

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité “Energétique, génie des procédés”

*présentée et soutenue publiquement
par*

Jérôme Garnier

le 2 décembre 2009

**ELABORATION DE COUCHES MINCES D'OXYDES
TRANSPARENTS ET CONDUCTEURS PAR SPRAY CVD
ASSISTE PAR RADIATION INFRAROUGE POUR
APPLICATIONS PHOTOVOLTAÏQUES**

Directeur de thèse : Mme Anne BOUTEVILLE

Jury :

M. Bouchta SAHRAOUI , Professeur, POMA, Université d'Angers.....	Président du jury
M. Francis MAURY , Directeur de recherche, CIRIMAT – ENSIACET, Toulouse	Rapporteur
M. Pascal DOPPELT , Directeur de recherche, LIMHP, Université Paris XIII	Rapporteur
M. Jean-Jacques HANTZPERGUE , Professeur, LAMPA, Arts et Métiers ParisTech, Angers	Examineur
Mme Anne BOUTEVILLE , Professeur, LAMPA, Arts et Métiers ParisTech, Angers	Directeur thèse
M. Hervé GUILLON , Président, KEMSTREAM, Montpellier.....	Invité

Laboratoire d'Arts & Métiers ParisTech d'Angers
Arts et Métiers ParisTech, centre d'Angers

*Arts et Métiers ParisTech (Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers) est un Grand Etablissement
dépendant du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, composé de huit centres :
AIX-EN-PROVENCE ANGERS BORDEAUX CHÂLONS-EN-CHAMPAGNE CLUNY LILLE METZ PARIS*

Remerciements

Ce mémoire est le fruit de trois années de recherche effectuées au Laboratoire Arts & Métiers ParisTech d'Angers (LAMPA). Cette thèse a été financée par une bourse MNERT du ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche.

Je tiens tout d'abord à remercier tous les membres du laboratoire : en premier lieu, Mme Anne Bouteville pour le temps qu'elle a consacré à la direction de cette thèse, puis M. Hantzpergue, le directeur du laboratoire, pour les échanges avec lui qui m'ont permis une meilleure compréhension des phénomènes physiques que je pouvais rencontrer et enfin Marie-Geneviève Robert, technicienne au laboratoire, pour son aide dans l'utilisation des appareils de mesures. Je remercie également tous les autres membres du laboratoire qui ont pu, pendant ces trois années, m'aider directement ou indirectement : les techniciens, les autres doctorants, les ATER. Je tiens à remercier particulièrement David Chapron, ATER à l'ENSAM, avec qui j'ai, pendant ma première année de thèse, travaillé sur le réacteur expérimental et Sreekumar Rajappan, Postdoc, pour sa gentillesse et le plaisir d'avoir travaillé cinq mois avec lui sur le ZnO.

Je remercie également M. Goulet Antoine de m'avoir ouvert les portes de l'école polytechnique de Nantes pour mes premières mesures quatre pointes. Je remercie Mihaela Girtan et Hassina Derbal du POMA de l'université d'Angers pour m'avoir appris le processus de fabrication des cellules solaires à bases de P₃HT/PCBM. Je remercie aussi Nicolas Mercier pour m'avoir permis l'accès au diffractomètre, Magali Allain pour avoir pris sur son temps pour me former sur cet appareil et Nicolas Alevèque pour l'accès au spectromètre visible, tous les trois sont membres du CIMMA de l'Université d'Angers. Je suis très reconnaissant à Jean Christian Bernède et Linda Cattin de l'IMN de Nantes pour la réalisation de cellules à base de CuPc/C₆₀ et l'étude menée ensemble.

Toute ma gratitude va à M. Martyn Pemble, professeur à l'institut Tyndall en Irlande et à son équipe pour leur accueil et le travail réalisé conjointement.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres du jury : à M. Francis Maury et M. Pascal Doppelt qui me font l'honneur d'accepter la charge de rapporteurs de thèse, ainsi que M. Bouchta Sahraoui et M. Jean-Jacques Hantzpergue qui ont accepté d'être membres de ce jury.

Enfin, mes plus vifs remerciements vont à tous les membres de ma famille et ma belle-famille ainsi qu'à mes amis pour leur soutien durant ces trois années de travail. Finalement, je remercie mon amie Elise pour l'aide précieuse qu'elle a su m'apporter, notamment pour le temps passé à la relecture de ce mémoire.

Sommaire

Sommaire	1
Introduction	7
 CHAPITRE I. TCO & SPRAY PYROLISE : ETAT DE L'ART. 	
I.1. TCO	10
I.1.1. Enjeu économique	10
I.1.2. Propriétés des TCO	12
I.1.2.a. Généralités : qu'est-ce qu'un TCO.....	12
I.1.2.b. Les propriétés optiques.....	14
I.1.2.c. Les propriétés électriques.....	17
I.1.2.d. Corrélations des propriétés optiques et électriques.....	24
I.1.2.e. Propriétés générales.....	25
I.1.3. Applications des TCO	25
I.1.3.a. Capteurs à gaz.....	25
I.1.3.b. Revêtements – couches protectrices ou intelligentes.....	26
I.1.3.c. Systèmes optoélectroniques.....	28
I.1.3.d. Cellules solaires.....	28
I.2. Méthodes de dépôt des TCO	31
I.3. Technique de Spray CVD	33
I.3.1. Principe	33
I.3.2. Théorie de l'atomisation	36
I.3.3. Mode de chauffage	42
I.3.3.a. Chauffage classique.....	42
I.3.3.b. Chauffage infrarouge.....	44
I.3.4. Association spray pour les dépôts de TCO et lampes infrarouge..	46
I.4. Problématique de la thèse	48
Références du chapitre I	49

CHAPITRE II. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

II.1. Réacteur de Spray CVD expérimental.....	59
II.1.1. Conception du réacteur.....	59
II.1.2. Description générale.....	60
II.1.3. Optimisation des paramètres de l'injecteur ultrasonique.....	64
II.2. Bâti R&D.....	68
II.2.1. Réacteur.....	68
II.2.1.a. Description générale.....	68
II.2.1.b. Deuxième mode de chauffage : la plaque chauffante.....	72
II.2.2. Source pulsée de spray.....	74
II.2.2.a. Description générale.....	74
II.2.2.b. Choix de cette source.....	74
II.2.2.c. Fonctionnement et caractéristiques.....	75
II.3. Conclusion.....	78
Références du chapitre II.....	79

CHAPITRE III. METHODES DE CARACTERISATIONS DES COUCHES MINCES

III.1. Mesure Epaisseur.....	81
III.1.1. Profilomètre.....	81
III.1.1.a. Description.....	81
III.1.1.b. Mesure d'épaisseur.....	81
III.1.1.c. Mesure de la rugosité.....	83
III.1.2. Réflectométrie.....	83
III.2. Propriétés optiques.....	84
III.2.1. Transmission.....	84
III.2.2. Photoluminescence.....	85
III.3. Propriétés électriques.....	86
III.3.1. Effet Hall.....	86
III.3.2. Dispositif quatre pointes.....	87

III.4. Propriétés structurales et de surface.....	88
III.4.1. Diffraction X.....	88
III.4.2. Microscopie électronique à balayage.....	89
III.4.3. Microscopie à force atomique.....	89
III.4.4. Tension de surface.....	90
III.5. Conclusion.....	92
Références du chapitre III.....	93
 CHAPITRE IV. ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES D'OXYDE D'ETAIN PUR ET DOPE FLUOR – APPLICATIONS PHOTOVOLTAIQUES	
IV.1. Etude des couches minces d'oxyde d'étain non dopé.....	95
IV.1.1. Elaborations.....	95
IV.1.1.a. Choix du précurseur.....	95
IV.1.1.b. Choix du substrat.....	97
IV.1.1.c. Choix de l'étude et des paramètres.....	99
IV.1.2. Caractérisation.....	100
IV.1.2.a. Vitesse de croissance.....	100
IV.1.2.b. Structure et morphologie.....	102
IV.1.2.c. Propriétés électriques.....	105
IV.1.3. Conclusion.....	105
IV.2. Etude des couches minces de SnO₂ dopé fluor.....	106
IV.2.1. Protocole expérimental.....	106
IV.2.2. Caractérisation.....	107
IV.2.2.a. Vitesse de croissance & Rugosité	108
IV.2.2.b. Diffraction X.....	109
IV.2.2.c. Propriétés électriques.....	110
IV.2.2.d. Propriétés optiques.....	111
IV.2.2.e. Tension de surface.....	112
IV.2.2.f. Propriétés générales.....	113
IV.2.2.g. Conclusion.....	115

IV.2.3. Recuit des couches minces de SnO₂:F	116
IV.2.3.a. Choix des paramètres de recuit	116
IV.2.3.b. Effet sur la structure	119
IV.2.3.c. Effet sur les propriétés électriques	119
IV.2.3.d. Effet sur les propriétés optiques	120
IV.2.3.e. Effet sur la tension de surface	121
IV.2.3.f. Morphologie du meilleur échantillon	123
IV.2.4. Conclusion	124
IV.3. Applications : cellules solaires organiques	126
IV.3.1. Etude de l'influence de la tension de surface	126
IV.3.1.a. Présentation de la cellule et de l'étude	126
IV.3.1.b. Résultats	128
IV.3.2. Etude de couches tampons et de la rugosité	130
IV.3.2.a. Présentation de la cellule et de l'étude	130
IV.3.2.b. Résultats	132
IV.4. Conclusion	134
Références du chapitre IV	135

CHAPITRE V. ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES D'OXYDE DE ZINC PUR ET DOPE ALUMINIUM – INFLUENCE DU MODE DE CHAUFFAGE

V.1. Etude des couches minces de ZnO non dopé	141
V.1.1. Protocole expérimental	141
V.1.1.a. Choix du précurseur	141
V.1.1.b. Paramètres fixes de l'étude	143
V.1.2. Etude comparative de la température de dépôt	144
V.1.2.a. Présentation de l'étude	144
V.1.2.b. Comparaison des propriétés des films déposés	146
V.1.2.c. Conclusions	152
V.2. Etude des couches minces de ZnO dopé Al	153
V.2.1. Etude de la géométrie interne du réacteur	154
V.2.1.a. Présentation de l'étude et des différentes géométries	154
V.2.1.b. Propriétés des dépôts	156
V.2.1.c. Conclusion	159

V.2.2. Etude de la fréquence d'ouverture f_o	160
V.2.2.a. Présentation de l'étude.....	160
V.2.2.b. Propriétés des dépôts.....	160
V.2.2.c. Conclusion.....	164
V.2.3. Recuits des couches de ZnO:Al	165
V.2.3.a. Recuit sous air.....	165
V.2.3.b. Recuit sous azote.....	165
V.2.3.c. Recuit sous vide.....	166
V.2.3.d. Conclusions.....	168
V.3. Etude du mode de chauffage	169
V.3.1. Comparaison des différents modes de chauffages : les modes infrarouges et la plaque chauffante.	169
V.3.1.a. Caractéristiques des dépôts.....	169
V.3.1.b. Conclusion.....	172
V.3.2. Discussions et théorie	173
V.3.3. Evolution du temps de dépôt	178
V.4. Conclusions	181
Références du chapitre V	182
 Conclusion générale et perspectives	187
 Glossaire	191
 Liste des travaux	195

Introduction

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque ou encore en fenêtres électrochromiques. Ces matériaux, ont été déposés en couches minces à l'aide d'une technique de Spray CVD, méthode simple et économique. L'originalité de notre technique est l'utilisation de lampes infrarouges comme mode de chauffage. L'association du spray et du chauffage infrarouge est un point important de notre étude. En effet, l'objectif de cette thèse est de développer les outils nécessaires pour réaliser des couches minces de TCO à partir d'une technique de Spray CVD assistée par lampes infrarouges. Pour répondre à cette problématique, nous avons entrepris une démarche commençant par l'étude de ces dépôts dans un réacteur réalisé par nos soins puis confirmé ces résultats dans un réacteur industriel. La présentation de ces résultats est exposée selon cinq chapitres distincts :

Tout d'abord, le chapitre I nous présente un état de l'art des TCO et de la technique de spray CVD. Dans un premier temps, une explication détaillée des propriétés de ces oxydes est donnée avec une attention particulière portée sur les caractéristiques optiques et électriques. Puis dans un deuxième temps, la réaction de spray CVD est développée afin d'exposer les différentes étapes de ce processus.

Le chapitre II, quant à lui, est une présentation complète des deux réacteurs utilisés lors de cette étude. Le premier est un réacteur expérimental monté au sein du laboratoire. Il se compose d'un injecteur de spray ultrasonique et d'une zone de dépôt constituée d'un tube en quartz et d'un four de lampes infrarouges. Le deuxième réacteur est un réacteur de R&D basé sur le même principe que le premier, et possède l'avantage d'être totalement automatisé et déjà fonctionnel. Il est associé à une source innovante de spray pulsé.

Ensuite, un descriptif des différentes techniques de dépôts utilisées pour caractériser les propriétés des couches minces de TCO est développé dans le chapitre III. Toutes les caractérisations optiques, électriques, de structure ou de surface se trouvant dans cette étude ont été réalisées avec les appareils et les techniques décrites dans ce chapitre.

Puis, les résultats concernant les dépôts d'oxyde d'étain avec le réacteur expérimental sont présentés au chapitre IV. Il comporte quatre parties majeures qui sont : l'étude de l'oxyde d'étain non dopé, le dopage au fluor des couches, le recuit des films sous air et enfin, une application en tant qu'électrodes transparentes de cellules solaires organiques. Tout ce travail a permis de valider l'utilisation du bâti de Spray CVD assisté infrarouge pour déposer des couches minces de TCO.

Enfin, nous avons étudié les dépôts d'oxyde de zinc dans le réacteur R&D. Les résultats de cette étude sont présentés tout le long du chapitre V. Différentes études ont permis d'optimiser les paramètres de dépôts et également de comprendre l'influence des infrarouges sur les propriétés des couches minces déposées.

CHAPITRE I. TCO & SPRAY PYROLISE : ETAT DE L'ART.

Les oxydes transparents et conducteurs (Transparent Conductive Oxides : **TCO**) sont des matériaux prometteurs. Depuis la découverte au début du siècle de la double propriété de conductivité électrique et transparence dans le domaine du visible [1], la recherche s'est vraiment intensifiée à partir des années 80. L'avènement de nouvelles technologies avec la démocratisation des écrans plats ou des panneaux solaires a contribué à cette émergence.

Un des facteurs illustrant l'activité liée à une recherche spécifique est le nombre de publications éditées par année portant sur ces matériaux. La figure I.1 montre l'évolution des publications concernant l'oxyde de zinc, d'indium et d'étain depuis les années 70 jusqu'en 2008. Ces trois oxydes métalliques sont les plus étudiés car ils ont démontré les meilleures propriétés. Nous remarquons que l'oxyde de zinc est le plus étudié récemment. L'explication peut venir du fait que l'oxyde de zinc est aussi utilisé dans de nombreuses applications optoélectroniques telles que les diodes électroluminescentes (LED) émettant dans les UV. Les deux autres oxydes sont principalement étudiés comme électrodes transparentes. Néanmoins, de nombreux autres oxydes métalliques existent avec des propriétés plus ou moins similaires. De nombreux exemples seront donnés dans cet état de l'art.

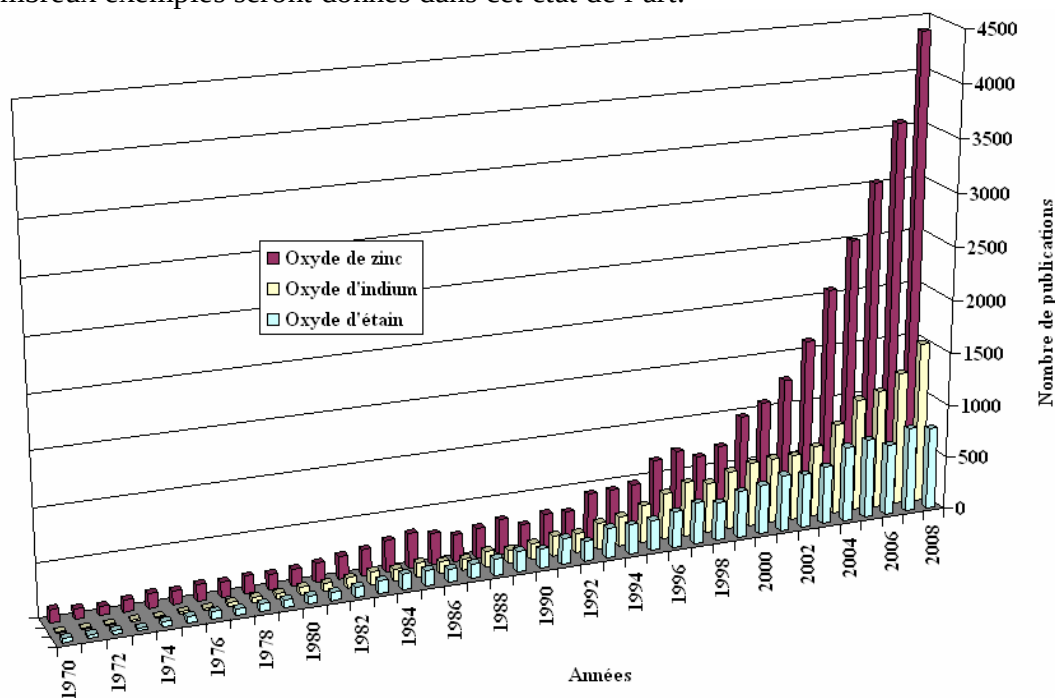


Figure I.1 : Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In₂O₃ et SnO₂ depuis 1970 à 2008 (Recherche effectuée sur la base de données Scopus [2]).

L'objectif de ce chapitre est d'exposer **les qualités de ces matériaux** au travers de leurs propriétés, leurs applications et de leurs techniques de dépôts. Un intérêt particulier a été porté dans cette thèse à la technique de Spray CVD puisque nous avons effectivement réalisé nos expériences avec deux réacteurs de ce type. Cette technique de dépôt a fait ses preuves depuis de nombreuses années. Des équipes françaises telles que celles dirigée par le Professeur Manificier ont démontré **l'efficacité de cette technique** pour déposer des couches minces de TCO [3 - 6].

I.1. TCO

I.1.1. Enjeu économique

Du point de vue industriel, l'oxyde d'indium dopé étain (**ITO**) est le matériau le plus utilisé. L'ITO avec ses défauts et ses insuffisances, continuera de dominer l'industrie des oxydes transparents et conducteurs dans un futur proche selon NanoMarkets [7], une firme d'analyses d'industrielles. Les revenus de la part de ces industries devraient passer de 3.2 milliards de dollars en 2009 à plus de 8.3 milliards de dollars en 2014. Le revenu des entreprises du photovoltaïques est également englobé dans ces chiffres.

L'utilisation de l'ITO peut être hésitante au vu de l'instabilité de son prix d'achat. En conséquence, un regain d'effort est entrepris pour obtenir un conducteur transparent compétitif pouvant égaliser ou surpasser les performances de l'ITO. Cependant les analystes de NanoMarkets ne prévoient pas l'arrivée d'un challenger dominant de l'ITO sur le marché avant 2015.

En effet, l'indium est un élément rare sur terre. Il se trouve en faible quantité dans les mines de zinc et de plomb. Il est moins répandu sur la croûte terrestre que le zinc ou l'étain. Les proportions naturelles de ces éléments dans l'écorce terrestre sont [8]:

- Indium : 250 µg/kg
- Etain : 2 300 µg/kg.
- Zinc : 70 000 µg/kg.

De part sa rareté, son prix d'achat n'était pas très élevé car la demande du marché était très faible. Le prix de l'indium était de 70\$/kg en 2001. Désormais, la grande demande de l'industrie des écrans plats a fait envoler son prix en quatre ans jusqu'à 1000\$/kg en 2005. Cette flambée a créé un regain d'intérêt pour trouver des remplaçants à l'ITO. Mais depuis cette hausse, son prix ne fait que diminuer au point d'atteindre une baisse récente de plus de 70 % par rapport à son ancien maximum de 1000\$. En effet, en novembre 2008, le kilogramme d'indium s'achetait à 540 \$ et atteint aujourd'hui en août 2009, le prix de 362 \$/kg.

Les fabricants de système à écran plat ne montrent aucun signe de changement dans l'utilisation de l'ITO. Sachant que ce secteur d'activité est le plus grand consommateur d'ITO, rien ne suggère le développement de solutions sans ce matériau. Seuls de nouveaux développements chez les fabricants sont recherchés pour diminuer le coût de l'utilisation de l'indium comme le recyclage de vieux écrans plats.

Néanmoins, quelques signes de changement apparaissent. NanoMarkets souligne que le développement de produits tels que les OLED (Organic LED) ou les cellules solaires photovoltaïques favorise la recherche d'une alternative sérieuse à l'utilisation de l'ITO. Ils prévoient même un marché de plus de 567 millions de dollars pour 2014.

A cela s'ajoute, les nanotechnologies qui, part le développement de nouveaux matériaux nanostructurés, vont pouvoir surpasser les performances de l'ITO non seulement de part sa conduction électrique et sa transparence mais également de part son coût. Un tel marché de 331 millions de dollars de ces nouveaux matériaux est prévu pour 2014.

L'une des utilisations des conducteurs transparents est l'électrode transparente des cellules solaires. Avec les enjeux environnementaux actuels, la recherche dans la conversion de l'énergie solaire en électricité s'intensifie. Le graphique de la figure I.2 montre l'évolution

du rendement pour différents types de cellules depuis plusieurs décennies. Grâce à des technologies telles que la triple jonction absorbant tout le spectre solaire, des rendements de plus de 35 % peuvent être atteints. Des chercheurs à l'institut Fraunhofer des systèmes à Energie solaire ont obtenu l'un des plus hauts records : un rendement de 41.1 %. Leur système associe un concentrateur solaire d'un facteur de 454 qui concentre la lumière sur une cellule multi-jonction de 5 mm² de surface. Les couches actives sont composées de la superposition de GaInP/GaInAs sur substrat de germanium. Depuis quelques décennies, l'industrie solaire est très active. Par exemple en 2006, l'industrie photovoltaïque en Allemagne a réalisé un chiffre d'affaires de l'ordre de 4 milliards d'euros et emploie près de 40 000 personnes.

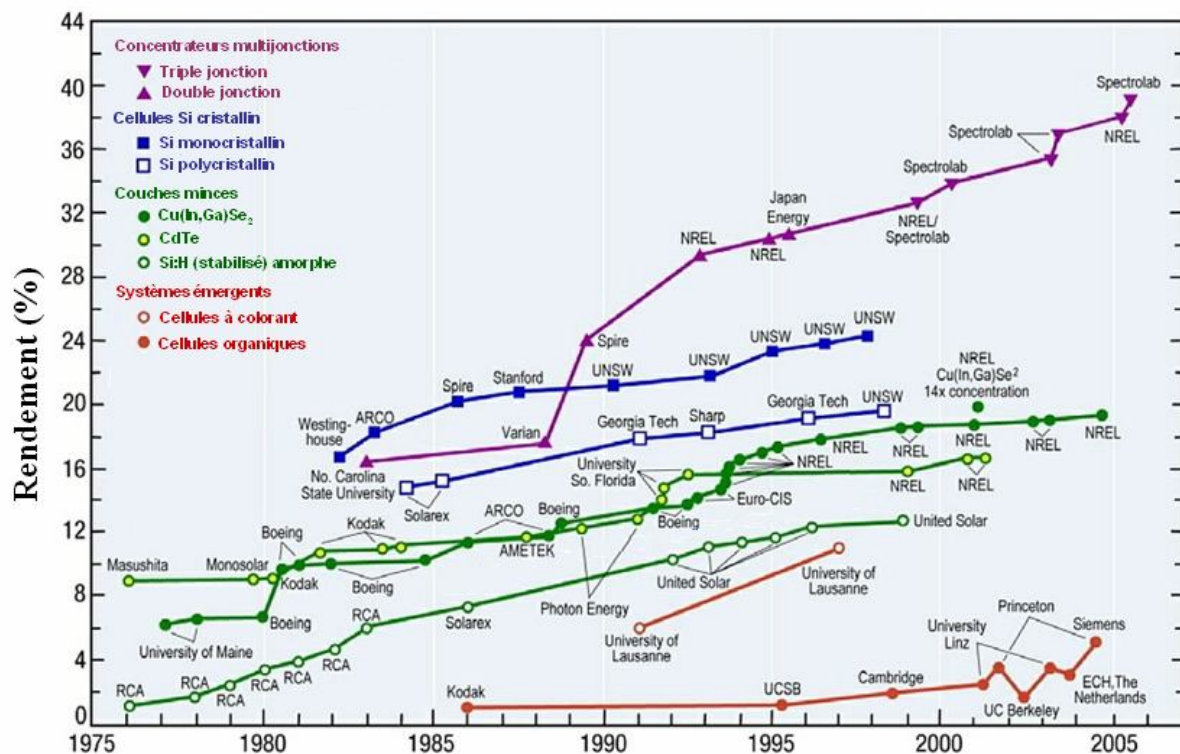


Figure I.2 : Evolution du rendement de différentes cellules solaires au cours des dernières années (Source : NREL [9])

Pour des cellules solaires compétitives, trois paramètres sont importants du point de vue de l'industriel, des phénomènes physiques et du consommateur :

- *Le coût de fabrication*
- *Le rendement*
- *La longévité*

Selon ces trois paramètres, les modules à base de silicium sont, de nos jours, les plus rentables et les plus commercialisés. En effet, avec un rendement de 15 % à 18 % et un coût abordable pour le grand public, ils possèdent une longévité de 15 à 20 ans.

De nombreuses recherches se tournent vers la courbe en rond plein orange, en bas à droite de la figure I.2 : **les cellules solaires organiques**. L'utilisation de molécules ou polymères comme couches actives pouvant être déposées par spin-coating ou jet d'encre en font la technologie **la moins coûteuse**. Cependant, des efforts doivent être fournis en ce qui

concerne le rendement qui est de 5 % pour les meilleures cellules avec une longévité faible due à l'oxydation des couches par l'oxygène de l'air.

L'amélioration de conducteurs transparents est une des nombreuses voies pour améliorer les cellules solaires organiques. Cette contribution permettra éventuellement l'accès à une énergie propre pour un coût compétitif.

I.1.2. Les propriétés des TCO

Historiquement, la première coexistence d'une conductivité électrique et d'une transparence optique dans le visible a été observée en 1957 sur des couches minces d'oxydes de cadmium CdO [1]. Cependant, les avancées dans le domaine des oxydes transparents et conducteurs ont seulement émergé dans les années 40. En 1956, Thelen *et al.* [10] démontrent cette bivalence de l'oxyde d'indium. Après des années de recherche, le dopage à l'étain de cet oxyde a permis les propriétés connues de l'ITO d'aujourd'hui.

I.1.2.a. Généralités : qu'est-ce qu'un TCO

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : métal, isolant et semi-conducteur. Dans le métal, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant la libre circulation des électrons. Le semi-conducteur, quant à lui, a une bande interdite qui sépare BV et BC communément appelée gap et notée E_g . Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans BC. Pour un gap supérieur, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide. Leur gap est supérieur à 4 eV.

Un matériau, avec une transparence dans le visible et des propriétés de conduction, a des propriétés antinomiques d'un point de vue physique. En fait, les matériaux **conducteurs** tels que les **métaux réfléchissent** une grande partie du spectre électromagnétique dont la partie du visible grâce à leurs électrons libres. Les verres sont des matériaux communs **transparents** dans le visible. Un **verre** est un matériau **amorphe**, *i.e.* sa structure n'est pas cristallisée. Ce matériau a une valeur de gap très élevée et ne peut conduire un courant électrique. Il est alors dit **isolant**. A première vue, l'association des deux propriétés est incompatible.

Cependant, les semi-conducteurs possédant un large gap (au minimum supérieur à 3.1 eV correspondant à une longueur d'onde de 400 nm) sont théoriquement transparents dans le domaine du visible. Le dépôt en couche mince de ce type de matériau assure une faible absorption. Grâce au dopage du matériau, soit un apport d'impuretés qui augmente le nombre d'électrons libres, la conduction est accrue pour en faire un « mauvais métal ».

Les oxydes métalliques sont en général des semi-conducteurs à grand gap. Ils peuvent être symbolisés par MO avec M un atome de métal et O un atome d'oxygène. La méthode CLOA (méthode de Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques) permet de donner une vision simple de la structure de bandes d'un tel matériau. La combinaison des orbitales 2p de O et nd de M (n étant le nombre quantique principal, $n > 2$ pour avoir des couches d dans notre exemple) forment les liaisons π_p liantes et π_p^* antiliantes. L'orbitale 2p de O est prédominante et contribue principalement à π_p formant le haut de la bande de valence (BC). De même la combinaison des orbitales s, l'orbitale 2s pour l'oxygène et ns pour M, forment

les orbitales σ_s liantes et σ_s^* antiliantes. L'orbitale ns de M sera prédominante et contribuera principalement à la formation de σ_s^* créant le bas de la bande de conduction (BC). Un exemple de cette application est donné dans la figure I.3 pour la formation de ZnO où l'écart entre σ_s^* et π_p forme le gap E_g .

Pour résumer, une vision simple consiste à voir la bande de valence essentiellement composée des orbitales 2p de O et la bande de conduction essentiellement composée de l'orbitale ns de M. La propagation des électrons est donc faite le long des orbitales ns de M. Cette notion a été utilisée pour illustrer la possibilité de grande mobilité dans ces mêmes matériaux mais sous forme amorphe. H. Hosono a démontré la possibilité d'une grande mobilité dans les TCO amorphes [11]. Le semi-conducteur transparent 2.CdO.GeO₂ sous forme amorphe présente une grande mobilité d'environ $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, comparé à un matériau amorphe plus commun a-Si:H ayant une mobilité de $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Grâce à cette découverte le dépôt de TCO à basse température sans cristallisation est possible. L'équipe de Martins et Fortunado a ainsi déposé des TCO amorphes sur substrat de papier et créé des transistors à base de matériaux transparents et conducteurs [12].

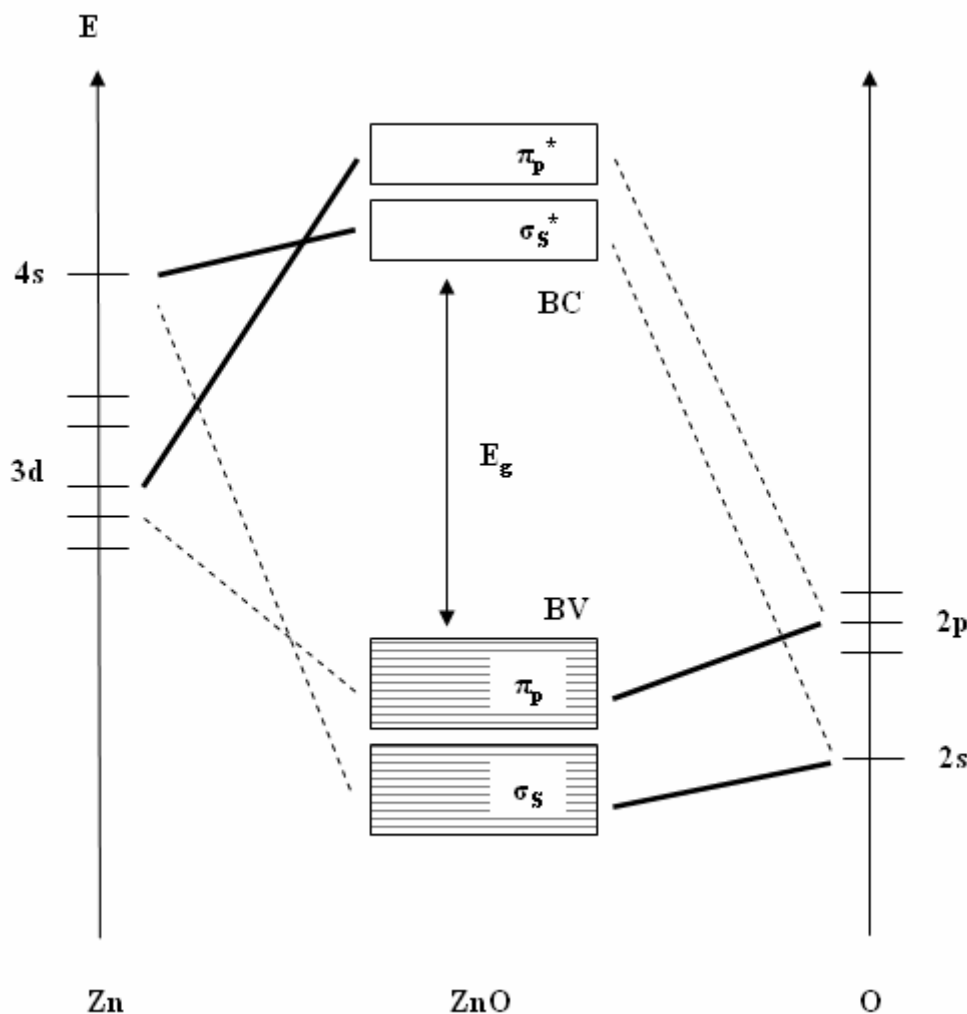


Figure I.3 : Diagramme simplifié de la structure de bandes du ZnO.

Selon le niveau des orbitales et les différentes interactions possibles, certains oxydes métalliques ne sont pas des semi-conducteurs à grand gap. Par exemple, pour les oxydes composés des éléments de la colonne IV, l'oxyde de silicium SiO₂ est isolant comme l'oxyde

de germanium GeO_2 , l'oxyde d'étain SnO_2 est un semi-conducteur et l'oxyde de plomb PbO_2 a un comportement métallique.

Il existe un grand nombre d'oxydes métalliques possédant tous leurs propres propriétés. Ainsi, l'oxyde de vanadium possède une transition métal – semi-conducteur dépendant de la température. A une température de 68°C , le matériau change de structure et son comportement passe de semi-conducteur à métallique [13]. L'oxyde de titane, quant à lui, a une surface photocatalytique réagissant aux UV [14]. Une application possible est la création d'une surface propre qui tue toutes bactéries à son contact sous illumination UV. De nombreuses recherches actuelles tentent, grâce à des dopants tels que le bore ou le vanadium, de ramener son activité photocatalytique dans le domaine du visible [15, 16].

De nombreux autres matériaux sont étudiés tels que des oxydes binaires Cd_2SnO_4 , Zn_2SnO_4 , MgIn_2O_4 , GaInO_3 , ternaires [17] ou présentant des structures particulières telles que la structure delafossite [18].

Afin d'illustrer les différents phénomènes mis en jeu au sein de tous ces matériaux, **les notations de Kröger et Vink** ont été utilisées dans ce manuscrit. Ces conventions décrivent les charges électriques et les positions de défauts présentes dans le réseau d'un cristal. La notation d'un élément M avec une charge C dans un site S se note : M_S^C . Le M représente l'élément mis en jeu mais peut être aussi une vacance notée V, un électron ou un trou. Le C représente la charge avec M' pour une charge négative, $M^\bullet$ pour une charge positive et $M^\times$ pour une charge neutre. Le S représente l'emplacement de l'élément, par exemple i, pour une position interstitielle. Les défauts intrinsèques et extrinsèques peuvent être écrits grâce à cette notation comme la capture d'un électron libre par une lacune de zinc :



Avant de décrire en détail les propriétés optiques et électriques des TCO, des solutions alternatives à l'utilisation de ces matériaux sont possibles. Des films de métaux extrêmement fins inférieurs à 10 nm, peuvent jouer le rôle de matériaux transparents et conducteurs. En effet, des couches d'or, d'argent ou de cuivre peuvent être utilisées à cet effet. De même, des fines couches de chrome et de nickel égalisent les performances de l'ITO comme le montrent Ghosh *et al.* dans leurs travaux [19]. Dans le cas de cellules solaires organiques, des recherches sont également poursuivies pour trouver un remplaçant organique, conducteur et transparent [20].

I.1.2.b. Les propriétés optiques

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des TCO. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré. Un exemple de spectre de transmission d'un TCO, ici une couche de $\text{SnO}_2:\text{F}$, est représenté à la figure I.4 par une courbe noire. Ces courbes sont tirées des travaux d'Elangovan *et al.* [21]. Le spectre d'absorption a été déduit des spectres de transmission et de réflexion se trouvant dans les travaux d'Elangovan. Cependant, les phénomènes tels que la diffusion de la lumière si l'échantillon est rugueux (au-delà de 20 nm) ou des défauts présents dans le matériau déposé comme des niveaux d'impuretés dans le gap, ne sont pas pris en

compte ici. Ce phénomène réduirait énormément la partie d'absorption du spectre dans le domaine du visible. Il y aurait néanmoins peu de changement pour le pic situé à λ_p , qui est due à l'absorption des électrons libres.

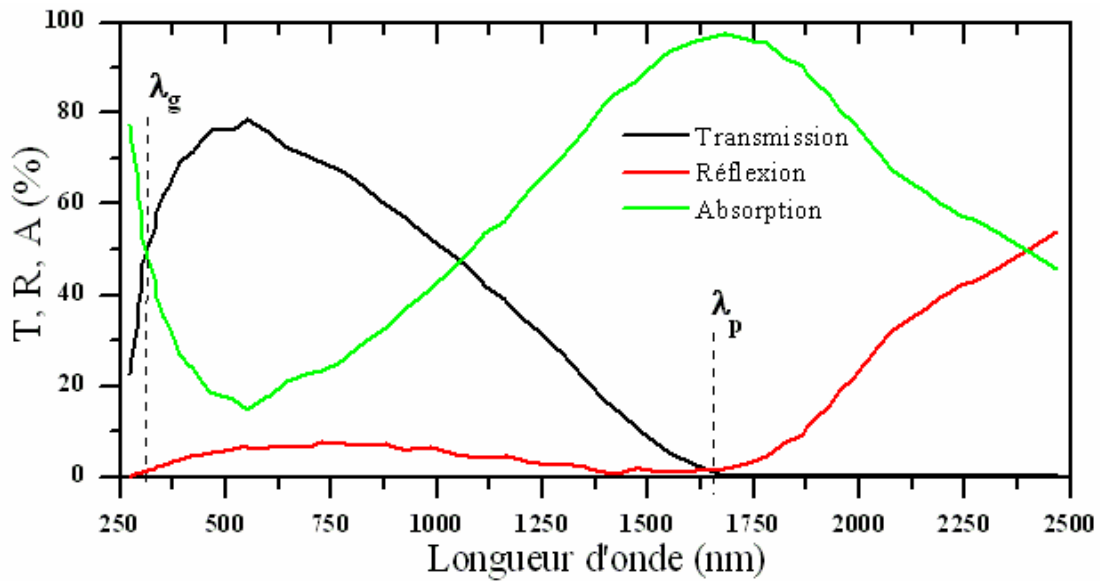


Figure I.4 : Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de $\text{SnO}_2\text{:F}$ de $1.14 \mu\text{m}$ d'épaisseur [21]

La fenêtre optique est centrée entre deux longueurs d'onde caractéristiques où la lumière n'est plus transmise avec pour chaque zone un phénomène différent. A faible longueur d'onde dans le domaine de l'UV proche ($\lambda < \lambda_g$), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permettront d'aller dans la bande de conduction. A haute longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge proche ($\lambda > \lambda_p$), la lumière incidente est réfléchiée par le matériau. λ_p est appelée longueur d'onde de plasma. Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [22].

Dans le modèle des électrons libres, les électrons peuvent être vus comme un plasma où la mise en mouvement est réalisée par la composante électrique du champ électromagnétique incident. Le plasma oscille à une fréquence naturelle de résonance ω_p , correspondant à la longueur d'onde λ_p selon la relation suivante :

$$\lambda_p = \frac{2\pi \cdot c}{\omega_p} \quad (\text{I.2})$$

où : c : célérité de la lumière

A cette longueur d'onde caractéristique, la couche mince absorbe une partie du rayonnement incident. Ce pic d'absorption dû à la présence d'électrons libres dans le matériau dépend de leur concentration et de leur mobilité [23].

L'interaction des électrons libres avec le champ électromagnétique influe sur la permittivité relative ϵ du matériau qui est exprimée comme un nombre complexe :

$$\varepsilon = (n - ik)^2 \quad (I.3)$$

Les parties réelle et imaginaire sont respectivement l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k . Ces paramètres déterminent la réflexion et l'absorption du matériau. Près de la fréquence de plasma, les propriétés changent radicalement. Dans la partie infrarouge au-dessus de la valeur critique ($\omega < \omega_p$ ou $\lambda > \lambda_p$), la partie imaginaire est grande et la partie réelle devient négative, donnant lieu à un coefficient de réflexion très élevé, proche de 1 pour $\omega \ll \omega_p$. Pour $\omega > \omega_p$ ou $\lambda < \lambda_p$, la partie imaginaire tend vers zéro et l'absorption est petite. L'indice de réflexion est positif et presque constant. Il est défini selon la formule suivante :

$$n = \varepsilon_\infty^{1/2} \sqrt{1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2} \approx \sqrt{\varepsilon_\infty} \quad (I.4)$$

où : ε_∞ : la permittivité à haute fréquence.

Les TCO ont un comportement similaire aux diélectriques dans cette région et sont transparents pour $\omega > \omega_p$. Dans cette fenêtre optique, le film est très peu absorbant ($k^2 \ll n^2$) et la transmission peut s'exprimer :

$$T = (1 - R)\exp(-\alpha.e) \quad (I.5)$$

où : T : le coefficient de transmission
 R : le coefficient de réflexion
 e : l'épaisseur du film considéré
 α : le coefficient d'absorption dépendant de la longueur d'onde λ .

Ce dernier est défini suivant la relation :

$$\alpha = \frac{4\pi.k}{\lambda} \quad (I.6)$$

Près de λ_g , la réflexion est nulle et le coefficient d'absorption fonction de la longueur d'onde dépend de la transition bande à bande. Après les considérations quantiques des transitions permises, le coefficient d'absorption α s'exprime selon la relation :

$$\alpha \propto (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad (I.7)$$

où : $\hbar$: constante réduite de Planck

La méthode de déduction du gap E_g découlant de la formule (I.7) est décrite à la section III.2.1 du chapitre III.

I.1.2.c. Les propriétés électriques

Conductivité

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCO. La conductivité σ s'exprimant en S.cm^{-1} ou $\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ est le produit de la densité de porteurs de charges n_V en cm^{-3} , de la mobilité μ de ces charges en $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et de la charge électrique élémentaire de l'électron q (formule I.8). La résistivité ρ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en $\Omega.\text{cm}$.

$$\sigma = q.n_V.\mu = \frac{1}{\rho} \quad (\text{I.8})$$

Une propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance surfacique R_s définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche suivant la relation :

$$R_s = \frac{\rho}{e} \quad (\text{I.9})$$

Les propriétés intrinsèques de certains TCO en font des conducteurs de type n. L'oxyde d'étain et l'oxyde d'indium déposés en couche mince présentent une structure sub-stoechiométrique. Des vacances d'oxygène notées V_O apparaissent pendant la croissance de la couche. L'oxyde d'étain intrinsèque se note parfois SnO_{2-x} pour symboliser cet effet. Les vacances d'oxygène créent des niveaux situés juste sous la bande de conduction. L'ionisation de ces niveaux libère des électrons dans la bande de conduction et augmente alors la conduction. Pour l'oxyde d'étain, la première ionisation a une énergie de 30 meV sous BC et de 140 meV pour la double ionisation de la valence [27, 28]. Ce phénomène se produit même à température ambiante et donne des couches non dopées avec des résistivités assez faibles : $\rho_{\text{SnO}_2} \approx 10^{-2} \Omega.\text{cm}$ [24] et $\rho_{\text{In}_2\text{O}_3} = 2 \times 10^{-2} \Omega.\text{cm}$ [25]. De plus, des études menées par l'équipe d'A. Zunger [26] ont permis de mettre en évidence la participation d'atomes d'étain interstitiels Sn_i à la conduction de SnO_2 . Pour l'oxyde de zinc, la conduction intrinsèque est engendrée par le zinc interstitiel Zn_i . Son niveau est plus proche de BC que le niveau de V_O [29].

Dopage n

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux, le nombre de porteurs de charges est augmenté par le dopage. Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être de substitution, de vacances ou d'implantations interstitielles. Dépendant de la valence des dopants ou des sites d'implantations, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n ou p.

Le dopage par substitution peut se faire sur le cation (le métal) ou l'anion (l'oxygène). Des paramètres tels que la solubilité solide du dopant dans le réseau du matériau hôte ou la taille du dopant, influenceront également la possibilité d'un dopage. Il existe de nombreux dopages par substitution du cation. L'oxyde d'indium peut être dopé par du molybdène [30] pour améliorer ses caractéristiques ou bien par des éléments comme le titane [31]. Cependant,

énormément de travaux se tournent vers la recherche et la compréhension du dopage qui a donné les meilleurs résultats. Notons ainsi le dopage à l'étain donnant l'oxyde d'indium dopé étain : ITO [32]. La littérature relate peu de travaux concernant des études de dopage autre qu'avec l'étain. Le dopage de l'oxyde de zinc ZnO est possible avec de nombreux éléments tels que Al [33], Ga [34], In [35], etc. Il en est de même pour le SnO₂ avec des éléments tels que Sb [36], Nb, Ta [37], ou des métaux de transitions Cu, Fe, Co et Ni [38], etc.

La liste des éléments n'est pas exhaustive et ils existent de nombreux travaux sur beaucoup de sortes de dopage. Des exemples d'étude sur le co-dopage se trouvent dans la littérature comme par exemple le co-dopage Al-Ti du ZnO [39].

Les dopages par substitution de l'anion oxygène sont plus rares. Or, le dopage au fluor est l'un des meilleurs dopants pour SnO₂ [40]. Pour ZnO, des recherches sont menées sur des dopages au fluor mais aussi au bore [41] ou encore au lithium [42].

Tous les dopages évoqués ci-dessus renforcent le type n des TCO semi-conducteurs. En effet, un niveau de dopant est créé sous BC et l'augmentation de dopage développe une bande d'énergie chevauchant la bande de conduction. Ainsi, un grand nombre d'électrons participent à la conduction, d'où l'augmentation de la conduction par dopage.

Dopage p

Le dopage de type p reste, quant à lui, encore controversé. Comme vu précédemment, les TCO tels que le SnO₂ ou le ZnO sont intrinsèquement de type n. Un calcul théorique réalisé par Zhang *et al.* confirme cette tendance [43]. Néanmoins, depuis quelques années, de plus en plus de travaux expérimentaux portent sur les couches minces de TCO de type p grâce à différents dopages : ZnO:N [44], ZnO:Al-N [45], SnO₂:Sb [46] etc. L'avènement de TCO de type p ouvrira la porte à une électronique transparente. Une des voies possibles sera peut être celle des TCO à structure delafossite [47] comme CuAlO₂, une découverte de l'équipe d'Hosono [48].

Mobilité

Concernant les propriétés électriques, une autre possibilité d'augmenter la conductivité est d'accroître la mobilité. Cependant, la mobilité est dépendante intrinsèquement des mécanismes de diffusion et par conséquent, ne peut être contrôlée directement. En général, ces mécanismes limitent la mobilité quand la concentration des porteurs augmente. La mobilité est donc un facteur important comme paramètre influençant la conductivité.

Pour qu'un matériau soit conducteur, il a besoin d'une certaine densité de porteurs appelée concentration critique, notée n_c . En dessous de n_c , le matériau est considéré comme isolant et au-dessus comme conducteur. Le critère pour définir n_c , est appelé critère de Mott [49] défini selon la relation suivante :

$$n_c^{1/3} \cdot a_0^* \approx 0.25 \quad (\text{I.10})$$

où : a_0^* : rayon de Bohr effectif du matériau.

Ce rayon s'exprime selon la relation suivante :

$$a_0^* = \frac{h^2 \epsilon_0 \epsilon_r}{\pi \cdot q^2 m^*} \quad (\text{I.11})$$

où : h : la constante de Planck
 ϵ_0 : la permittivité du vide
 ϵ_r : la permittivité relative du matériau
 q : la charge électrique élémentaire de l'électron
 m^* : la charge effective de l'électron dans le matériau

Le calcul pour l'ITO donne $n_c = 6.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ avec $\epsilon_r = 8.9$ [50] et $m^* = 0.35 m_0$ [51] (m_0 : la masse de l'électron au repos) et a_0^* valant 1.35 nm. En général, les TCO dopés ont une concentration de porteurs entre 10^{19} et 10^{20} cm^{-3} . **Au dessus de la valeur critique du critère de Mott**, les électrons peuvent être considérés **comme des électrons libres**. Les états donneurs de dopants sont confondus avec la bande de conduction et le semi-conducteur est dit dégénéré. Dans ce cas, l'énergie de Fermi déterminant l'état le plus haut occupé, peut être déterminé selon la relation :

$$E_F = \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi \cdot n_v)^{2/3} \quad (\text{I.12})$$

où : $\hbar$: la constante réduite de Planck
 k : le vecteur d'onde de l'électron

L'état occupé le plus haut en énergie dépend de la concentration de porteurs n_v . La structure de bande des TCO peut être approximée par une structure de bande parabolique comme le montre la figure I.5. Quand le maximum de BV et le minimum de BC sont localisés à la même valeur de k ici $\vec{k} = 0$, le semi-conducteur est qualifié de semi-conducteur à gap direct. Pour des valeurs différentes, le semi-conducteur est à gap indirect.

Comme mentionné précédemment, la mobilité est essentielle pour une bonne conductivité des TCO. La mobilité peut également être définie selon la formule :

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* \cdot V_F} \quad (\text{I.13})$$

où : τ : le temps de relaxation entre deux collisions
 l : le libre parcours moyen
 V_F : la vitesse de l'électron

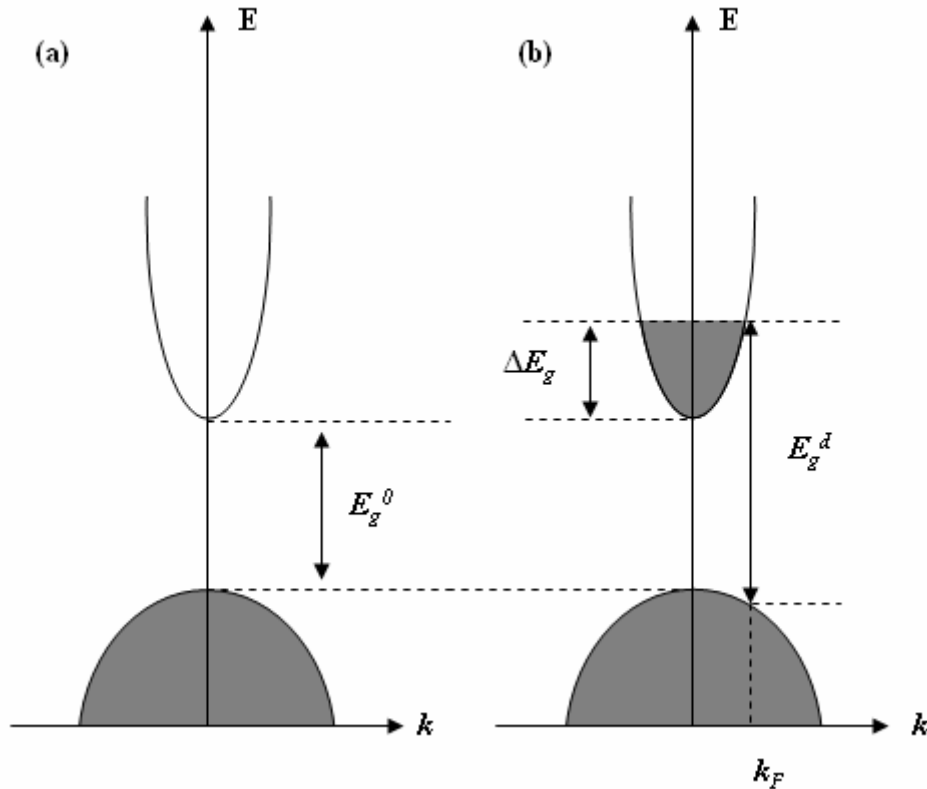


Figure I.5 : Illustration des structures de bandes paraboliques (a) TCO non dopé et (b) TCO dopé. Les parties grisées représentent les états occupés.

où : E_g^0 : la valeur du gap du matériau intrinsèque
 E_g^d : la valeur du gap après dopage soit la valeur extrinsèque.

Le temps de relaxation dépend du libre parcours moyen des charges entre deux collisions et de la vitesse de celles-ci. Ces paramètres sont affectés par différents mécanismes de diffusion : diffusion des impuretés ionisées, diffusion des impuretés neutres, diffusion électron – électron, diffusion électron – impuretés et diffusion aux joints de grains [52]. Par conséquent la mobilité totale μ_{tot} s'écrit :

$$\frac{1}{\mu_{tot}} = \sum_i \frac{1}{\mu_i} \quad (I.14)$$

Dans les TCO cristallisés, tous les mécanismes ont une faible influence, excepté la diffusion d'impuretés ionisées [50]. Dans certains cas, notamment pour les TCO dopés, les diffusions aux joints de grains et les impuretés neutres peuvent être prises en considération. La figure I.6 illustre les mécanismes de diffusion des électrons libres dans le TCO.

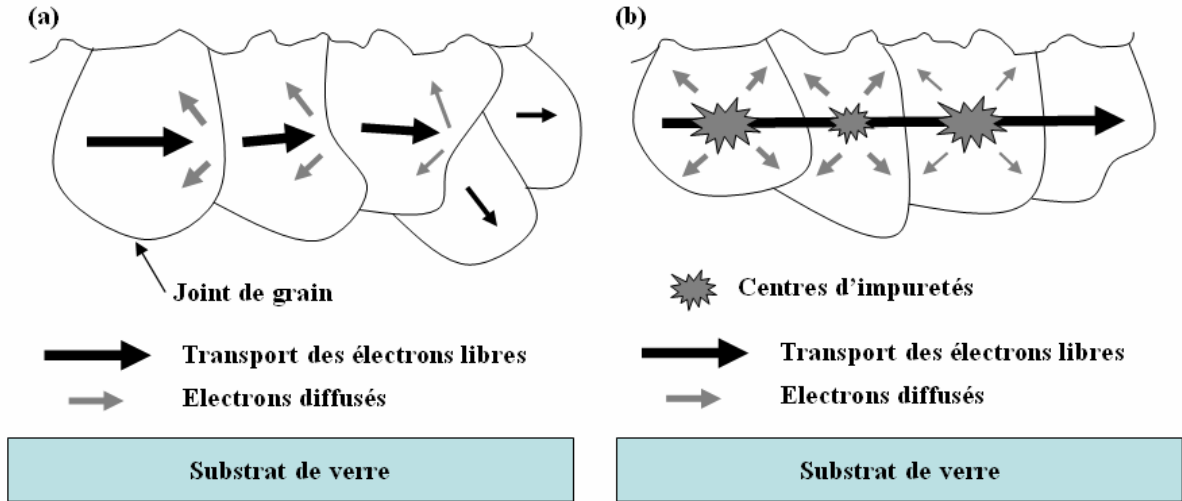


Figure I.6 : Illustration des mécanismes de diffusion des électrons libres : (a) mécanisme de diffusion aux joints de grains et (b) mécanisme de diffusion des impuretés.

Diffusion des impuretés ionisées

L'interaction coulombienne entre les impuretés ionisées (pouvant être des donneurs d'électrons) et les électrons libres fournit une source de diffusion intrinsèque dans les semi-conducteurs dopés et contribue à limiter la baisse de la résistivité. La résistivité réalisable (la plus basse), due à la diffusion des impuretés ionisées, a été calculé par Brooks [53] et Dingle [54] en 1955 en utilisant l'approximation de l'écrantage de bande de Thomas-Fermi. La théorie suppose que les impuretés ionisées forment un fond de charges immobiles. Le temps de relaxation d'un électron de vecteur k est déduit de ces hypothèses :

$$\frac{1}{\tau(k)} = \frac{N_i \cdot Z^2 q^4 m^*}{8\pi(\epsilon_0 \epsilon_r)^2 \hbar^3 k^3} f(k) \quad (I.15)$$

où : N_i : le nombre de centres de diffusion
 Z : la charge d'une impureté
 $f(k)$: fonction écran dépendant du vecteur d'onde écranté de Thomas-Fermi

Pour un système dégénéré, il est juste nécessaire de considérer la diffusion des électrons à la surface de Fermi tel que $k = k_F$. La limite haute de la mobilité due aux impuretés ionisées μ_{ii} est dans ce cas :

$$\mu_{ii} = \frac{24\pi(\epsilon_0 \epsilon_r)^2 \hbar^3 n_V}{N_i \cdot Z^2 q^3 m^{*2}} \frac{1}{f(k_F)} \quad (I.16)$$

Ce modèle a été depuis amélioré en considérant les seconds termes de l'approximation de départ [55], en prenant en compte la forme non parabolique des bandes [56], etc.

Diffusion aux joints de grains

Le joint de grains est une structure complexe constituée de quelques couches d'atomes en désordre. Ces liaisons, incomplètes entre les atomes, induisent un grand nombre de défauts qui sont des pièges pour les charges libres. Ces pièges deviennent électriquement chargés après la capture d'électrons libres et créent une barrière d'énergie potentielle. Cette barrière réduit la mobilité des charges libres bougeant d'une cristallite à un autre. Seto [57] pose les bases d'un modèle tel que la taille d de la barrière est considérablement plus petite que la taille des grains D . Toutes charges comprises dans cette région sont piégées et forment une zone de déplétion. Ainsi, les joints de grains peuvent être perçus comme une barrière de potentiel d'une hauteur E_b du point de vue des électrons. La mobilité μ_{jg} dépendant de la température est décrite par la relation :

$$\mu_{jg} = \frac{zD}{\sqrt{2\pi \cdot m^* k_b T}} \exp\left(-\frac{E_b}{k_b \cdot T}\right) \quad (I.17)$$

où : z : la charge du piège
 k_b : la constante de Boltzmann
 T : la température.

La barrière d'énergie E_b s'exprime selon :

$$E_b = \frac{z^2 Q_p^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r N_d} \text{ avec } N_d = n + \frac{Q_p}{d} \quad (I.18)$$

où : N_d : le nombre total de donneurs ionisés
 Q_p : le nombre de pièges par centimètre cube.

Les paramètres d et Q_p sont les deux paramètres libres de ce modèle à fixer avec les mesures. Bandyopadhyay ont déduit de leurs mesures sur du ZnO dopé Al une énergie de barrière d'environ 0.06 eV [58].

La diffusion aux joints de grains a un effet sur la mobilité si et seulement si la taille des grains est du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen des charges libres l . Le libre parcours est déduit selon la formule suivante :

$$l = \frac{\hbar}{q} (3\pi m_v)^{1/3} \cdot \mu \quad (I.19)$$

Diffusion des impuretés neutres

La limite de la solubilité solide des dopants peut être grande dans les oxydes semi-conducteurs. A forte concentration de dopage, une partie de la quantité des dopants peut rester inactive et former des impuretés neutres. Dans ce cas, la diffusion des impuretés neutres est à prendre en considération. L'expression de la mobilité μ_{in} est donnée par :

$$\mu_{in} = \frac{m^* q^3}{20 \varepsilon_0 \varepsilon_r n_n \hbar^3} \quad (I.20)$$

où : n_n : la concentration des impuretés neutres.

Contrairement à μ_{ii} et μ_{jg} , μ_{in} ne dépend pas directement de la concentration des porteurs libres. Il faut donc estimer la concentration des impuretés neutres.

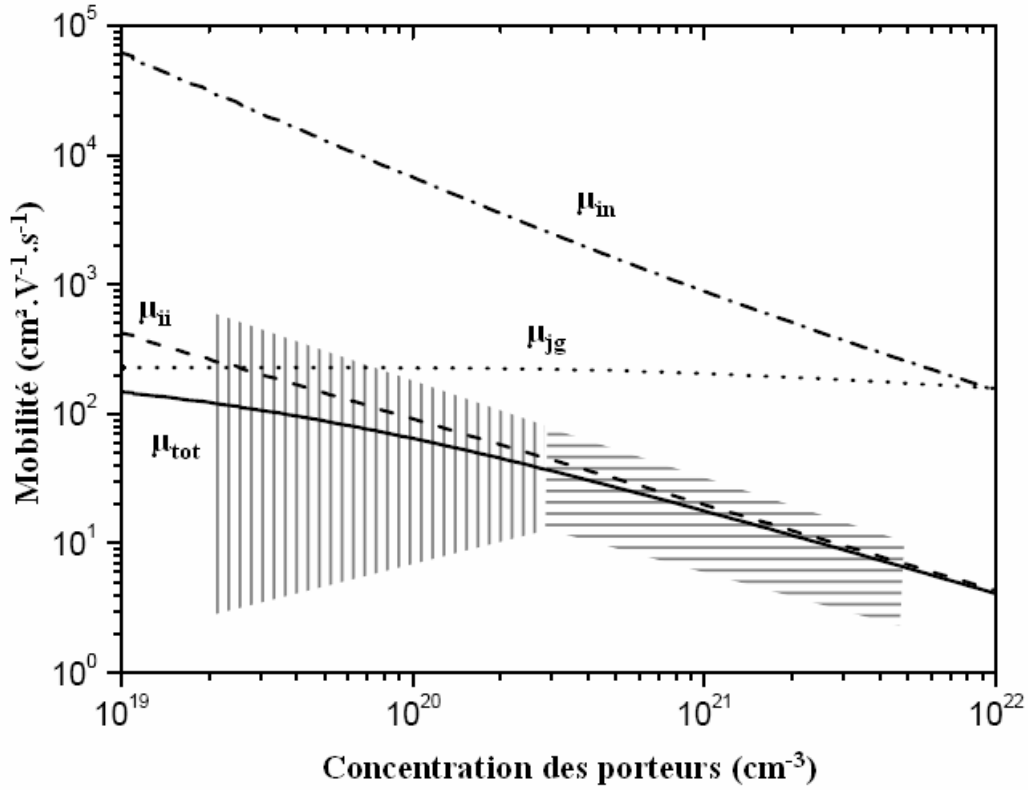


Figure I.7 : Evolution des différentes mobilités en fonction de la concentration des porteurs.

La figure I.7 représente les différentes évolutions des mobilités présentées ci-dessus. Pour tracer ces évolutions, l'ITO a été pris comme référence. Toutes les valeurs utiles pour ce calcul ont été trouvées dans la publication de Minami [17]. Une taille de grains de $D = 50$ nm a été choisie ainsi qu'une hauteur de barrière E_b de 0.01 eV. μ_{ii} a été calculée en considérant la double ionisation des vacances d'oxygène V_O telle que $N_i Z^2 = 2n$. Le nombre d'impuretés neutres a été pris à 50 % du nombre de donneurs. Les zones hachurées correspondent aux valeurs de la littérature des TCO. La zone $\equiv$ représente la zone où les effets de diffusion des impuretés ionisées sont prédominants. La zone $|||||$ correspond à la zone où les effets de diffusion aux joints de grains peuvent jouer un rôle selon leur taille.

I.1.2.d. Corrélations des propriétés optiques et électriques

Les paramètres optiques des TCO sont affectés par les propriétés électriques du matériau. En effet, la fréquence de plasma présentée ci-dessus n'a pas une valeur fixe mais peut varier en fonction de la concentration des porteurs. Elle est définie suivant la relation :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_V \cdot q^2}{\epsilon_0 \epsilon_r m^*}} \quad (I.21)$$

A cette fréquence, les valeurs du coefficient de transmission et de réflexion sont égales. Ainsi, la réflexion infrarouge peut être ajustée selon la demande de l'application.

Pour un TCO typique tel que l'oxyde d'étain, la fréquence de plasma a été calculée avec une concentration de porteurs moyenne de $n_V = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. La masse effective de l'électron m^* vaut $m^* = 0.3m_0$ avec m_0 la masse de l'électron au repos où ϵ_r la permittivité relative de SnO_2 vaut $\epsilon_r = 9.6$ d'après Batzill [59]. Le calcul donne une longueur d'onde de plasma correspondante du SnO_2 de $\lambda_p = 5.67 \mu\text{m}$.

De même l'indice de réfraction est lié aux propriétés électriques et plus précisément à la concentration de porteurs. En combinant la relation de la fréquence de plasma (I.21) et celle de l'indice de réfraction (I.4), nous avons la relation reliant les deux paramètres optiques et électriques soit $n^2 \propto \frac{n_V}{\omega^2}$. En général, l'indice de réfraction des TCO est compris entre 1.7 et 2.2 pour les longueurs d'onde du visible. Par exemple, $n = 2.1$ (à 500 nm) pour du SnO_2 non dopé déposé à 450°C [60].

Pour des TCO dopés, un changement apparaît dans la valeur de λ_g . En effet, pour de fortes concentrations de dopage, les spectres de transmission sont décalés vers les énergies les plus hautes du spectre électromagnétique, soit vers des longueurs d'onde plus basses. Ce décalage se traduit par une augmentation de la valeur du gap. Cette différence est exprimée sur la figure I.5 par la valeur de ΔE_g et s'exprime suivant la relation :

$$\Delta E_g = E_g^d - E_g^0 = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (I.22)$$

où : E_g^0 : la valeur du gap du matériau intrinsèque
 E_g^d : la valeur du gap après dopage, soit la valeur extrinsèque

Ce décalage vers les hautes longueurs d'onde est connu sous le nom d'**effet Moss-Burstein**.

I.1.2.e. Propriétés générales

En plus de bonnes propriétés optiques et électriques, d'autres critères influencent les choix des matériaux et des méthodes de dépôt. La gravure des couches, le coût de production ou encore la toxicité sont importants. La fréquence de plasma, la dureté des couches et l'adhérence, la tenue thermique et chimique des couches sont également des paramètres essentiels. Gordon a étudié les différentes influences de tous ces paramètres donnant des critères pour diverses applications [61].

Le contrôle des paramètres de la méthode de dépôt est d'une grande importance pour la croissance de films de TCO de haute qualité. Les propriétés physiques du film mince de TCO sont fortement liées à la structure, à la morphologie et à la composition du dépôt. Ces facteurs sont influencés par les paramètres de dépôts des différentes techniques. Pour les TCO, une grande variété de techniques de dépôt est utilisée.

Les TCO doivent posséder une haute conductivité électrique et une faible absorption dans le visible. Haacke [62] a défini un rapport entre le coefficient de transmission T et la résistance surfacique R_s , appelé la figure de mérite et notée Φ_{TC} s'exprimant en Ω^{-1} d'après la relation (I.23). Cette figure de mérite permet une comparaison entre différents TCO.

$$\Phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (I.23)$$

I.1.3. Applications des TCO

Les propriétés des TCO démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ces matériaux.

I.1.3.a. Capteurs à gaz

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des TCO peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité. Un exemple de capteur à gaz à base de SnO_2 est présenté à la figure I.8 pour la détection du monoxyde de carbone CO. Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité, ...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre **sensibilité**, **sélectivité** et **stabilité** dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis.

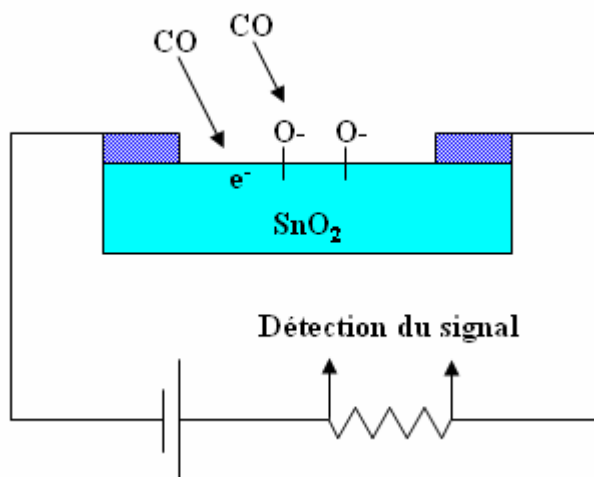


Figure I.8 : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO_2 .

Les TCO ont démontré une grande réactivité en présence de nombreux gaz. Des capteurs à éthanol et à humidité peuvent être ainsi réalisés grâce à des couches minces de SnO_2 et ZnO [63]. Leur sensibilité est accrue grâce au dopage au lanthane. Des capteurs à NO_2 sont aussi réalisés avec du ZnO dopé à l'étain. Le dopage joue également un rôle important et Shishiyanu *et al.* montrent que le dopage étain détient la plus grande sensibilité comparé aux dopages Al, Cu ou Pd [64]. D'autres études optimisent la concentration du dopant pour augmenter la sensibilité comme, par exemple, le dopage à l'indium de couche de SnO_2 pour détecter du CO [65]. En associant des TCO à multiéléments tels que $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – MgIn_2O_4 , l'équipe de T. Minami a obtenu un capteur à Cl_2 d'une très grande sensibilité : 7 ppm [66].

Les capteurs à gaz sont plus sensibles en augmentant leur surface active. Plusieurs solutions existent comme, par exemple, l'augmentation de la porosité du SnO_2 [67] ou l'utilisation de nanostructures telles que des nanofils de ZnO [68].

I.1.3.b. Revêtements – couches protectrices ou intelligentes

Les TCO sont aussi utilisés en tant que revêtements de surface. La plus simple des applications est l'application directe d'une de leurs caractéristiques. En effet, les TCO réfléchissent les proches et lointains infrarouges à cause des charges libres (section I.1.2.b). Cette réflexion peut être mise à profit pour réaliser des couches laissant passer la lumière visible mais réfléchissant les infrarouges. Ces matériaux sont utilisables pour réaliser des dispositifs tels que des miroirs chauffants (Heat mirror films (HMF)). Chen Jie et Ge Xin-shi présentent leurs travaux sur une application de HMF avec des couches minces d'ITO [69]. Des multicouches à base de TiO_2 sont aussi étudiées pour réaliser la même fonction [70]. Le dioxyde de vanadium, quant à lui, est un matériau présentant une transition métal – semi-conducteur à 68°C . Cette propriété est utilisée afin de créer des couches thermiquement actives. A basse température, la couche est un semi-conducteur avec une fenêtre optique s'étalant du visible aux infrarouges. Lorsque la température du film dépasse la température de

transition, la couche a un comportement métallique et réfléchit les infrarouges. Des études sur le dopage comme pour le dopage au tungstène de cet oxyde permettraient de diminuer la température de transition pour atteindre la température ambiante [71]. Des couches de revêtements à faible émissivité peuvent également être réalisées. Différentes associations de couches permettent de réaliser des couches anti-réflexion qui augmentent le nombre de photons atteignant la couche active d'une cellule solaire.

Les applications décrites ci-dessus sont des couches dites passives car elles utilisent les propriétés intrinsèques des couches minces de TCO. Les applications dites actives sont enclenchées principalement par un courant électrique. Par exemple, l'ITO est aussi utilisé dans le monde de l'automobile comme revêtement chauffant de rétroviseurs extérieurs par l'effet Joule.

Les oxydes métalliques sont utilisés dans le domaine des fenêtres électrochromiques. Ces films peuvent être de plusieurs types. Une fenêtre électrochromique est constituée de la superposition de plusieurs couches comprises entre deux plaques de verre. Deux couches de TCO y assurent les contacts électriques. Au centre, une solution d'électrolyte permet le passage des ions d'une électrode électrochromique à l'autre. Avec le passage d'un courant, la première couche électrochromique libère un ion qui se dirige vers l'autre couche par l'intermédiaire de l'électrolyte. Cet ion réagit avec la seconde couche électrochromique et le produit devient alors absorbant dans le domaine du visible. L'équipe de Granqvist a étudié l'ensemble oxyde de nickel NiO et trioxyde de tungstène WO_3 [72]. Un exemple de cellule est donné à la figure I.9. D'autres chercheurs étudient ce domaine d'application [73, 74].

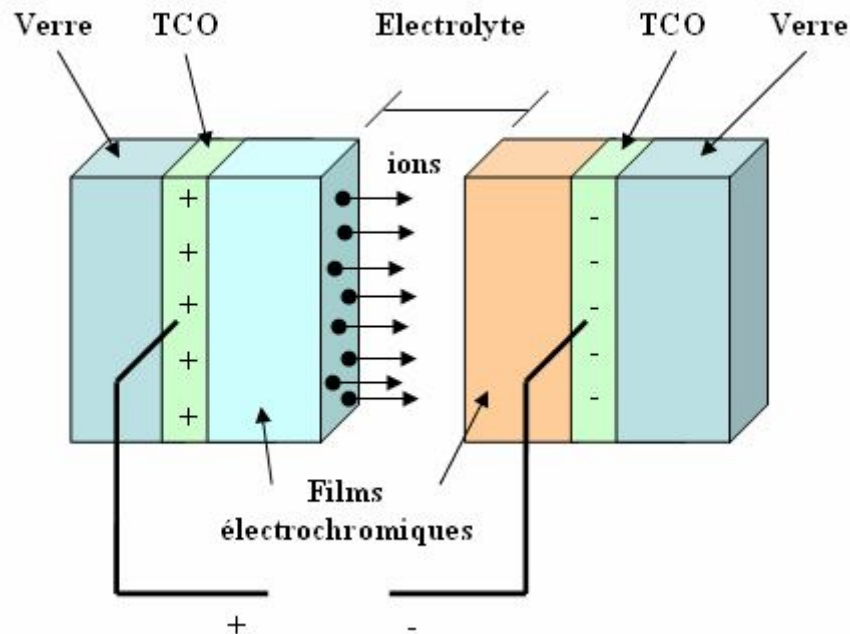


Figure I.9 : Exemple d'une fenêtre électrochromique avec les différentes couches la composant.

I.1.3.c. Systèmes optoélectroniques

Des diodes électroluminescentes sont réalisées avec, entre autres, des couches de TCO. Par exemple, des LED sont fabriquées avec la jonction n-ZnO/p-GaN [75].

Grâce à l'émergence de TCO de type p, des systèmes basés sur des jonctions PN réalisées tout en TCO ont vu le jour. Ils ne sont qu'au stade expérimental mais la porte est ouverte pour **l'électronique transparente**.

Des jonctions PN ont été réalisées avec les TCO de type n communs tels que la jonction p-SrCu₂O₂/n-ZnO pour construire une LED [76]. L'oxyde de zinc, comme montré ci-dessus, peut être un semi-conducteur de type p, par conséquent, des jonctions PN transparentes réalisées tout en ZnO sont envisageables. Avec un dopage à l'antimoine, le ZnO déposé par l'équipe de J.M. Bian montre un caractère de type p qui a permis de réaliser une jonction PN et d'avoir une émission du proche UV et du visible [77]. De nombreuses recherches sont menées sur p-ZnO pour des applications en tant que LED [78].

I.1.3.d. Cellules solaires

Les TCO dans les cellules solaires sont employés comme électrodes transparentes. Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photogénérées. Ces deux propriétés sont liées à la concentration n_V : la transmission est inversement proportionnelle et la conductivité est proportionnelle. Une concentration élevée, par exemple, augmente la conductivité électrique mais diminue aussi la transmission dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Ceci est dû à une absorption et une réflexion des charges libres. La valeur optimale de n_V dépend du rendement quantique de la couche active.

La tenue du matériau est aussi un élément clé pour une cellule performante. Concernant les cellules en silicium amorphe, par exemple, le TCO doit être inerte au flux d'hydrogène présent dans la phase de dépôt du silicium. En sa présence, l'ITO peut se brunir et perdre de sa transparence sous de telle condition, contrairement à une couche mince de ZnO qui reste stable [79]. De plus, la couche doit être stable dans le but de maintenir ces propriétés optico-électriques pendant au moins quinze ans.

Les TCO se trouvent dans différents types de cellules solaires. Ils peuvent être utilisés dans tous les types de cellules tels que a-Si:H, poly-Si:H, CIGS, polymères, etc. Avec leurs propriétés qui diffèrent d'un TCO à l'autre, chacun sera plus ou moins efficace dans un type de cellule précis. Fortunado *et al.* dressent un panorama des différentes utilisations des TCO pour les cellules solaires transparentes [80]. Principalement deux types de structures sont déposés :

- L'homojonction : deux couches distinctes en contact.
- L'hétérojonction : un réseau interpénétré de donneurs et d'accepteurs.

Pour ce travail de thèse, nous allons décrire le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique à l'aide de son schéma électrique équivalent et de sa structure de bande.

L'illumination d'une cellule solaire produit un courant photogénéré indépendant de la tension aux bornes de la cellule. Mais, lorsque la tension augmente, une partie de ce courant est redissipé dans la jonction selon l'équation de la diode, formule I.24. Cette formule décrit le schéma électrique idéal (a) de la figure I.10. La caractéristique I/V d'une cellule solaire s'écrit donc :

$$I = I_{ph} - I_D = I_{ph} - I_S \left(\exp\left(\frac{qV}{k_b T}\right) - 1 \right) \quad (I.24)$$

où : I_D : courant traversant la diode
 I_{ph} : courant photogénéré
 I_S : courant de saturation inverse de la diode
 T : la température
 I : le courant de sortie
 V : la tension aux bornes de la cellule

C'est une équation implicite dont la résolution $I = f(V)$ doit faire appel à des méthodes d'approximations successives. On définit deux points importants sur cette courbe :

- le courant de court-circuit, lorsque $V = 0$, vaut: $I_{sc} = I_{ph}$
- la tension de circuit ouvert, lorsque le courant est nul, s'écrit : $V_{oc} = \frac{k_b T}{q} \ln\left(1 + \frac{I_{ph}}{I_S}\right)$

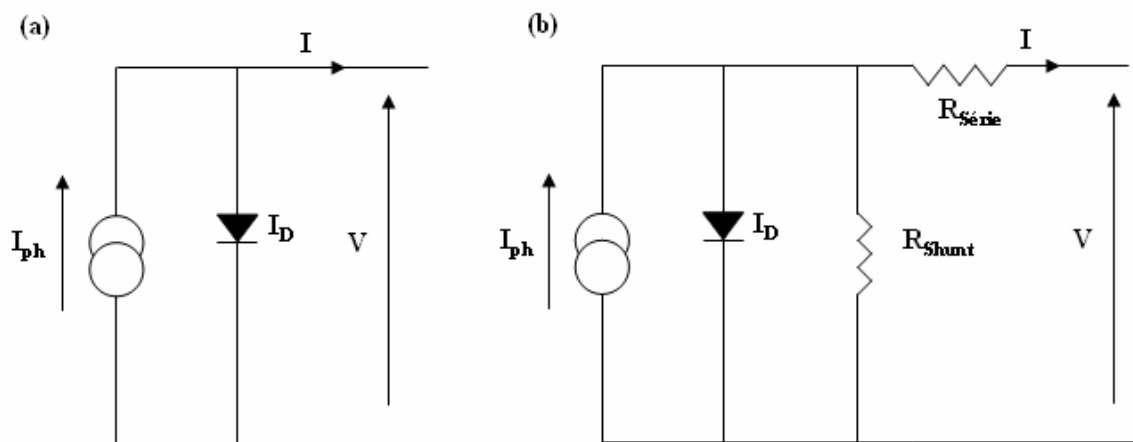


Figure I.10 : Schéma électrique équivalent d'une cellule solaire (a) idéale et (b) réelle.

Dans un cas réel, le schéma équivalent de la cellule solaire (figure I.10 (b)) est complété en ajoutant deux résistances pour tenir compte des pertes internes :

- $R_{Série}$ représente la résistance série qui tient compte des pertes ohmiques du matériau et du contact métal - semi-conducteur.
- R_{Shunt} représente une résistance parallèle provenant de courants parasites entre le dessus et le dessous de la cellule, par le bord en particulier et à l'intérieur du matériau par des inhomogénéités ou impuretés.

L'équation de la caractéristique I /V devient alors:

$$I = I_{ph} - I_s \left(\exp \left(\frac{q(V + IR_{Série})}{k_b \cdot T} \right) - 1 \right) - \left(\frac{V + I \cdot R_{Série}}{R_{Shunt}} \right) \quad (I.25)$$

La figure I.11 représente la structure de bande des couches typiques d'une cellule solaire organique. L'électrode transparente est constituée d'un film mince de TCO. La couche active est une jonction PN de deux semi-conducteurs organiques : l'un de type n, **l'accepteur** et l'autre de type p, **le donneur**. LUMO sont les orbitales moléculaires les plus basses non occupées et HOMO les orbitales moléculaires les plus hautes occupées par des électrons. Φ_{TCO} et $\Phi_{métal}$ sont les travaux de sortie des électrodes.

Le fonctionnement d'une telle cellule commence par l'absorption d'un photon qui génère un exciton. Celui-ci diffuse dans la couche avec une longueur typique de 10 nm. A l'interface donneur – accepteur, l'exciton se dissocie en deux charges distinctes. Ensuite, le transport des charges s'effectue jusqu'aux électrodes où la collecte des charges a lieu. Afin d'assurer une meilleure extraction des charges photogénérées, les travaux de sortie des électrodes doivent être au même niveau que ceux des couches actives. Le niveau HOMO du donneur doit correspondre à Φ_{TCO} et le niveau LUMO de l'accepteur à $\Phi_{métal}$.

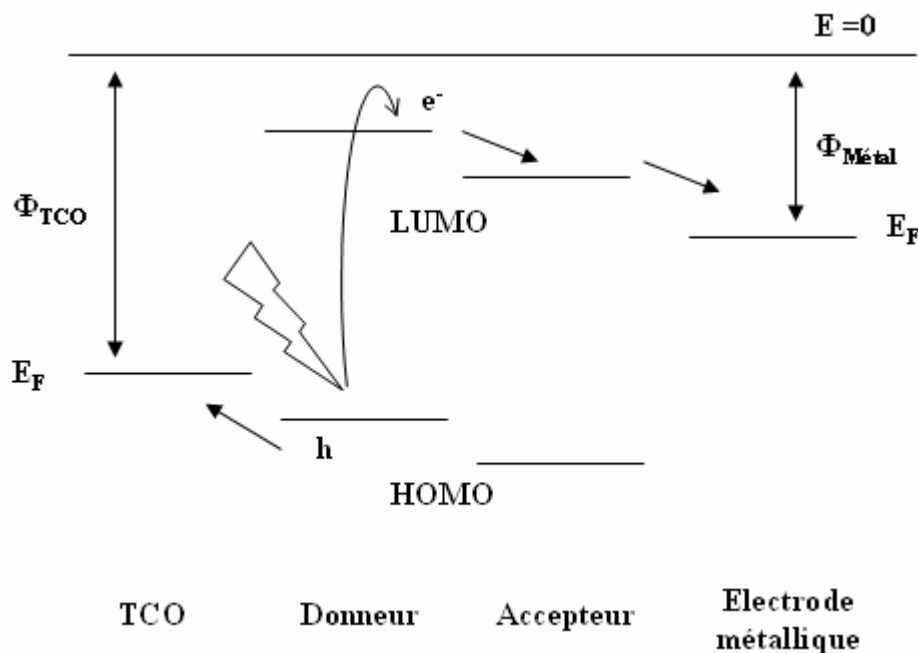


Figure I.11 : Structure de bandes typiques d'une cellule solaire organique.

I.2. Méthodes de dépôt des TCO

Après avoir détaillé les propriétés des TCO et leurs applications, nous allons nous pencher sur les techniques de dépôt de ces matériaux. En effet, de nombreuses techniques peuvent être employées influençant différemment les propriétés des couches. Après un rappel succinct des principales techniques répandues, un récapitulatif des propriétés des TCO en fonction de leur technique de dépôt a été réalisé sous forme de tableau (Tableau I.1).

CVD : Le dépôt par CVD (Chemical Vapor Deposition) est un procédé utilisé dans de nombreux domaines. Il est souvent utilisé dans l'industrie du semi-conducteur. Dans un procédé CVD typique, le substrat maintenu à une température fixe est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Cette technique peut, entre autres, être réalisée sous pression réduite. De nombreuses méthodes parallèles se sont développées telles que la CVD assistée UV, plasma, aérosol, etc.

ALD : Le principe de l'ALD (Atomic Layer Deposition) est un procédé séquentiel. Le processus comprend des phases de dépôt qui consistent en l'envoi d'une faible quantité de précurseurs, et des phases de purge. Ces différentes phases composent le cycle de dépôt de l'ALD qui est reconduit pour atteindre l'épaisseur souhaitée. Un cycle dépose quelques Angstroms et peut durer une dizaine de secondes. Cette technique permet un contrôle extrêmement précis de l'épaisseur déposée et de la croissance du matériau. L'inconvénient qui en découle est une durée de dépôt pouvant atteindre plusieurs heures. A cause de cette faible vitesse de croissance, un pourcentage important d'impuretés peut être incorporé au film.

Pulvérisation cathodique (ou sputtering) : La pulvérisation cathodique est une technique qui synthétise un matériau sur un substrat à partir d'une source solide appelée cible. L'application d'une différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur au sein d'une atmosphère raréfiée permet la création d'un plasma froid. Sous l'effet du champ électrique, les espèces positives du plasma se trouvent attirées par la cathode (cible) et entrent en collision avec cette dernière. Elles communiquent alors leur quantité de mouvement, provoquant ainsi la pulvérisation des atomes sous forme de particules neutres qui se condensent sur le substrat et forment le film. La vitesse de croissance étant plus élevée que la technique d'ALD, l'incorporation d'impuretés est moindre.

Procédé Sol-gel : A partir d'une solution chimique contenant le précurseur, deux types de procédés peuvent être utilisés pour former des films minces : le trempage (dip-coating) et la centrifugation (spin-coating). Le premier consiste à tremper le substrat dans la solution afin de laisser une fine couche à sa surface. La vitesse verticale de trempage du substrat y influence l'épaisseur de la couche. Pour le second, le film résulte de la rotation du substrat où l'on a déposé la solution. En contrôlant la vitesse de rotation, l'accélération et les propriétés de la solution, l'épaisseur peut être ajustée assez précisément. Dans les deux cas, l'évaporation du solvant est très rapide. La dernière étape pour les deux techniques consiste à réaliser un traitement thermique de la couche pour assurer le retrait complet du solvant.

TCO	Méthode de dépôt	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	T_{moy} (%)	Φ_{TC} ($10^{-3} \Omega^{-1}$)	E_g (eV)	n	n_V (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2/(\text{V.s})$)	Réf.
SnO2	Spray	4.3×10^{-3}	97	1.45	4.11	2.2			[81]
SnO2	Sputtering	6.1×10^{-3}	95	56.4	4.13		1.3×10^{20}	7.7	[82]
SnO2:F	Spray	5×10^{-4}	>80		4.41		4.6×10^{20}	28	[83]
SnO2:F	CVD	1.9×10^{-3}	80	1.09			3.5×10^{20}	19	[84]
SnO2:F	Spray CVD	4×10^{-4}	85	24.6	4.05				[85]
Cd2SnO4	Sputtering	5×10^{-4}	>80			2.05	5×10^{20}	40	[86]
Cd2SnO4	Spray	2.4×10^{-4}	93		3.3		1×10^{20}	45	[87]
SnO2:Sb	Spray	1×10^{-3}	85	19.6	3.75		7×10^{20}	10	[88]
SnO2:Sb	Sputtering	8.6×10^{-3}	86.5	0.41					[89]
In2O3	Thermal ev.	2×10^{-4}	>90		3.56		4×10^{20}	70	[90]
In2O3	Spray	9.75×10^{-3}	87.5	0.75					[91]
In2O3	PLD	2×10^{-4}	86				9×10^{20}	37	[92]
In2O3:F	Sputtering	6.7×10^{-4}	>80	3.5			6×10^{20}	16	[93]
In2O3:Mo	Sputtering	5.9×10^{-4}	90	7.7	4.3		5.2×10^{20}	20.2	[94]
ITO	e-beam ev.	2.4×10^{-4}	90		3.85	2	8×10^{20}	30	[95]
ITO	Sputtering	2.4×10^{-4}	95	70.4	4	2	1×10^{20}	12	[96]
ITO	Spray CVD	1.5×10^{-4}	90	116	3.9				[85]
ITO	Sol-gel	5×10^{-3}					1.9×10^{20}	12	[97]
ITO	PLD	8.5×10^{-5}	85	72.9			1.4×10^{21}	53.5	[98]
ZnO	Sputtering	2×10^{-3}	>80	4			1.2×10^{20}	16	[99]
ZnO	ALD	4×10^{-3}					4.3×10^{20}	33	[100]
ZnO:In	Sputtering	2×10^{-2}	>80	3.29		1.85	7×10^{19}	1.9	[101]
ZnO:Ga	Sputtering	0.03	>85		3.59		10×10^{20}	10	[102]
ZnO:Ga	Spray	2×10^{-3}	>82	6.87	3.4				[103]
ZnO:Al	Sputtering	0.01	90		3.52		4.7×10^{20}	1.47	[104]
ZnO:Al	CVD	3.3×10^{-4}	85	49.2			8×10^{20}	35	[105]

Tableau I.1 : Propriétés de TCO de type n déposés avec différentes techniques.

I.3. Technique de Spray CVD

I.3.1. Principe

Ces travaux de thèse portant sur le dépôt de couches minces de TCO par Spray CVD, nous allons expliquer le fonctionnement de ce procédé dans cette partie. Le choix de cette technique a été motivé au regard de nombreux avantages :

- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée
- Possibilité de déposer un large choix de matériaux
- Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray
- Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé
- Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique
- Facilité de réalisation des réacteurs de ce type

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation du spray généré. De fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de spray pyrolyse prend la place du mécanisme de Spray CVD attendu. En effet, selon la zone où l'évaporation arrive, quatre processus différents peuvent avoir lieu, la figure I.12 illustre les différentes configurations possibles. Ces processus dépendent de la température de dépôt et de la diffusion des précurseurs dans ce gradient.

Processus I : Les gouttes de l'aérosol sont directement projetées sur le substrat chaud. Le solvant s'évapore et la décomposition du précurseur prend place pour donner la couche de produit. Pour des films épais, le procédé nécessite un dépôt séquentiel pour obtenir des films denses ($<1\ \mu\text{m}$). Evidemment, ce processus nécessite du temps. De plus, quand l'épaisseur du film croît, la couche tend à devenir poreuse et des craquelures peuvent apparaître. Ce processus correspond au principe de spray pyrolyse.

Processus II : Le solvant est évaporé avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur réagit à la surface et se décompose ou subit les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré. Il ne passe pas par la phase gazeuse.

Processus III : Le solvant est aussi évaporé pendant l'approche de la surface du substrat. Le précurseur passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former le produit en se décomposant et / ou suivant les réactions chimiques. Ce mécanisme est similaire au dépôt hétérogène des procédés de CVD. Ce procédé tend à produire des films denses avec une excellente adhésion.

Processus IV : Si la température de dépôt est très élevée, la décomposition et / ou les réactions chimiques ont lieu en phase vapeur, donnant lieu à une nucléation homogène (similaire à une réaction homogène de CVD). La formation de fines particules de produits se déroule en phase gazeuse. Elles se déposent ensuite sur le substrat. Le film ainsi formé présente un caractère poreux et une très faible adhésion au substrat. La poudre peut être directement collectée dans la phase gazeuse pour la production de particules ultrafines.

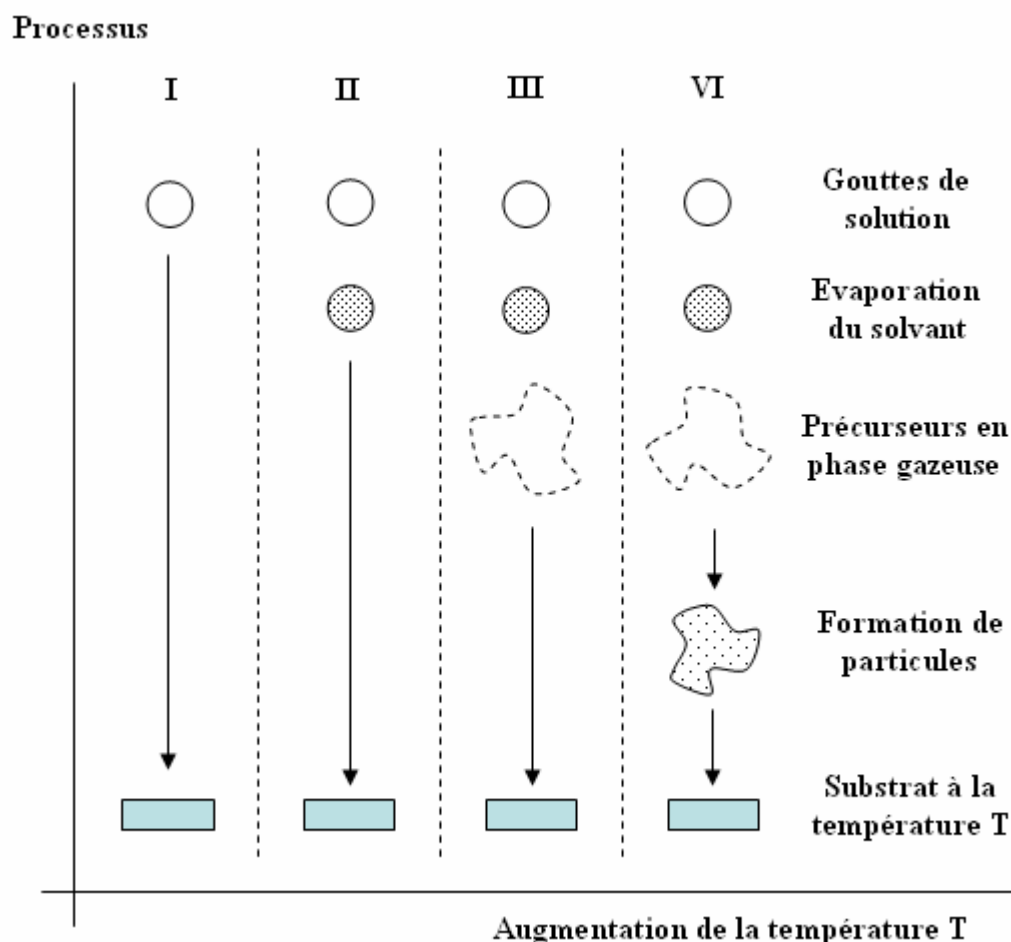


Figure I.12 : Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray CVD selon la température de dépôt.

La réaction recherchée pour ce travail est le processus III, une réaction équivalente au procédé de CVD mais avec les facilités des dépôts de spray pyrolyse. Cette technique de dépôt est appelée : Spray CVD. Pour optimiser le processus III, une géométrie horizontale a été envisagée. La description complète des réacteurs de Spray CVD employés est consultable au chapitre II.

Afin de compléter le réacteur, nous avons besoin d'un générateur de spray. En effet, l'atomisation de la solution contenant le précurseur est le premier moment clé du processus de spray CVD. Trois méthodes majeures sont utilisées dans la génération d'aérosol :

Le jet d'aérosol pneumatique [106] : Un aérosol pneumatique utilise l'énergie d'un gaz comprimé pour disperser un jet de liquide. Comparée à la technique ultrasonique, la

génération pneumatique donne lieu à une taille de goutte plus grande et une distribution des diamètres plus large. Cette taille dépend du débit de gaz et de liquide, de la forme des orifices et de la tension de surface du liquide. Ce principe est souvent utilisé en spray pyrolyse avec une configuration verticale car il peut donner une vitesse très élevée aux gouttes grâce à un débit de gaz important.

Le générateur ultrasonique : Ce système est le plus répandu. Il crée un brouillard en soumettant une solution à une vibration haute fréquence générée par un transducteur ultrasonique. Ce dispositif délivre des gouttes de diamètre très faible. La taille des gouttes dépend des propriétés physiques de la solution atomisée et de la fréquence du générateur. Sa distribution est généralement comprise entre 1 et 10 μm .

L'atomisation électrostatique : Cette génération de spray peut être réalisée par différentes voies. La première est d'utiliser un système autre pour générer les gouttes comme un générateur ultrasonique puis de charger les gouttes en appliquant une différence de potentiel. Elles se dirigent alors vers le substrat chaud. La seconde est de générer directement le spray en appliquant un potentiel électrique à une buse de pulvérisation, entraînant l'atomisation du liquide et formant un cône de Taylor à la sortie du système. Pour cette dernière voie, la taille des gouttes dépend du débit de liquide, de sa conductivité électrique, de sa permittivité et du courant appliqué.

L'injection pulsée : Ce système génère le spray par un dispositif électro-mécanique. Le procédé est réalisé sous haute ou très haute pression. Un circuit électronique contrôle l'ouverture d'électrovannes laissant passer le liquide à atomiser. Le liquide est ensuite mélangé à un gaz. Le contrôle des paramètres d'un tel dispositif se fait en contrôlant précisément les débits massiques de liquides et de gaz utilisés. Le diamètre des gouttes est faible, autour de 10 μm . De tels systèmes sont employés dans les injecteurs automobiles.

Le transport du spray généré est la deuxième étape importante du processus de Spray CVD. Les gaz porteurs assurent ce rôle. Ils sont utilisés pour assister la génération du spray et le transport de celui-ci dans la zone de réaction. L'argon et l'azote sont les gaz inertes utilisés les plus communs, tandis que de l'air comprimé est généralement utilisé pour déposer des oxydes. Des gaz réactifs tels que H_2 et O_2 peuvent être introduits lors du dépôt pour favoriser la croissance des couches.

A l'approche de la surface chaude du substrat, le phénomène dominant devient l'évaporation du spray avant la décomposition et / ou la réaction chimique des réactants (Processus III). Durant cette évaporation, le diamètre d_p d'une goutte diminue en fonction du temps à température et pression constante selon la formule suivante [107] :

$$d_p^2 = d_0^2 - 8t \frac{C_A D}{C_p} \ln \left(\frac{1 - x_{A,\infty}}{1 - x_{A_s}} \right) \quad (\text{I.26})$$

où : d_0 : le diamètre à l'instant $t = 0$

t : le temps

C_A : la concentration du précurseur dans la phase gazeuse

C_p : la concentration du précurseur dans la phase liquide

D : la diffusivité du précurseur dans le gaz porteur

x_{A_s} : la fraction molaire du précurseur à la surface de la goutte

$x_{A,\infty}$: la fraction molaire du précurseur loin de la goutte

La durée d'une évaporation complète peut être estimée en prenant d_p égal à 0 dans la formule précédente. Ceci correspond à une évaporation complète au bout d'un temps caractéristique τ_{evap} , défini selon la relation suivante :

$$\tau_{evap} = \frac{d_0^2}{8 \frac{C_A D}{C_p} \ln \left(\frac{1 - x_{A,\infty}}{1 - x_{As}} \right)} \quad (I.27)$$

Le temps τ_{evap} est proportionnel au carré de la taille des gouttes initiales. Par conséquent, une taille de gouttes la plus petite possible pendant l'atomisation favorisera un temps d'évaporation le plus court possible. Dès lors, notre premier choix s'est porté sur l'atomisation ultrasonique qui assure une taille de gouttes minimum. Ce procédé de génération de spray est détaillé dans la partie suivante. Nous nous sommes, pour notre second choix, tournés vers l'injection pulsée permettant un meilleur contrôle des paramètres. Le fonctionnement détaillé de ce système choisi sera décrit au chapitre II.

I.3.2. Théorie de l'atomisation

Dans cette partie, l'atomisation d'une solution sera détaillée pour un générateur ultrasonique. Nous allons expliquer les phénomènes physiques mis en jeu pour réaliser l'atomisation d'un point de vue théorique [108] : du transducteur à la génération des gouttes. La céramique piézoélectrique est un **transducteur**, *i.e.* un dispositif convertissant une grandeur physique en une autre, électrique en onde mécanique (acoustique dans notre cas). Les hypothèses suivantes ont été faites sur le transducteur :

- émetteur vibrant circulaire
- émission harmonique continue
- milieu de propagation homogène, isotrope et dispersif.

D'après les hypothèses ci-dessus, l'onde acoustique émise par le piézoélectrique a l'allure représentée sur la figure I.13. Les courbes rouges représentent l'évolution du champ acoustique en fonction de la distance au transducteur. La courbe bleue, quant à elle, symbolise le maximum de ce champ. La distance caractéristique l_0 représente la position du maximum de ce champ par rapport au transducteur. Si la hauteur de liquide recouvrant le transducteur est située à la distance l_0 , alors l'atomisation sera optimale. Cette distance l_0 est définie selon la formule suivante [108] :

$$l_0 = \frac{D_{trans}^2}{4\lambda} \quad (I.28)$$

où : D_{trans} : le diamètre du transducteur ultrasonique
 λ : la longueur d'onde de propagation du champ acoustique

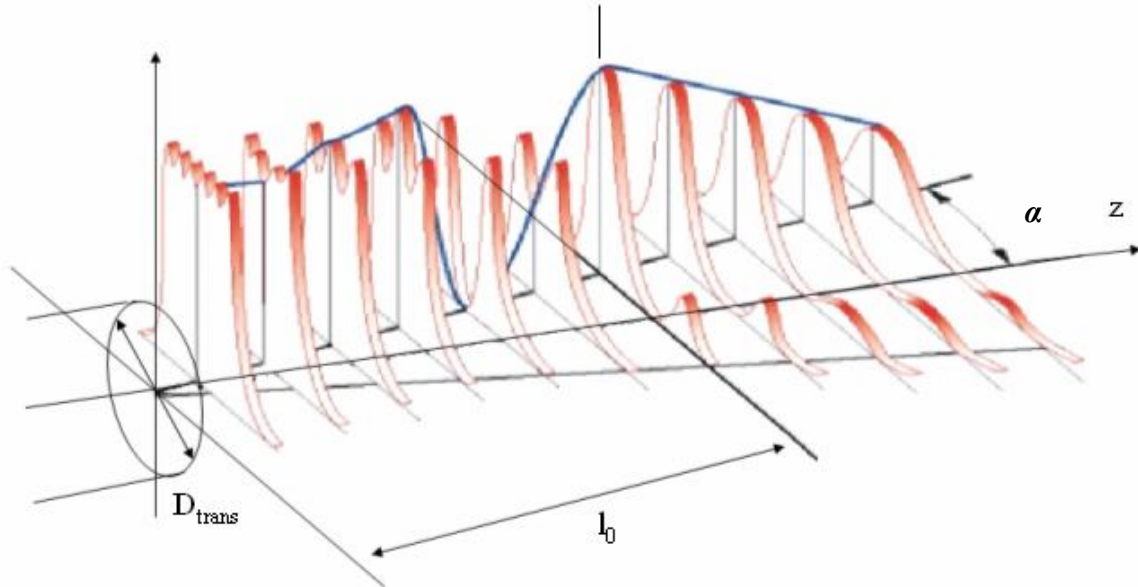


Figure I.13 : Champ acoustique théorique d'un transducteur circulaire.

Par exemple, le calcul de l_0 est réalisé pour le cas de l'eau. La vitesse du son dans l'eau est égale à 1480 m/s. La fréquence du transducteur du réacteur « maison » (Cf. section II.1.2) est égale à 1.7 MHz. D'après les deux données précédentes, la longueur de l'onde acoustique est de 8.7×10^{-4} m. Avec un diamètre D_{trans} de 15 mm, le calcul de l_0 donne une valeur de 64.6 mm dans le cas de l'eau. L'atomisation sera donc maximale pour cette hauteur d'eau.

Du point de vue de la puissance rayonnée par le transducteur, **l'essentiel est rayonné dans un cône d'angle α** , défini par la relation suivante : $\alpha(rad) = 1.22 \frac{\lambda}{D_{trans}}$ [108] soit $\alpha = 4^\circ$. Ce jet de puissance est visible sur la figure I.17 et est représenté théoriquement sur la figure I.14.

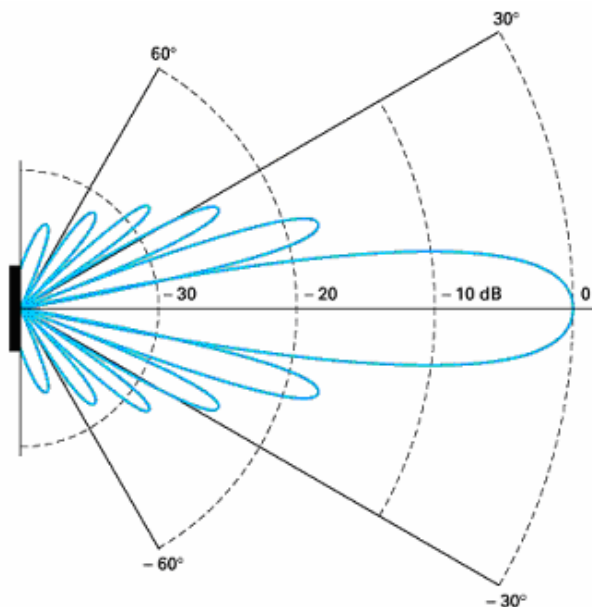


Fig. I.14: L'énergie rayonnée est, pour l'essentiel, contenue dans le lobe central (l'amplitude du premier lobe secondaire n'est que 0,133 fois celle du lobe principal) [108].

Une fois l'onde acoustique transmise, deux phénomènes peuvent créer l'atomisation ultrasonique de la solution à la surface du liquide : **la cavitation** et **les ondes capillaires**.

Tout d'abord, la cavitation se produit pour des systèmes de hautes fréquences et hautes intensités (pour une fréquence supérieure à environ 100 kHz, le phénomène de cavitation apparaît [109]). A hautes fréquences, des bulles de cavitation se forment dans le liquide. Les variations de surpression dues à l'onde acoustique peuvent tomber en dessous de la pression de vapeur saturante du liquide entraînant la formation d'une bulle de gaz. Quand ces bulles s'effondrent sur elles-mêmes près de la surface, il y a création d'une onde de choc qui provoque l'éjection de gouttes à la surface. Cependant, dans la littérature, on ne trouve pas d'étude spécifique sur la génération de gouttes en considérant exclusivement le phénomène de cavitation. **La cavitation** est considérée comme une **perturbation** par rapport aux phénomènes d'ondes capillaires de surfaces et provoquent simplement un élargissement de la distribution de la taille des gouttes. [110]

Ensuite, le phénomène d'ondes capillaires à la surface a été étudié en premier par Lord **Kelvin** au XIX^{ème} siècle. Il établit la relation de la vitesse V de propagation d'une onde à la surface d'un liquide en fonction de sa longueur d'onde λ_s telle que :

$$V = \lambda_s f_s = \sqrt{\left(\frac{\lambda_s g}{2\pi} + \frac{2\pi\gamma}{\rho\lambda_s}\right) \tanh\left(\frac{2\pi h}{\lambda_s}\right)} \quad (I.29)$$

où : f_s : la fréquence de l'onde à la surface du liquide,
 λ_s : la longueur d'onde à la surface du liquide
 γ : la tension de surface du liquide
 h : la hauteur entre le transducteur et la surface du liquide
 ρ : la masse volumique du liquide
 g : l'accélération de la pesanteur

Cette relation traduit la propagation d'une onde de surface avec deux composantes : une composante gravitationnelle (le terme avec g) et une composante capillaire (le terme avec γ).

En 1962, **Lang** [111] reprend ces travaux et relie alors la longueur d'onde de l'onde de surface avec la fréquence d'excitation du piézo-électrique f . En considérant un modèle carré de l'onde de surface, il pose que la fréquence du piézoélectrique est la moitié de la fréquence en surface soit que $f_s = \frac{f}{2}$. De plus, Lang continue avec les hypothèses suivantes :

- L'épaisseur du liquide est faible dans des systèmes ultrasoniques, soit :

$$\tanh\left(\frac{2\pi h}{\lambda_s}\right) \cong 1$$

- La force de gravité est négligeable devant la force capillaire, soit :

$$\frac{\lambda_s g}{2\pi} \ll \frac{2\pi\gamma}{\rho\lambda_s}$$

Nous pouvons remarquer que pour les grandes longueurs d'onde soit $\frac{\lambda_s g}{2\pi} \gg \frac{2\pi\gamma}{\rho\lambda_s}$, les effets capillaires sont négligés et l'onde est de type purement gravitationnel. Ce cas correspond à la propagation des vagues sur l'océan.

D'après ces considérations, Lang obtient la formule suivante pour l'expression de la longueur d'onde en fonction des paramètres du liquide et de la fréquence f du transducteur :

$$\lambda_s = \left(\frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (I.30)$$

Lang déduit de ces expériences **un facteur empirique** de l'ordre de 0.34 entre le diamètre d'une goutte d_p et la longueur d'onde λ_s . Ainsi, nous retrouvons la formule de Lang suivante :

$$d_p = 0.34 \left(\frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (I.31)$$

Par exemple, le calcul de d_p dans le cas de l'eau nous donne $2.92 \mu\text{m}$ avec $f = 1.7 \text{ MHz}$, $\gamma = 72.8 \text{ mN.m}$ et $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$. La figure I.15 ci-dessous illustre **le phénomène de la formation d'une goutte** :

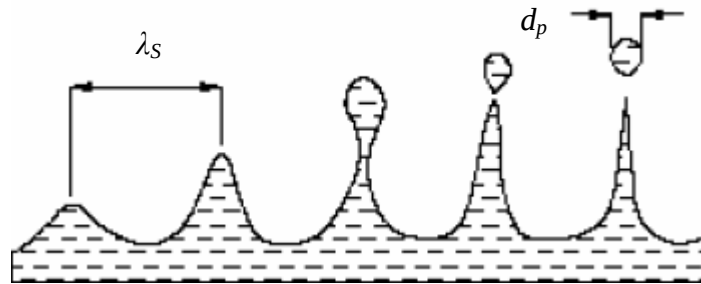


Figure I.15 : Formation d'une goutte à la surface.

Bien d'autres études ont été menées afin d'améliorer la précision de cette formule. Rajan *et al.* [110] ont proposé d'introduire des nombres sans dimension tels le nombre de

Weber $We = \frac{fQ\rho}{\gamma}$, le nombre de Ohnesorge : $Oh = \frac{\mu}{fAm^2\rho}$ et le nombre intensité :

$I_N = \frac{f^2 Am^4}{CQ}$ pour calculer le diamètre moyen des gouttes, d'après la formule suivante :

$$d_p = \left(\frac{\pi\gamma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \cdot \left[1 + 0.1 (We)^{0.22} (Oh)^{0.166} (I_N)^{-0.0277} \right] \quad (I.32)$$

où : Q : le débit volumique du liquide

μ : la viscosité du liquide

Am : amplitude critique de la longueur d'onde pour créer une goutte

C : vitesse moyenne du son dans le liquide.

Cette formule s'applique plus facilement pour des pulvérisateurs ultrasoniques. Un exemple de ces dispositifs est décrit ci-dessous, figure I.16. Des études pour améliorer les pulvérisateurs atomiques ont été réalisés par Dobre et Bolle. Ils étudient différents types de géométrie de la surface active [112] pour optimiser le système.

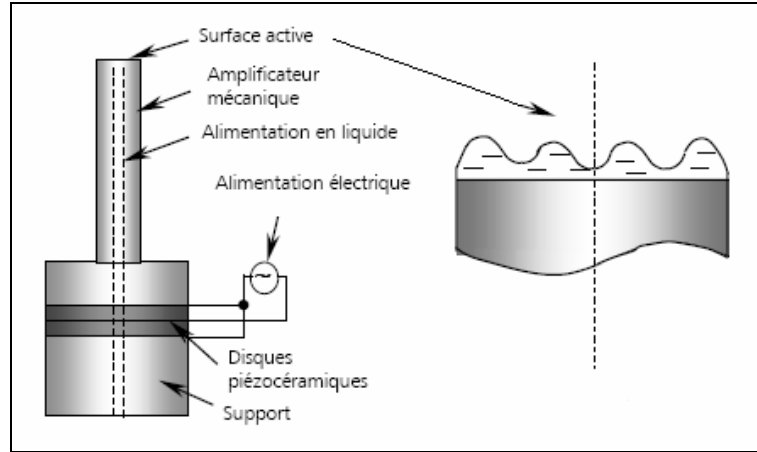


Figure I.16 : Exemple d'un pulvérisateur ultrasonique.

Prenons un autre exemple de recherche où Yasuda *et al.* [113] ont modifié la formule de Lang pour faire intervenir directement la viscosité du liquide étudié par rapport à celle de l'eau. Dans la formule du calcul du diamètre de gouttes, le facteur en exposant du rapport des viscosités est déduit empiriquement :

$$d_p = 2.8 \left[\frac{\gamma}{(\rho f^2)} \right]^{1/3} \left(\frac{\mu_{liq}}{\mu_{eau}} \right)^{-0.18} \quad (I.33)$$

où : μ_{liq} : la viscosité du liquide (Pa.s)
 μ_{eau} : la viscosité de l'eau.

La distribution de la taille des gouttes suit une loi normale comme le montre Dobre dans son travail de thèse [114] où il compare différentes distributions possibles (Rossin-Rammler, log-normal, racine normale et limite supérieure) avec la distribution expérimentale de l'atomisation ultrasonique de l'eau. Yasuda *et al.* [113] proposent également une loi de distribution en fonction du diamètre des gouttes d_p qui suit une loi normale :

$$q_p = \frac{1}{(2\pi v_d^2)^{-1/2}} \exp \left[-\frac{(d_p - d_m)^2}{(2v_d^2)} \right] \quad (I.34)$$

où : q_p : la probabilité d'avoir une goutte de diamètre d_p
 d_m : le diamètre de goutte moyen
 v_d : l'écart type de la distribution avec $v_d = 4.6 \times 10^{-5} f^{-0.41} \sigma^{-0.50} \mu^{-0.18} \rho^{0.10}$. Le coefficient et les exposants sont définis d'après leurs travaux.

Pour un système donné, l'atomisation est limitée par les caractéristiques physiques des liquides. La **viscosité** joue un rôle déterminant dans l'atténuation des ondes capillaires de

surface. **Le coefficient d'amortissement C_a** des ondes capillaires est donné ci-dessous d'après Landau [115] :

$$C_a = 2.\nu.k^2 \quad (I.35)$$

où : k : le vecteur d'onde (m^{-1})
 ν la viscosité cinématique (m^2/s).

En considérant $k = \frac{2\pi}{\lambda_s}$ et la formule (I.30), nous avons une nouvelle définition du coefficient d'amortissement :

$$C_a = 2.\pi^{4/3}.\nu.\left(\frac{\rho f^2}{\gamma}\right)^{2/3} \quad (I.36)$$

D'après cette formule, si la viscosité croît, alors l'amortissement est augmenté. Nous avons appliqué ces formules au cas de l'eau pure et de l'éthanol pur avec $f = 1.7$ MHz. Dans le tableau II.1, le diamètre moyen des gouttes selon la formule de Lang (I.31) et les valeurs du coefficient d'amortissement ont été calculés. Avec l'éthanol, le coefficient d'amortissement est doublé. Ce doublement empêche l'atomisation comme le montre la figure II.17.

Liquide	Tension de surface (mN/m)	Viscosité cinématique ($10^{-6} m^2/s$)	Masse volumique (kg/m^3)	Coefficient d'amortissement (s^{-1})
Eau	72.8	1	1000.00	2696624
Ethanol	22.3	1.1	789.00	5573767

Tableau I.2 : Valeurs du diamètre moyen des gouttes et du coefficient d'amortissement de l'eau et de l'éthanol pour $f = 1.7$ MHz.

De la même manière, **le débit du spray généré par le système ultrasonique Dm** dépend des paramètres du liquide et de la température de celui-ci, selon la formule suivante [116] :

$$Dm = \sqrt{A \times \frac{p_{vap}}{\mu\gamma}} \quad (I.37)$$

où : A : paramètre dépendant de la température, des paramètres du système ultrasonique et des paramètres du liquide.
 p_{vap} : pression de vapeur du liquide
 μ : viscosité dynamique du liquide (Pa.s)
 γ : tension superficielle du liquide.

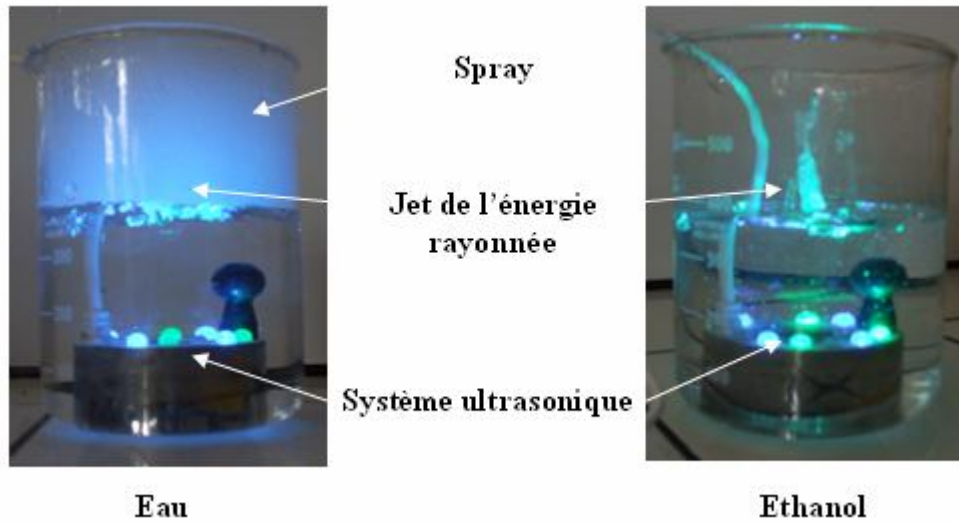


Figure I.17 : Atomisation de l'eau (photo de gauche), atomisation impossible pour l'éthanol pur avec ce système (photo de droite).

I.3.3. Mode de chauffage

I.3.3.a. Chauffage classique

Dans les réacteurs de Spray CVD, l'utilisation d'une plaque chauffante pour le chauffage du substrat est la plus répandue. Son fonctionnement est basé sur l'emploi d'un fil chauffant situé au coeur de la plaque et le contrôle de la température par un thermocouple placé en son centre. Le substrat est posé sur la plaque chauffante pour y être maintenu à la même température. Un modèle thermique simple en une dimension résolu en régime permanent permet d'extrapoler la température de la surface du substrat qui sera différente de celle acquise au centre de la plaque par le thermocouple. La figure I.18 nous donne l'ensemble du modèle considéré.

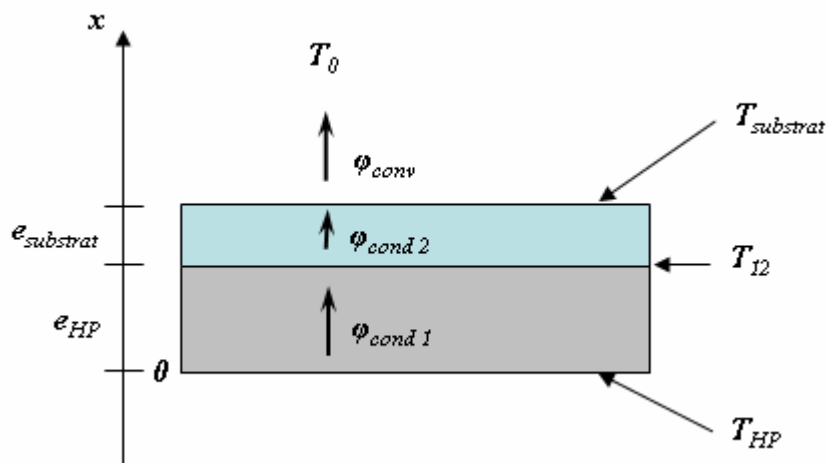


Figure I.18 : Modèle 1D en régime permanent de la plaque chauffante.

où : e_{HP} : Demi-hauteur de la plaque chauffante (fil chauffant placé au centre)
 T_{HP} : Température du fil chauffant
 $e_{substrat}$: Hauteur du substrat
 T_{12} : Température à l'interface plaque / substrat
 $T_{substrat}$: Température à la surface du substrat
 T_0 : Température du milieu ambiant
 $\varphi_{cond 1}$: Densité de flux de conduction dans la plaque chauffante
 $\varphi_{cond 2}$: Densité de flux de conduction dans le substrat
 φ_{conv} : Densité de flux de convection entre le milieu ambiant et la surface du substrat.

En régime permanent, nous avons continuité des densités de flux, soit :

$$\varphi_{cond 1} = \varphi_{cond 2} = \varphi_{conv} \quad (I.38)$$

Avec ces égalités et l'expression des différentes densités de flux, l'inconnue $T_{substrat}$ en fonction de T_{HP} pourra être dégagée.

$\varphi_{cond 1}$, $\varphi_{cond 2}$ et φ_{conv} sont décrites par les relations suivantes :

$$\varphi_{cond 1} = -\lambda_{HP} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} = -\lambda_{HP} \cdot \frac{(T_{12} - T_{HP})}{e_{HP}} \quad (I.39)$$

où : λ_{HP} : conductivité thermique de la plaque chauffante

$$\varphi_{cond 2} = -\lambda_{substrat} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} = -\lambda_{substrat} \cdot \frac{(T_{substrat} - T_{12})}{e_{substrat}} \quad (I.40)$$

où : $\lambda_{substrat}$: conductivité thermique du substrat

$$\varphi_{conv} = h \cdot (T_{substrat} - T_0) \quad (I.41)$$

où : h : le coefficient d'échange par convection

D'après l'égalité (I.38) et les formules (I.39) et (I.40), la température d'interface T_{12} est déterminée selon la relation suivante :

$$T_{12} = \frac{\frac{\lambda_{HP}}{e_{HP}} T_{HP} + \frac{\lambda_{substrat}}{e_{substrat}} T_{substrat}}{\frac{\lambda_{HP}}{e_{HP}} + \frac{\lambda_{substrat}}{e_{substrat}}} \quad (I.42)$$

Des relations (I.39) et (I.41) et de la formule de T_{12} , la formule (I.43) décrite ci-dessous donne la température $T_{substrat}$ en fonction des données du problème. La constante sans unité Y suivante est posée pour simplifier les calculs $Y = \frac{\lambda_{HP} \cdot \lambda_{substrat}}{h \cdot e_{HP} \cdot e_{substrat} \left(\frac{\lambda_{HP}}{e_{HP}} + \frac{\lambda_{substrat}}{e_{substrat}} \right)}$:

$$T_{substrat} = \frac{T_0 + Y \cdot T_{HP}}{1 + Y} \quad (I.43)$$

L'application numérique de ce calcul a été réalisée avec les données concernant la plaque chauffante qui sera décrite à la section II.2.1.b. Les propriétés thermiques du substrat sont celles d'un verre de type borosilicaté (Cf. justifications section IV.1.1.b). Nous avons donc $\lambda_{HP} = 140 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $e_{HP} = 1.25 \text{ mm}$ pour la plaque et $\lambda_{substrat} = 1.2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $e_{substrat} = 1 \text{ mm}$ pour le substrat de verre.

Dans un premier temps, h et T_0 sont pris égaux à $10 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ et 20°C . Ceci correspond à un régime de convection naturelle sous température ambiante. Le calcul donne pour une température imposée $T_{HP} = 500^\circ\text{C}$, $T_{substrat} = 496^\circ\text{C}$.

Nous avons donc une différence de température de la surface de nos dépôts de quelques degrés. Cependant, le coefficient h dépend des paramètres de dépôt et, entre autres, des propriétés du gaz porteur. Avec un débit de gaz porteur, la température de surface diminue car la surface est soumise à un régime de convection forcée. Du point de vue de T_0 , la température peut être considérée comme constante car elle correspond à la température de gaz en permanence renouvelée. Le calcul a été refait pour une valeur de h plus élevée comme par exemple $50 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ et donne $T_{substrat} = 481^\circ\text{C}$.

Ce dernier calcul montre la difficulté de connaître tous les paramètres d'un dépôt. La CVD comme la Spray CVD sont des problèmes complexes avec des phénomènes physiques interagissant tous entre eux. La température de surface ne peut être connue précisément mais elle est reproductible à conditions identiques (T_{HP} , débit de gaz, etc.).

I.3.3.b. Chauffage infrarouge

Le **mode de chauffage** décrit dans cette partie est fourni par des **lampes infrarouges**. Le chauffage infrarouge est basé sur le contrôle de la puissance des lampes. Avec asservissement de la température du susceptible et de la puissance des lampes, un contrôle précis de la température est réalisé. La figure I.19 représente le bilan énergétique d'une lampe. 86.4% de l'énergie initiale électrique est transformée en radiations infrarouges. Les pertes, dues à l'absorption de l'ampoule à quartz et aux pertes électriques, s'élèvent à 6.5 %. Les radiations infrarouges émises par les lampes sont ensuite **absorbées par un susceptible** assurant le maintien en température du substrat.

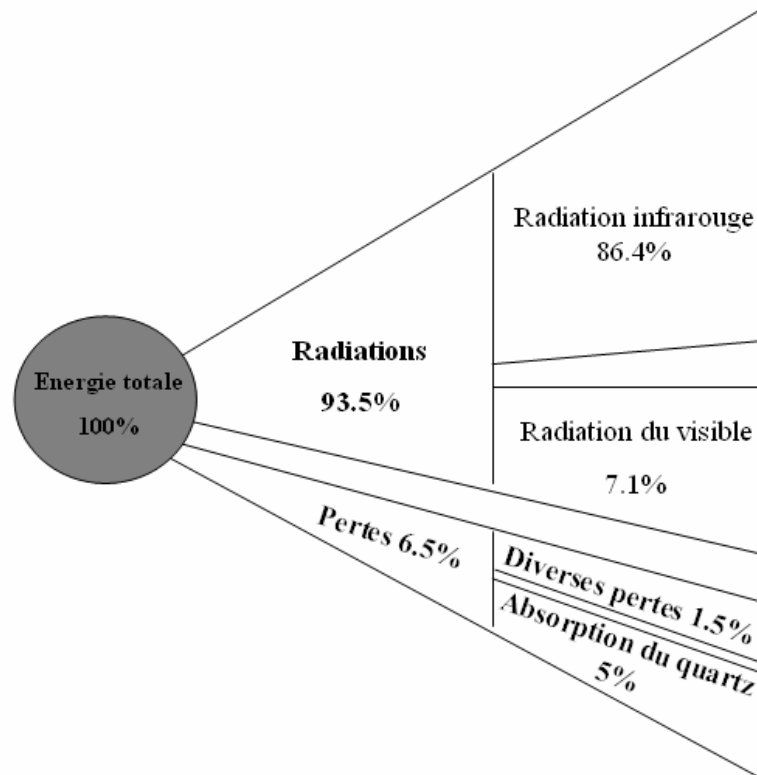


Figure I.19 : Représentation du rapport entre les énergies radiatives émises par la lampe et ses pertes thermiques. Les diverses pertes sont principalement dues aux pertes électriques aux bornes de la lampe.

Chaque lampe est constituée d'un filament de tungstène situé au centre d'une ampoule de quartz (Figure I.20). Les lampes utilisées sont commercialisées par la société USHIO [117]. D'après leurs caractéristiques lorsqu'elles sont traversées par un fort courant (environ 8A) correspondant avec une puissance de 1200W par lampe, elles émettent un **spectre centré sur la longueur d'onde de 1 μm** avec une température du filament de 2600 K. La courbe en pointillé de la figure I.21 représente l'allure d'un spectre pour une température du filament de 2456 K. La fenêtre optique du quartz étant de 250 nm à 3500 nm, le spectre caractéristique d'une lampe est donc compris entre ces deux valeurs.

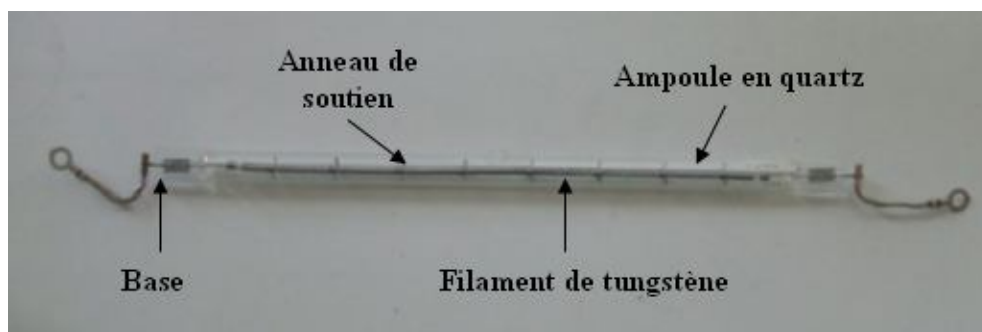


Figure I.20 : Détail d'une lampe infrarouge.

En considérant le chauffage par rayonnement, le calcul de la température de la surface du substrat devient un problème beaucoup plus complexe. Les équations ne peuvent être

résolues analytiquement. De plus, le substrat traversé par le rayonnement infrarouge absorbe une partie de cette énergie. Le graphique de la figure I.19 superpose le spectre d'émission d'une lampe à 26 % de sa puissance maximale au spectre d'absorption d'un substrat de verre borosilicaté. Ce dernier a été calculé à partir des données du fournisseur de ces substrats.

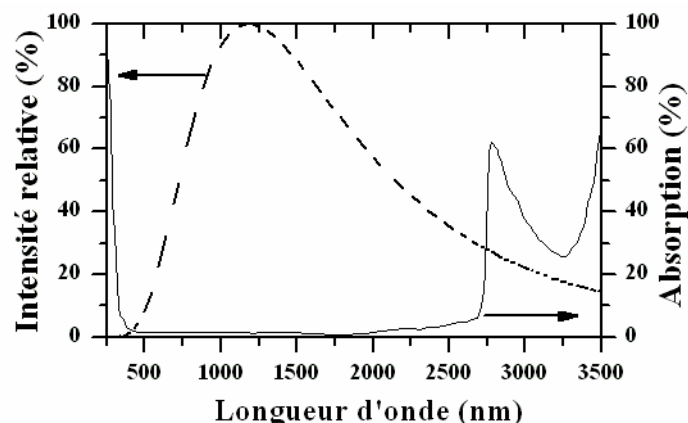


Figure I.21 : Spectre d'absorption du substrat borosilicaté (trait plein) et spectre d'intensité relative émis par une lampe infrarouge (trait pointillé).

Le pourcentage absorbé par le substrat de verre est de 5.62 % de la puissance émise par une lampe. Aussi faible soit elle, cette absorption augmente la température du substrat. Nous supposons que la température du substrat avec un chauffage infrarouge est plus élevée qu'avec un chauffage classique.

I.3.4. Association spray pour les dépôts de TCO et lampes infrarouges

L'utilisation de lampes infrarouges comme mode de chauffage est commune pour la méthode appelée RTCVD (Rapid Thermal CVD) découlant des procédés RTP (Rapid Thermal Process). De nombreux travaux citant cette technique portent sur les dépôts de silicium et ses dérivés pour applications microélectroniques [118 - 122]. Très peu d'études utilisent cette technique pour les dépôts de TCO. On peut citer tout de même les travaux de Koutsogianni et Tsamakis qui ont déposé du SnO_2 en sublimant du SnCl_4 à partir d'une technique APCVD (Atmospheric pressure CVD) utilisant des lampes infrarouges comme mode de chauffage [123].

L'originalité de notre étude est d'associer les performances d'un dépôt de RTCVD avec la facilité d'utilisation d'un spray. Le rayonnement issu des lampes infrarouges pourrait avoir une influence sur de tels dépôts. Le schéma de la figure I.22 symbolise un dépôt de Spray CVD assisté de lampes infrarouges. Les zones 1 et 2 correspondent aux zones d'influence potentielle du rayonnement infrarouge sur le procédé.

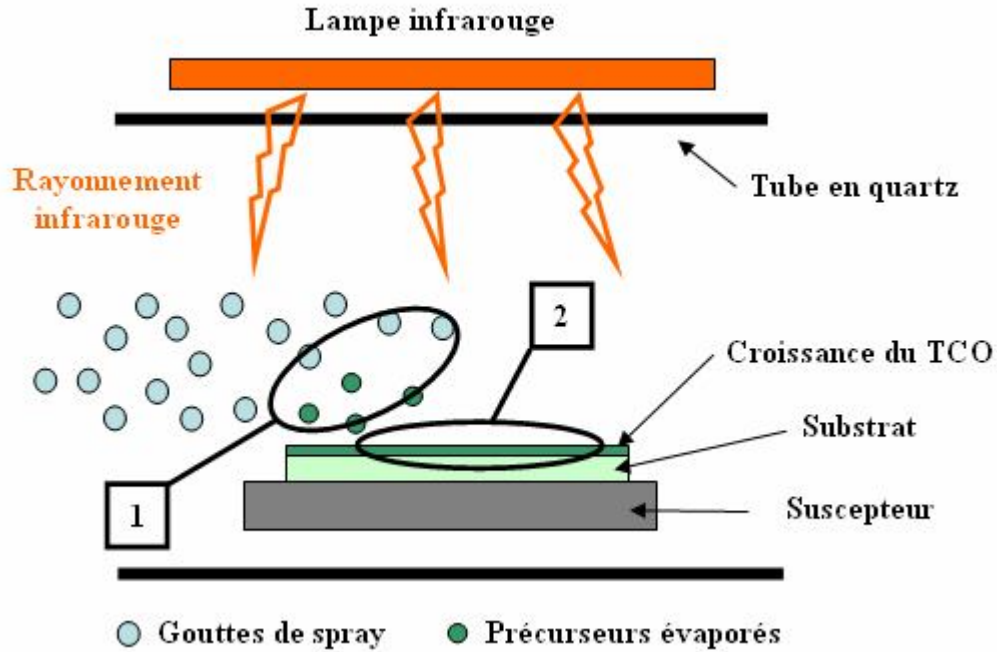


Figure I.22 : Représentation schématique d'un dépôt de Spray CVD par chauffage induit par des lampes infrarouges.

D'une part, la **zone 1** correspond à l'évaporation des gouttes de solution arrivant près de la surface chaude du substrat. La première influence des infrarouges peut avoir lieu à ce moment du procédé. L'absorption d'énergie thermique provenant du rayonnement infrarouge par les gouttes accélérerait l'évaporation. Des travaux théoriques menés par Tseng et Viskanta démontrent avec un modèle théorique complet l'augmentation de l'évaporation d'une goutte absorbant un rayonnement [124]. Par exemple, l'eau absorbe fortement les infrarouges au-delà de $2.3\ \mu\text{m}$ [125]. L'utilisation d'un tel solvant permettrait d'augmenter l'évaporation des gouttes d'eau. Certains précurseurs pourraient aussi présenter une absorption dans l'infrarouge proche et favoriser leur mise en phase vapeur à la surface du substrat.

D'autre part, un autre phénomène d'absorption peut jouer un rôle dans la croissance des dépôts de TCO, **zone 2**. Nous avons vu à la section I.1.2.b que les TCO présentaient un pic d'absorption centré sur la fréquence de plasma. Cette absorption est due aux électrons libres dans la couche. Une augmentation de la température de la couche pourrait donc avoir lieu en comparaison à un dépôt classique utilisant une plaque chauffante.

Par conséquent, une attention sera portée à ces deux possibilités d'interaction du rayonnement infrarouge sur les propriétés des dépôts présentés dans ce manuscrit.

I.4. Problématique de la thèse

L'objectif de ce travail consiste à considérer les dépôts de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par une technique innovante de Spray CVD pour une application photovoltaïque. Cette technique de dépôt emploie des lampes infrarouges en tant que source de chaleur. A notre connaissance, cette association spray et lampes infrarouges n'a jamais été étudiée. Une attention particulière sera portée à la résolution de notre problématique par des méthodes de dépôts simples et économiques.

La stratégie pour répondre à cette problématique comporte deux points importants.

Le *premier*, consiste à la **validation du procédé et des dépôts** suivant ce schéma (Chapitre IV) :

- Réalisation d'un bâti de Spray CVD assisté d'un chauffage à lampes infrarouges
- Optimisation des paramètres de dépôt
- Validation de ce procédé par caractérisation des dépôts d'oxyde d'étain
- Applications des couches minces en tant qu'électrode transparente

Le *second*, souligne **l'influence des lampes infrarouges sur les propriétés** des dépôts. Pour réaliser ce travail, les étapes suivantes ont été réalisées (Chapitre V) :

- Utilisation d'un réacteur R&D pour un meilleur contrôle des paramètres
- Optimisation des paramètres de dépôts
- Validation de ce procédé par caractérisation des dépôts d'oxyde de zinc
- Confrontation du chauffage infrarouge à un chauffage classique (plaque chauffante)

Références du chapitre I

- [1] K. Badeker, *Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds*, Ann. Phys. 22, 749 (1907)
- [2] www.scopus.com.
- [3] J.-C. Manificier, L. Szepessy, J. F. Bresse, M. Perotin, and R. Stuck, *In₂O₃:(Sn) and SnO₂:(F) films - Application to solar energy conversion; part 1 - Preparation and characterization*, Materials Research Bulletin, 1979, 14(1), p. 109-119.
- [4] J.-C. Manificier, L. Szepessy, J. F. Bresse, M. Perotin, and R. Stuck, *In₂O₃:(Sn) and SnO₂:(F) films - Application to solar energy conversion part II - Electrical and optical properties*, Materials Research Bulletin, 1979, 14(2), p. 163-175.
- [5] J.C. Manificier, J.P. Fillard, and J.M. Bind, *Deposition of In₂O₃SnO₂ layers on glass substrates using a spraying method*, Thin Solid Films, 1981, 77(1-3), p. 67-80.
- [6] J.C. Manificier, *Thin metallic oxides as transparent conductors*, Thin Solid Films, 1982, 90(3), p. 297-308.
- [7] www.nanomarkets.net.
- [8] R.L. David, *Handbook of Chemistry and Physics 85ème édition*. 2005: CRC Press, Boca Raton, Floride.
- [9] www.nrel.gov
- [10] A. Thelen, H König, *Elektrische Leitfähigkeit und Struktur aufgestäubter Indiumoxydschichten*, Naturwissenschaften, 43, 297, (1956)
- [11] S. Narushima, M. Orita, M. Hirano, H. Hosono, *Electronic structure and transport properties in the transparent amorphous oxide semiconductor 2 CdO·GeO₂*, Phys. Rev. B, 2002, 66(035203).
- [12] E. Fortunato, N. Correia, and P. Barquinha, C. Costa, L. Pereira, G. Gonçalves, R. Martins. *Paper field effect transistor*. in *Proc. SPIE*, Vol. 7217, 72170K. 2009.
- [13] A. Zylbersztein and N.F. Mott, *Metal-insulator transition in vanadium dioxide*, Physical Review B, 1975, 11(11), p. 4383-4395.
- [14] Y. Paz, Z. Luo, L. Rabenberg, A. Heller, *Photooxidative self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass*, Journal of Materials Research, 1995, 10(11), p. 2842-2848.
- [15] A. Zaleska, E. Grabowska, J.W. Sobczak, M. Gazda, J. Hupka, *Photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under visible light: The effect of boron content, calcination temperature and TiO₂ matrix*, Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 89(3-4), p. 469-475.

- [16] B. Liu, X. Wang, G. Cai, L. Wen, Y. Song and X. Zhao, *Low temperature fabrication of V-doped TiO₂ nanoparticles, structure and photocatalytic studies*, Journal of Hazardous Materials, 2009, 169(1-3), p. 1112-1118.
- [17] T. Minami, *New n-type transparent conducting oxides*, MRS Bulletin 25/8 (2000) 38.
- [18] M.A. Marquardt, N.A. Ashmore, and D.P. Cann, *Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure*, Thin Solid Films, 2006, 496(1), p. 146-156.
- [19] D.S. Ghosh, *et al.*, *Widely transparent electrodes based on ultrathin metals*, Optics Letters, 2009, 34(3), p. 325-327.
- [20] S.-I. Na, S.S. Kim, J. Jang, D.-Y. Kim, *Efficient and flexible ITO-free organic solar cells using highly conductive polymer anodes*, Advanced Materials, 2008, 20(21), p. 4061-4067.
- [21] E. Elangovan, K. Ramamurthi, *A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films*, Applied Surface Science, 2005, 249, p. 183-196.
- [22] P. Drude, Ann. Phys., 1900, 3, p. 369.
- [23] T.J. Coutts, D.L. Young, and X. Li, *Characterization of transparent conducting oxides*, MRS Bulletin, 2000, 25(8), p. 58-65.
- [24] D. Raviendra and J.K. Sharma, *Electroless deposition of SnO₂ and antimony doped SnO₂ films*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1985, 46(8), p. 945-950.
- [25] E. Savarimuthu, K.C. Lalithambika, A. Moses Ezhil Raj, L.C. Nehru, S. Ramamurthy, A. Thayumanavan, C. Sanjeeviraja, and M. Jayachandran, *Synthesis and materials properties of transparent conducting In₂O₃ films prepared by sol-gel-spin coating technique*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007, 68(7), p. 1380-1389.
- [26] C. Kiliç and A. Zunger, *Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO₂*, Physical Review Letters, 2002, 88(9), p. 955011-955014.
- [27] C.G. Fonstad, R.H. Rediker, *Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals.*, Journal of Applied Physics, 1971, 42(7), p. 2911-2918.
- [28] S. Samson, C.G. Fonstad, *Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals*, Journal of Applied Physics, 1973, 44(10), p. 4618-4621.
- [29] A. Janotti and C.G. Van De Walle, *Native point defects in ZnO*, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 2007, 76(16).
- [30] S. Parthiban, V. Gokulakrishnan, K. Ramamurthi, E. Elangovan, R. Martins, E. Fortunato, and R. Ganesan, *High near-infrared transparent molybdenum-doped indium oxide thin films for nanocrystalline silicon solar cell applications*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009, 93(1), p. 92-97.

- [31] M.F.A.M. Van Hest, M.S. Dabney, J.D. Perkins, D.S. Ginley, and M.P. Taylor, *Titanium-doped indium oxide: A high-mobility transparent conductor*, Applied Physics Letters, 2005, 87(3), p. 1-3.
- [32] R. Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi, *Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties*, Journal of Applied Physics, 1998, 83(5), p. 2631-2645.
- [33] K.H. Kim, K.C. Park, and D.Y. Ma, *Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering*, Journal of Applied Physics, 1997, 81(12), p. 7764-7772.
- [34] V. Assunção, E. Fortunato, A. Marques, H. A. Guas, I. Ferreira, M.E.V. Costa, and R. Martins, *Influence of the deposition pressure on the properties of transparent and conductive ZnO:Ga thin-film produced by r.f. sputtering at room temperature*, Thin Solid Films, 2003, 427(1-2), p. 401-405.
- [35] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F.B. Fernandes, P. Vilarinho, and R. Martins, *Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films*, Vacuum, 2002, 64, p. 281-285.
- [36] C. Terrier, J.P. Chatelon, and J.A. Roger, *Electrical and optical properties of Sb:SnO₂ thin films obtained by the sol-gel method*, Thin Solid Films, 1997, 295(1-2), p. 95-100.
- [37] Y. Wang, T. Brezesinski, M. Antonietti, and B. Smarsly, *Ordered mesoporous Sb-, Nb-, and Ta-doped SnO₂ thin films with adjustable doping levels and high electrical conductivity*, ACS Nano, 2009, 3(6), p. 1373-1378.
- [38] G. Korotcenkov, S.D. Hana,, *(Cu, Fe, Co, or Ni)-doped tin dioxide films deposited by spray pyrolysis : Doping influence on thermal stability of the film structure*, Materials Chemistry and Physics, 2009, 113, p. 756-763.
- [39] M. Jiang, X. Liu, *Structural, electrical and optical properties of Al-Ti codoped ZnO (ZATO) thin films prepared by RF magnetron sputtering*, Applied Surface Science, 2008, 255, p. 3175-3178.
- [40] A.E. Rakhshani, Y. Makdisi, and H.A. Ramazaniyan, *Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films*, Journal of Applied Physics, 1998, 83(2), p. 1049-1057.
- [41] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, and M.G. Takwale, *Deposition and characterization of transparent and conductive sprayed ZnO:B thin films*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005, 66(10), p. 1779-1782.
- [42] A. Ortiz, C. Falcony, J.A. Hernandez, M. Garcia, and J.C. Alonso, *Photoluminescent characteristics of lithium-doped zinc oxide films deposited by spray pyrolysis*, Thin Solid Films, 1997, 293(1-2), p. 103-107.
- [43] S.B. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger, *Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO*, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 2001, 63(7), p. 0752051-0752057.

- [44] T.M. Barnes, K. Olson, and C.A. Wolden, *On the formation and stability of p-type conductivity in nitrogen-doped zinc oxide*, Applied Physics Letters, 2005, 86(11), p. 1-3.
- [45] J.G. Lu, Z.Z. Ye, F. Zhuge, Y.J. Zeng, B.H. Zhao, L.P. Zhu, *p-type conduction in N-Al co-doped ZnO thin films*, Appl. Phys. Lett., 2004, 85(15), p. 31–34.
- [46] J. Ni, X. Zhao, X. Zheng, J. Zhao, and B. Liu, *Electrical, structural, photoluminescence and optical properties of p-type conducting, antimony-doped SnO₂ thin films*, Acta Materialia, 2009, 57(1), p. 278-285.
- [47] R. Nagarajan, N. Duan, M.K. Jayaraj, J. Li, K.A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tate, and A.W. Sleight, *p-Type conductivity in the delafossite structure*, International Journal of Inorganic Materials, 2001, 3(3), p. 265-270.
- [48] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂*, Nature, 1997, 389, p. 939–942.
- [49] N.F. Mott, *On the transition to metallic conduction in semiconductors*, Can. J. Phys., 34, 1356 (1956)
- [50] I. Hamberg, C.G. Granqvist, *Evaporated Sn-Doped In₂O₃ Films: Basic Optical Properties and Applications to Energy-Efficient Windows*, J. Appl. Phys., 60, R123 (1986)
- [51] H. Köstlin, R. Jost, W. Lems, Phys. Status Solidi A 29, 87 (1975)
- [52] K.S. Ramaiah, V.S. Raja, *Structural and electrical properties of fluorine doped tin oxide films prepared by spray-pyrolysis technique*, Applied Surface Science 253 (2006) 1451-1458
- [53] H. Brooks, in *Advances in electronics and electron physics*, Chapter 7, p85, (1955)
- [54] R.B. Dingle, *Scattering of electrons and holes by charged donors and acceptors in semiconductors*, Philos. Mag. 46, 831 (1955).
- [55] E.J. Moore, *Quantum-Transport Theories and Multiple Scattering in Doped Semiconductors. II. Mobility of n-type Gallium Arsenide*, Phys. Rev. 160, 618 (1967)
- [56] T. Pisarkiewicz, K. Zakrzewska & E. Leja, *Scattering of charge carriers in transparent and conducting thin oxide films with a non-parabolic conduction band*, Thin Solid Films 174, 217 (1989)
- [57] J. Y. W. Seto, *The electrical properties of polycrystalline silicon films*, J. Appl. Phys. 46, 5247 (1975).
- [58] S. Bandyopadhyay, G.K. Paul, R. Roy, S.K. Sen, and S. Sen, *Study of structural and electrical properties of grain-boundary modified ZnO films prepared by sol-gel technique*, Materials Chemistry and Physics, 2002, 74(1), p. 83-91.
- [59] M. Batzill, U. Diebold, *The surface and materials science of tin oxide*, Progress in Surface Science, 2005, 79, p. 47–154

- [60] D. Davazoglou, *Optical properties of SnO₂ thin films grown by atmospheric pressure chemical vapour deposition oxidizing SnCl₄*, Thin Solid Films, 1997, 302, p. 204-213.
- [61] R.G. Gordon, *Criteria for Choosing Transparent Conductors*, MRS Bulletin, 2000.
- [62] G. Haacke, *New figure of merit for transparent conductors*, Journal of Applied Physics, Vol. 47, N° 9, September 1976
- [63] I. Stambolova, K. Konstantinov, *Lanthanum doped SnO₂ and ZnO thin films sensitive to ethanol and humidity*, Materials Chemistry and Physics, 2000, 63, p. 104-108.
- [64] S.T. Shishiyanu, T.S. Shishiyanu, *Sensing characteristics of tin-doped ZnO thin films as NO₂ gas sensor*, Sensors and Actuators B, 2005, 107, p. 379-386.
- [65] A. Salehi, M. Gholizade, *Gas sensing properties of indium doped SnO₂ thin films with variations in indium concentration*, Sensors and Actuators B, 2003, 89, p. 173-179.
- [66] T. Miyata, Hikosaka, T. Minami, T., *High sensitivity chlorine gas sensors using multicomponent transparent conducting oxide thin films*, Sensors and Actuators, B: Chemical, 2000, 69(1), p. 16-21.
- [67] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, *Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements*, Sensors and Actuators: B. Chemical, 1991, 3(2), p. 147-155.
- [68] Q. Wan, Q.H. Li, Y.J. Chen, T.H. Wang, X.L. He, J.P. Li, and C.L. Lin, *Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors*, Applied Physics Letters, 2004, 84(18), p. 3654-3656.
- [69] C. Jie, G. Xin-shi, *Single-layer heat mirror films and an improved method for evaluation of its optical and radiative properties in infrared*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 1998, 55, p. 323-329.
- [70] P. Jin, L. Miao, *Formation and characterization of TiO₂ thin films with application to a multifunctional heat mirror*, Applied Surface Science, 2003, 212-213, p. 775-781.
- [71] Z. Peng, Y. Wang, Y. Du, D. Lu, and D. Sun, *Phase transition and IR properties of tungsten-doped vanadium dioxide nanopowders*, Journal of Alloys and Compounds, 2009, 480(2), p. 537-540.
- [72] G.A. Niklasson and C.G. Granqvist, *Electrochromics for smart windows: Thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these*, Journal of Materials Chemistry, 2007, 17(2), p. 127-156.
- [73] D.R. Rosseinsky and R.J. Mortimer, *Electrochromic systems and the prospects for devices*, Advanced Materials, 2001, 13(11), p. 783-793.
- [74] P.R. Somani and S. Radhakrishnan, *Electrochromic materials and devices: Present and future*, Materials Chemistry and Physics, 2003, 77(1), p. 117-133.

- [75] J.Y. Lee, J.H. Lee, H. Seung Kim, C.-H. Lee, H.-S. Ahn, H.K. Cho, Y.Y. Kim, B.H. Kong, and H.S. Lee, *A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED*, Thin Solid Films, 2009, 517(17), p. 5157-5160.
- [76] H. Ohta, K.-I. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, and H. Hosono, *Current injection emission from a transparent p-n junction composed of p-SrCu₂O₂/n-ZnO*, Applied Physics Letters, 2000, 77(4), p. 475-477.
- [77] J.Z. Zhao, H.W. Liang, J.C. Sun, J.M. Bian, Q.J. Feng, L.Z. Hu, H.Q. Zhang, X.P. Liang, Y.M. Luo, and G.T. Du, *Electroluminescence from n-ZnO/p-ZnO:Sb homojunction light emitting diode on sapphire substrate with metal-organic precursors doped p-type ZnO layer grown by MOCVD technology*, Journal of Physics D: Applied Physics, 2008, 41(19).
- [78] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S.F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO*, Nature Materials, 2005, 4(1), p. 42-45.
- [79] Aktaruzzaman, A.F., Sharma, G.L., Malhotra, L.K., *Electrical, optical and annealing characteristics of ZnO:Al films prepared by spray pyrolysis*, Thin Solid Films 198 (1-2), pp. 67-74, 1991
- [80] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, D. C. Paine, *Conducting Oxides for Photovoltaics*, MRS Bulletin, vol. 32, 2007
- [81] H.H. Afify, R.S. Momtaz, W.A. Badawy, and S.A. Nasser, *Some physical properties of fluorine-doped SnO₂ films prepared by spray pyrolysis*, Journal of Materials Science, 1991, 2(1), p. 40-45.
- [82] A. De and S. Ray, *Study of the structural and electronic properties of magnetron sputtered tin oxide films*, Journal of Physics D: Applied Physics, 1991, 24(5), p. 719-726.
- [83] E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta, and K.L. Chopra, *Electrical and optical properties of tin oxide films doped with F and (Sb+F)*, Journal of Applied Physics, 1982, 53(3), p. 1615-1621.
- [84] J.W. Bae, S.W. Lee, and G.Y. Yeom, *Doped-fluorine on electrical and optical properties of tin oxide films grown by ozone-assisted thermal CVD*, Journal of the Electrochemical Society, 2007, 154(1), p. D34-D37.
- [85] Z.B. Zhou, R.Q. Cui, Q.J. Pang, Y.D. Wang, F.Y. Meng, T.T. Sun, Z.M. Ding, and X.B. Yu, *Preparation of indium tin oxide films and doped tin oxide films by an ultrasonic spray CVD process*, Applied Surface Science, 2001, 172(3-4), p. 245-252.
- [86] S. Schiller, G. Beister, E. Buedke, H.-J. Becker, and H. Schicht, *Properties of cadmium stannate thin films produced by reactive high rate d.c. magnetron-plasmatron sputtering*, Thin Solid Films, 1982, 96(2), p. 113-120.

- [87] H.M. Ali, H.A. Mohamed, M.M. Wakkad, and M.F. Hasaneen, *Optical and electrical properties of tin-doped cadmium oxide films prepared by electron beam technique*, Japanese Journal of Applied Physics, 2009, 48(4).
- [88] H. Kaneko and K. Miyake, *Physical properties of antimony-doped tin oxide thick films*, Journal of Applied Physics, 1982, 53(5), p. 3629-3633.
- [89] S.U. Lee, B. Hong, and W.S. Choi, *Structural, electrical, and optical properties of antimony-doped tin oxide films prepared at room temperature by radio frequency magnetron sputtering for transparent electrodes*, Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films, 2009, 27(4), p. 996-1000.
- [90] C.A. Pan and T.P. Ma, *Highly transparent conductive films of thermally evaporated In₂O₃*, Journal of Electronic Materials, 1981, 10(1), p. 43-57.
- [91] M. Girtan, H. Cachet, and G.I. Rusu, *On the physical properties of indium oxide thin films deposited by pyrosol in comparison with films deposited by pneumatic spray pyrolysis*, Thin Solid Films, 427 (1-2), 2003, 406-410.
- [92] F.O. Adurodija, H. Izumi, T. Ishihara, H. Yoshioka, H. Matsui, and M. Motoyama, *Low-temperature growth of low-resistivity indium-tin-oxide thin films by pulsed laser deposition*, Vacuum, 2000, 59(2-3), p. 641-648.
- [93] C. Geoffroy, G. Campet, F. Menil, J. Portier, J. Salardenne, G. Couturier, *Optical and electrical properties of SnO₂:F thin films obtained by R.F. sputtering with various targets.*, Active and Passive Elec. Comp., 1991, 14, p. 111-118.
- [94] W.-N. Miao, X.-F. Li, Q. Zhang, L. Huang, Z.-J. Zhang, L. Zhang, and X.-J. Yan, *Transparent conductive In₂O₃:Mo thin films prepared by reactive direct current magnetron sputtering at room temperature*, Thin Solid Films, 2006, 500(1-2), p. 70-73.
- [95] S.A. Agnihotry, K.K. Saini, T.K. Saxena, K.C. Nagpal, and S. Chandra, *Studies on e-beam deposited transparent conductive films of In₂O₃:Sn at moderate substrate temperatures*, Journal of Physics D: Applied Physics, 1985, 18(10), p. 2087-2096.
- [96] K. Sreenivas, T. Sudersena Rao, A. Mansingh, and S. Chandra, *Preparation and characterization of rf sputtered indium tin oxide films*, Journal of Applied Physics, 1985, 57(2), p. 384-392.
- [97] P.K. Biswas, A. De, N.C. Pramanik, P.K. Chakraborty, K. Ortner, V. Hock, and S. Korder, *Effects of tin on IR reflectivity, thermal emissivity, Hall mobility and plasma wavelength of sol-gel indium tin oxide films on glass*, Materials Letters, 2003, 57(15), p. 2326-2332.
- [98] A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, A. Mori, M. Okuda, *Highly conducting transparent indium tin oxide films prepared by pulsed laser deposition*, Thin Solid Films 411, 23 (2002).
- [99] J.B. Webb, D.F. Williams & M. Buchanan, *Transparent and highly conductive films of ZnO prepared by rf reactive magnetron sputtering*, Appl. Phys. Lett. 39, 640 (1981).

- [100] A. Yamada, B. Sang, and M. Konagai, *Atomic layer deposition of ZnO transparent conducting oxides*, Applied Surface Science, 1997, 112, p. 216-222.
- [101] A. Sarkar, S. Ghosh, S. Chaudhuri, and A.K. Pal, *Studies on electron transport properties and the Burstein-Moss shift in indium-doped ZnO films*, Thin Solid Films, 1991, 204(2), p. 255-264.
- [102] B.H. Choi, H.B. Im, J.S. Song, and K.H. Yoon, *Optical and electrical properties of Ga₂O₃doped ZnO films prepared by r.f. sputtering*, Thin Solid Films, 1990, 194(1-2 pt 2), p. 712-720.
- [103] M. de la L. Olvera, H. Gómez, and A. Maldonado, *Doping, vacuum annealing, and thickness effect on the physical properties of zinc oxide films deposited by spray pyrolysis*, Solar Energy Materials and Solar Cells 2007, 91(15-16), p. 1449-1453.
- [104] D.S. Ghosh, L. Martinez, S. Giurgola, P. Vergani, and V. Pruneri, *Widely transparent electrodes based on ultrathin metals*, Optics Letters, 2009, 34(3), p. 325-327.
- [105] J. Hu & R.G. Gordon, *Textured aluminum-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical-vapor deposition*, J. Appl. Phys. 71, 880 (1992).
- [106] E.J. Lavernia and Y. Wu, *Spray atomization and deposition*, Editions Wiley, 1996
- [107] A. Frohn, N. Roth, *Dynamics of Droplets*, Editions Springer, 2000
- [108] D. Royer, E. Dieulesaint, *Acoustique - Propagation dans un fluide*, Technique de l'ingénieur, AF 3812
- [109] C. Dumouchel, D. Sindayihebura, L. Bolle, *Application of the maximun entropy formalism on sprays produced by ultrasonic atomizers*, Part. Part. Syst. Charact. 20 (2003) 150-161.
- [110] R. Rajan, A.B. Pandit, *Correlations to predict droplet size in ultrasonic atomisation*, Ultrasonics 39 (2001) 235-255.
- [111] R. J. Lang, *Ultrasonic atomization of liquids*, J. Acoust. Soc. Am. 34 (1962) 6-9.
- [112] M. Dobre, L. Bolle, *Practical design of ultrasonic spray devices : experimental testing of several atomizers geometries*, Experimental Thermal and Fluid Science 26 (2002) 205-211.
- [113] K. Yasuda, Y. Bando, S. Yamaguchi, M. Nakamura, A. Oda and Y. Kawase, *Analysis of concentration characteristics in ultrasonic atomization by droplet diameter distribution*, Ultrasonics Sonochemistry, 12 (2005) 37-41.
- [114] M. Dobre, *Caractérisation stochastique des sprays ultrasoniques : le formalisme de l'entropie maximale*, Université Catholique de Louvain Thèse, mai 2003.
- [115] L.Landau, E. Lifchitz, *Physique théorique : Mécanique des fluides*, Ellipses, 1994.
- [116] E.I. Gershenzon, O.K. Eknadiosyants, *On the mechanism of atomization of liquid in an ultrasonic fountain*, Soviet. Phys. Acoustics, 10, Oct.-Dec. 1964, 156-162.

[117] <http://www.ushio.com/products/heater/index.htm>

[118] W.L. Hill, E.M. Vogel, V. Misra, P.K. McLarty, and J.J. Wortman, *Low-pressure rapid thermal chemical vapor deposition of oxynitride gate dielectrics for TV-channel and P-channel MOSFET's*, IEEE Transactions on Electron Devices, 1996, 43(1), p. 15-22.

[119] D. Angermeier, R. Monna, A. Slaoui, and J.C. Muller, *Modeling and analysis of the silicon epitaxial growth with SiHCl_3 in a horizontal rapid thermal chemical vapor deposition reactor*, Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(9), p. 3256-3261.

[120] C.J. Park, K.H. Cho, Y.H. Kwon, T.W. Kang, H. Cho, and K.L. Wang. *Extended defect states in Ge quantum dots grown by RTCVD*. in *Proceedings - Electrochemical Society*. 2004.

[121] Y.-B. Park, Y.-W. Choi, and X. Li, *Polycrystalline $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ thin film deposition by rapid thermal chemical vapor deposition*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2006, 17(1), p. 27-33.

[122] Y.-F. Hu, H. Shen, X.-Y. Liu, Z.-Q. Guo, and Z.-Y. Liu, *Effect of temperature on growth of polycrystalline silicon thin films prepared via RTCVD*, Huanan Ligong Daxue Xuebao/Journal of South China University of Technology (Natural Science), 2007, 35(4), p. 72-76.

[123] A. Koutsogianni and D. Tsamakis. *Tin oxide APCVD thin films grown by SnCl_4 oxidation on glass and Si substrates in a cold wall reactor*. in *Journal De Physique. IV : JP*. 2001.

[124] C.C. Tseng and R. Viskanta, *Enhancement of water droplet evaporation by radiation absorption*, Fire Safety Journal, 2006, 41(3), p. 236-247

[125] G.M. Harpole, *Radiative absorption by evaporating droplets*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 1980, 23(1), p. 17-26.

CHAPITRE II. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

L'objectif de ce chapitre est de présenter **les réacteurs** utilisés pour ce travail avant d'introduire les résultats concernant les dépôts. Les réacteurs sont basés sur le principe de **spray CVD**. Ils sont composés d'une zone de dépôt et d'un injecteur de spray. Le premier réacteur est issu des travaux de recherches du laboratoire tandis que le second provient du monde industriel.

II.1. Réacteur de Spray CVD expérimental

II.1.1. Conception du réacteur

La **réalisation du bâti** de spray pyrolyse a débuté par une **analyse numérique** du problème. La géométrie du système étudié est présentée à la figure II.1. Ce réacteur simulé se compose d'un tube en quartz horizontal comprenant le suscepteur et le substrat. Trois lampes infrarouges entourées d'un réflecteur en métal sont situées à la verticale du suscepteur. Un injecteur ponctuel est placé en amont du réacteur pour simuler l'injection d'un spray. La simulation numérique de ce système a été réalisée par le logiciel **CFD'ACE**. Cette simulation a permis d'étudier l'écoulement des gaz, le chauffage infrarouge du suscepteur ainsi que le comportement du spray. En effet, le logiciel CFD'ACE est une plateforme multi-physique pouvant simuler des phénomènes physiques complexes. Développé par l'entreprise CFDRC (Computational Fluid Dynamics Research Corporation [1]), il est commercialisé par ESI-Group [2]. CFD'ACE est constitué de trois logiciels interactifs :

- GEOM : un pré-processeur permettant de rentrer la géométrie, le maillage et les conditions limites
- CFD-ACE : un solveur résolvant les équations numériques du système. Il gère des méthodes telles que la méthode Monte-Carlo pour simuler le chauffage infrarouge.
- CFD'VIEW : interface pour apprécier les résultats de la simulation.

Les travaux de thèse de Pierre-Olivier Logerais ont permis de valider l'utilisation de ce logiciel pour simuler un chauffage infrarouge [3].

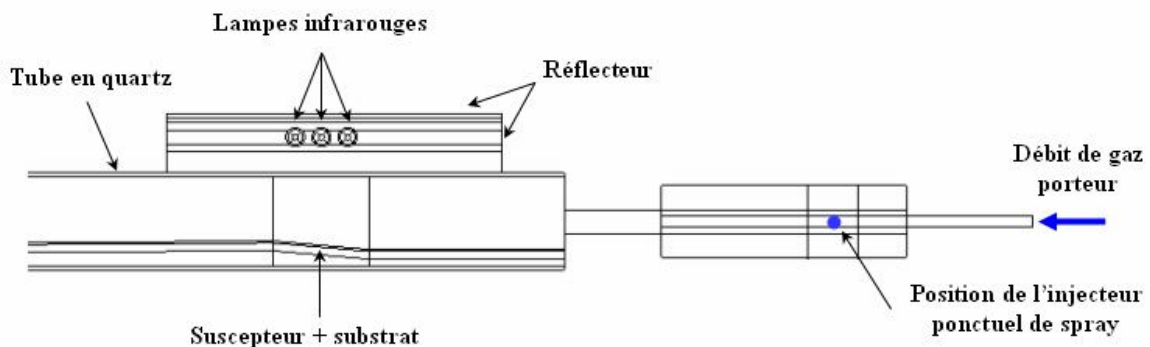


Figure II.1 : Géométrie utilisée pour la simulation numérique sous CFD-Ace.

L'application de ces simulations à un réacteur de Spray CVD a été réalisée par les travaux de M. Girtan. Ses études ont optimisé les valeurs du débit de gaz porteur, de l'inclinaison et de l'épaisseur du suscepteur. Tout d'abord, la simulation de la géométrie horizontale a donné les valeurs de 5° pour l'inclinaison du substrat et un débit de gaz de 2 L/min pour une homogénéité de vitesse à la surface du substrat [4]. L'étude suivante porte sur l'épaisseur du suscepteur et l'homogénéité de température [5]. En conclusion de cette étude, l'épaisseur doit être supérieure à 4 mm pour avoir une meilleure **homogénéité de température** à la surface d'un substrat d'un millimètre d'épaisseur. Avec une épaisseur de suscepteur trop faible, le profil de température devient de plus en plus inhomogène. Enfin, la géométrie validée, l'étude du spray a été entreprise par David Chapron. En 2007, il démontre dans une étude sur la simulation numérique du spray l'existence d'une **sélectivité du diamètre des gouttes** avec ce système horizontal [6]. Seules les gouttes d'un diamètre de moins de quatre microns atteignent le substrat. De plus, une fine distribution et un faible diamètre de goutte améliorent la qualité des dépôts par Spray CVD.

Au vu des résultats des simulations numériques, nous avons entrepris la réalisation de ce réacteur de spray CVD.

II.1.2. Description générale

Le réacteur peut être divisé en deux parties distinctes :

- **La zone de dépôt** où la réaction de spray CVD a lieu
- **L'injecteur de spray** où la solution est atomisée

La première partie de ce système, la zone de dépôt, est constitué d'un tube en quartz dans lequel le substrat de verre est posé sur un **suscepteur en carbure de silicium (SiC)**. Leurs dimensions sont respectivement de 75mm x 25mm x 1mm et 80mm x 30mm x 4mm. Le SiC est un matériau très absorbant dans le domaine infrarouge. Cette propriété nous assure le maintien de la température pendant un dépôt. De plus, il possède une bonne résistance chimique en milieu oxydant puisque le SiC ne s'oxyde qu'à partir de 1100°C sous air. Le type de substrat employé est un verre borosilicaté. Au dessus de ce couple substrat / suscepteur, le chauffage est assuré par des **lampes infrarouges**. Leur rayonnement chauffe le suscepteur. Cet ensemble est composé d'un réflecteur et de trois ou six lampes pour ajuster la puissance désirée et d'un réflecteur. Ce **réflecteur en métal** refroidi par une circulation d'eau permet de concentrer les radiations infrarouges vers le suscepteur. Un système électronique contrôle la puissance délivrée aux lampes. La lecture de la température du suscepteur est donnée par un thermocouple de type K placé en son centre. Tout le réacteur est à **pression atmosphérique**. En définitive, ces différents paramètres nous assurent **un réacteur simple et économique**. La photographie de la figure II.2 détaille la zone de dépôt du réacteur.

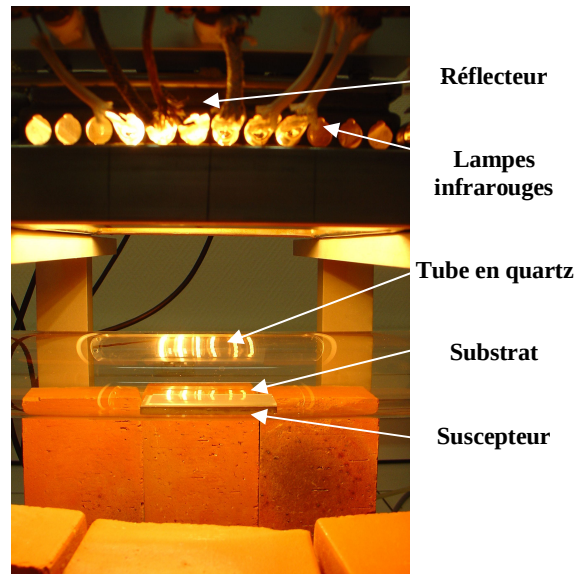


Figure II.2 : Réacteur de Spray CVD.

La seconde partie de ce système est l'injecteur de spray. Ce dispositif est un **système ultrasonique** basé sur les vibrations à très hautes fréquences (plusieurs MHz) d'un **matériau piézoélectrique**. Notre choix s'est arrêté sur ce système car il permet une atomisation plus fine que les systèmes pneumatiques. Ce fin spray est ainsi proche de l'étude numérique menée par D. Chapron. Le **gaz porteur** utilisé dans ce réacteur est de **l'air comprimé** et est contrôlé par un débitmètre à bille. L'ajout de la solution dans le système d'injection se fait par une burette graduée. Le débit de solution est contrôlé afin d'avoir toujours le même débit de spray dans l'injecteur. Une membrane en plastique sépare la solution de l'eau où est plongé le système piézoélectrique. En effet, nos solutions étant à base de produit chloré, le dispositif pourrait subir une érosion détériorant la céramique piézoélectrique. Par ce rajout, nous augmentons la durée de vie de notre système et utilisons moins de solution. La photographie de la figure II.3 représente le dispositif en fonctionnement où le spray généré en continu est poussé par un débit d'air de 2.5 L/min.

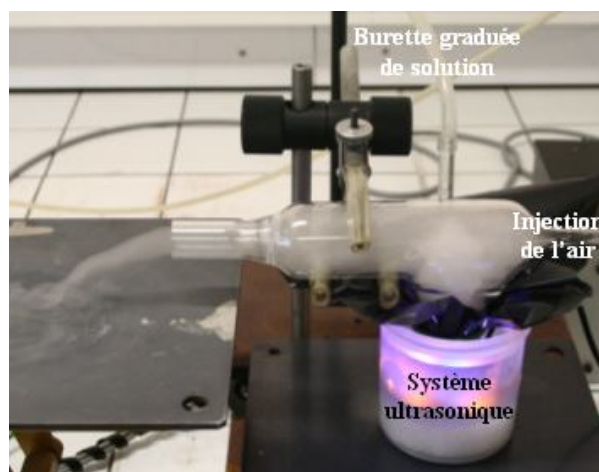


Figure II.3 : Injecteur de spray ultrasonique.

Les caractéristiques du système piézoélectrique utilisé dans l'injecteur sont les suivantes :

- Fréquence de vibration : 1.7 MHz
- Diamètre de la céramique : 15 mm
- Hauteur optimale d'eau au dessus de la céramique pour un bon fonctionnement : 45 – 65 mm
- Débit massique du brouillard pour de l'eau : 90 ml/h soit 25 mg/s
- Puissance : 28.8 W

Pour finir, un schéma complet est donné à la figure II.4 représentant les deux parties du réacteur de spray CVD réalisées au sein du laboratoire.

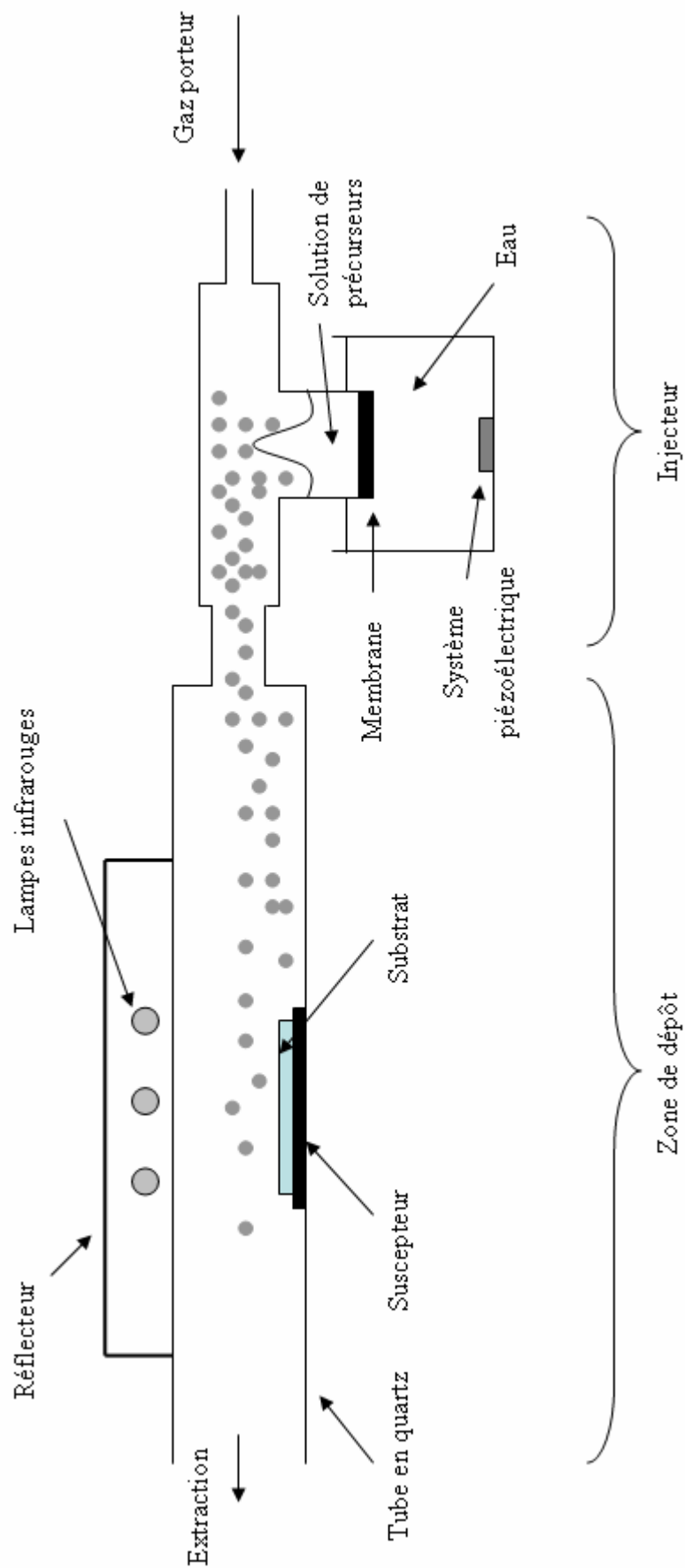


Figure II.4 : Schéma du réacteur de Spray CVD utilisé dans cette étude.

II.1.3. Optimisation des paramètres de l'injecteur ultrasonique

Les données du constructeur du piézoélectrique ne pouvant être appliquées à notre système, nous avons réalisé des mesures pour connaître **le débit massique de notre injecteur**. En effet, le spray est généré dans un dispositif confiné et l'emploi de la membrane en plastique séparant la solution de l'eau peut engendrer des perturbations. Tous les tests ont été réalisés avec de l'eau, solvant utilisé pour nos dépôts. Le schéma de la figure II.5 représente le système piézoélectrique surmonté d'une hauteur d'eau h_e . Au dessus de la membrane, une hauteur h_s de solution se trouve dans l'injecteur. La hauteur h_t est définie comme la somme des deux autres : $h_t = h_e + h_s$. L'optimisation de h_t sert à retrouver le maximum du champ acoustique émis par le système ultrasonique, soit l_0 (Cf. I.3.2). Ce maximum correspond au débit de spray le plus important délivré par le système.

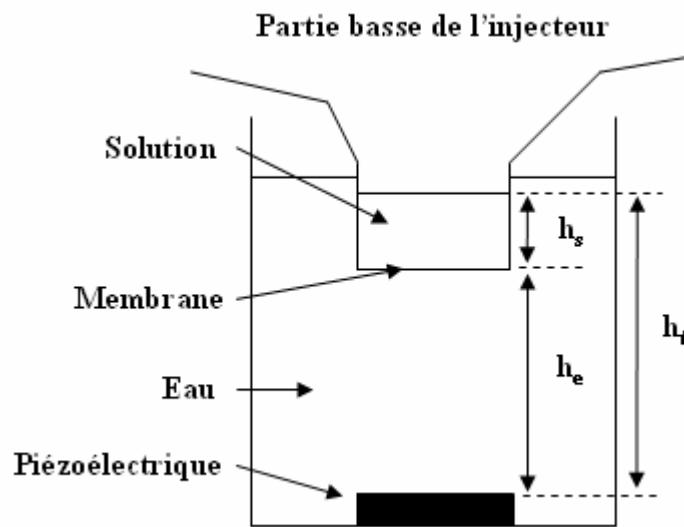


Figure II.5 : Détail du système ultrasonique utilisé dans l'injecteur.

Avant la description des différentes expériences, un calcul d'incertitude a été effectué afin de connaître l'imprécision des mesures réalisées. Pour une mesure de débit massique Dm , les erreurs suivantes ont été prises : $\Delta m = 1$ mg sur la mesure de la masse de spray et $\Delta t = 1$ s sur la mesure du temps. La formule de l'incertitude utilisée est définie ci-dessous :

$$\frac{\Delta Dm}{Dm} = \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta t}{t} \quad (\text{II.1})$$

L'incertitude de mesure est égale à $\Delta Dm = 0.9$ mg/s pour un Dm inférieur à 10 mg/s, ce qui correspond aux barres d'erreurs reportées sur les graphiques de cette étude.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à **l'influence de la variation du débit d'air** de 0.5 L/min jusqu'à 2.5 L/min. Pour une hauteur h_t fixe de 48 mm appliquée à toutes les mesures, le débit massique de spray a été mesuré en sortie de l'injecteur. La hauteur d'eau fixée à 48 mm permet une cohérence dans les mesures car la hauteur d'eau influe sur l'intensité du champ acoustique et sur le débit massique.

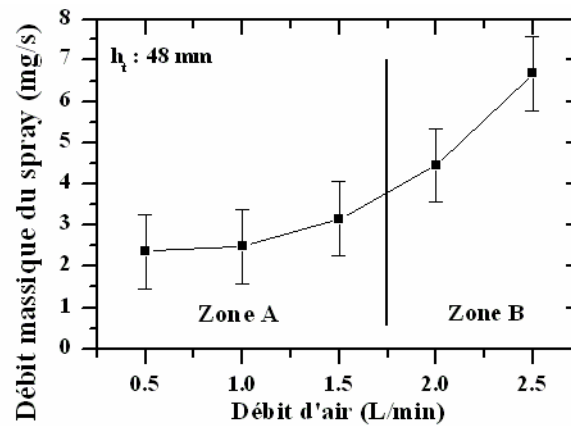


Figure II.6 : Evolution du débit massique de l'injecteur en fonction du débit d'air entrant.

Pour de faibles débits d'air, le débit massique varie très peu et augmente légèrement de 2.5 à 3 mg/s. Au-delà de 1.5 L/min, le débit massique croît plus rapidement avec le débit d'air pour atteindre 6.7 mg/s pour 2.5 L/min. Les résultats sont présentés sur le graphique de la figure II.6.

La photographie de la figure II.7 montre le profil d'écoulement pour un débit inférieur à 1.5 L/min. Le spray créé est poussé hors de l'injecteur. Au dessus de 1.5 L/min, figure II.8, un phénomène de retour apparaît. Le confinement du spray dû à une sortie étroite est la cause de ce tourbillon. Cependant, il n'a pas d'influence sur le comportement du spray en sortie de l'injecteur. Le substrat étant placé à 30 cm de la sortie de l'injecteur, un débit conséquent doit être utilisé pour assurer un écoulement continu jusqu'au substrat. Pour des débits inférieurs à 1.5 L/min, la quantité de spray atteignant le substrat est trop faible. Pour des débits supérieurs à 2.5 L/min, la vitesse du spray au niveau du substrat serait trop rapide pour assurer le temps nécessaire au dépôt. Nous avons alors choisi un débit de gaz de 2.5 L/min pour nos dépôts et également pour la suite de l'étude de l'injecteur.

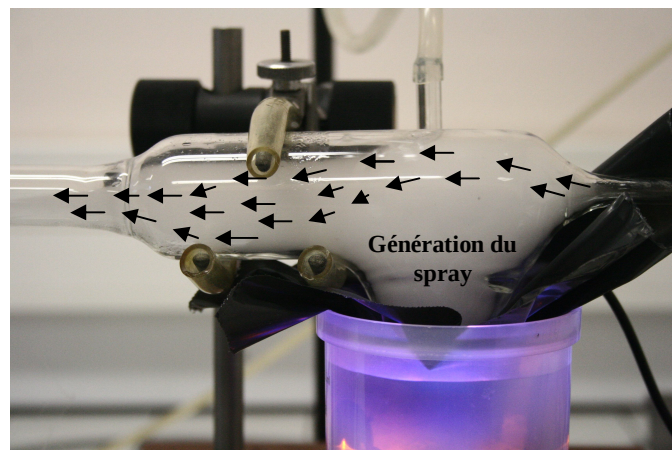


Figure II.7 : Profil d'écoulement du spray pour un débit inférieur à 1.5 L/min correspondant à l'injecteur de la figure II.1.

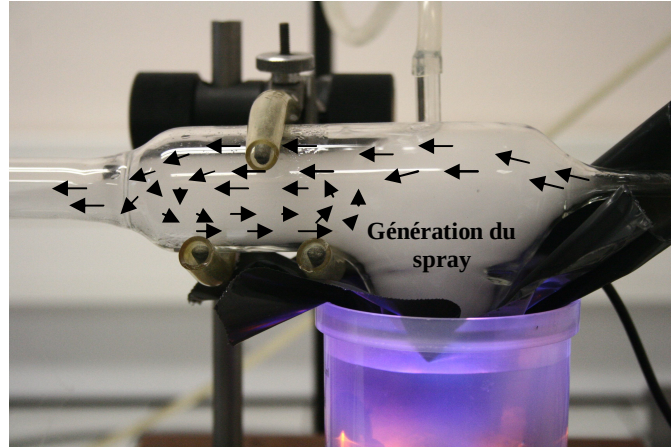


Figure II.8 : Profil d'écoulement du spray pour un débit supérieur à 1.5 L/min correspondant à l'injecteur de la figure II.1.

Dans un deuxième temps, nous avons mesuré le débit massique du spray en fonction de la **hauteur d'eau h_t** . Le débit d'air est fixé à 2.5 L/min. Entre 44 et 61 mm, le débit massique de spray dans l'injecteur peut être considéré constant avec une valeur moyenne de 6.5 mg/s, figure II.9. La diminution du débit pour une grande hauteur d'eau est due au manque de puissance du dispositif qui arrive à ses limites au-delà de 60 mm. Or, les valeurs du constructeur sont comprises entre 45 et 65 mm. Cette différence s'explique par la présence de la membrane en plastique qui crée une atténuation du signal et déplace alors le maximum du champ acoustique. La courbe de la figure II.9 peut être corrélée avec celle du champ acoustique (Cf. section I.3.2). Leur maximum est centré sur la valeur de l_0 .

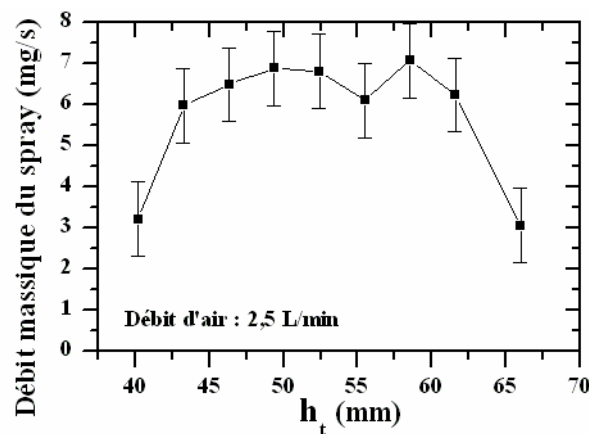


Figure II.9 : Evolution du débit massique de l'injecteur en fonction de la hauteur d'eau.

Pour finir, nous avons lors de la dernière expérience testé **l'évolution du spray en fonction du temps**. Sur le graphique de la figure II.10, la courbe noire représente l'évolution du débit massique en fonction du temps sans rajout d'eau. La courbe rouge, quant à elle, représente l'évolution avec un rajout de 2 ml / 5 min. La hauteur d'eau initiale est de 48 mm. Sans rajout, le débit diminue continuellement en fonction du temps et atteint un débit de 2 mg/s après 25 min de fonctionnement. La seconde courbe en rouge montre l'évolution quasi-

constante du débit massique avec ajout de 2 ml d'eau toutes les 5 minutes. Par conséquent, la valeur moyenne du débit est de 7 mg/s.

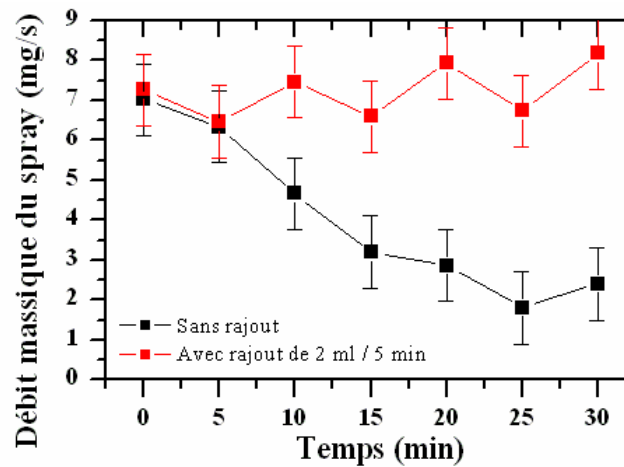


Figure II.10 : Evolution du débit massique de l'injecteur en fonction de la hauteur d'eau.

Au regard du confinement de notre système, nous ne pouvons avoir le débit massique annoncé par le constructeur, à savoir 25 mg/s. En effet, notre meilleure injection est de **7 mg/s $\pm$ 0.9 mg/s** soit 3.6 fois moins que le résultat escompté. Néanmoins, l'écoulement du spray en sortie de l'injecteur est continu et permet de réaliser des dépôts dans de bonnes conditions comme le montre la photographie de la figure II.3. Cette dernière expérience permet ainsi de contrôler un débit massique constant en sortie de l'injecteur pour un débit d'air de 2.5 L/min durant le dépôt.

Pour conclure, notre système permet **une atomisation très fine** de la solution avec un débit de spray continu. D'après la formule de Lang, le diamètre des gouttes est en effet de 2.9 μm pour de l'eau. De plus, avec un chauffage du susceptible par lampes infrarouges assurant une température homogène à la surface du substrat, toutes les conditions sont rassemblées pour réaliser des dépôts dans notre réacteur de Spray CVD.

II.2. Bâti R&D

Après la réalisation et l'utilisation de notre réacteur de Spray CVD, nous avons acquis un réacteur R&D appelé **AS-Micro** commercialisé par la société **Annealsys** [7]. Ce réacteur a été équipé d'un injecteur pulsé **ATOKIT** commercialisé par la société **KEMSTREAM** [8]. L'utilisation d'un réacteur R&D donne accès à une meilleure précision ainsi qu'à un contrôle accru des paramètres de dépôt. Cette partie sera consacrée à la description de l'ensemble ce nouveau dispositif.

II.2.1. Réacteur

II.2.1.a. Description générale

L'AS-micro est une machine conçue pour les dépôts MOCVD et les recuits sous basse pression. Il a fallu définir **un cahier des charges** de nos attentes d'un réacteur de spray CVD. Après discussion **des modifications**, l'entreprise nous a proposé un nouveau modèle illustré par deux photographies à la figure II.12.

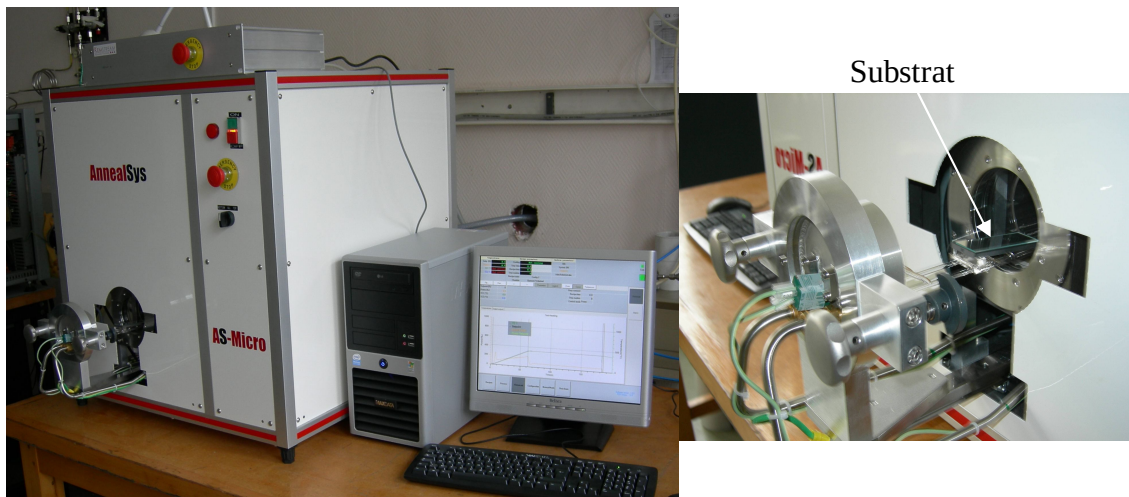


Figure II.12 : Photographies de la machine AS-micro modifiée.

Ce réacteur est basé sur le même principe que le précédent. Nous pouvons le décrire en deux parties distinctes : une zone de dépôt et une source. La source sera décrite à la section suivante. Le schéma du réacteur As-micro modifié associé à la source Atokit est présenté à la figure II.13.

Tout d'abord, le bâti est composé d'un tube en quartz à l'intérieur duquel le suscepteur supporte le substrat en verre. Un porte-substrat en quartz fixé sur la porte d'introduction permet le positionnement précis du suscepteur. Différentes inclinaisons peuvent lui être appliquées. La porte d'introduction et les réflecteurs en inox sont refroidis par une circulation d'eau froide. **Un contre-tube** est employé pour éviter les dépôts sur le tube de quartz solidaire du réacteur. Celui-ci n'est pas représenté sur les schémas afin de les alléger. Son utilisation garantit une constante transparence du tube de quartz pour chaque dépôt. Des géométries variées du contre-tube ont été envisagées pour l'étude de l'influence du spray. Nous avons réalisé une étude développée dans le chapitre V (section V.2.1) sur l'impact des différentes géométries sur les propriétés des dépôts d'oxyde de zinc.

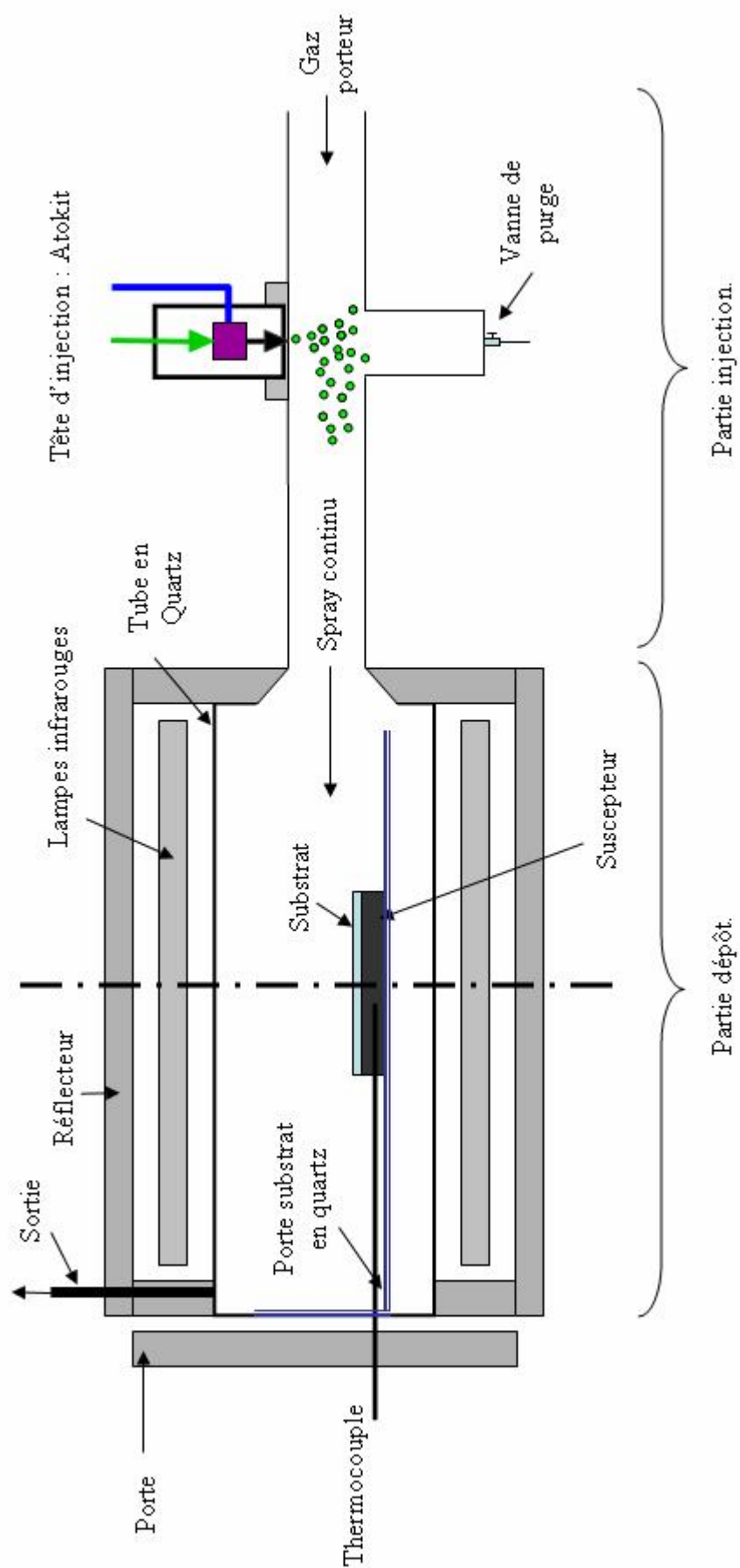


Figure II.13 : Schéma du réacteur As-micro modifié associé à la source Atokit.

En ce qui concerne l'évacuation des co-produits de réaction, la sortie des gaz se fait par un tube de diamètre de 4 mm. Cette dimension empêche une bonne évacuation du spray non réagi et des co-produits. Afin de prévenir l'accumulation de solvant dans le réacteur, l'utilisation d'une pompe s'est avérée nécessaire. Celle-ci crée une légère aspiration au sein du réacteur dans le but d'éviter toutes accumulations néfastes. La pression mesurée juste avant la pompe est de 0.6 bars ce qui laisse supposé une pression plus élevée dans le réacteur.

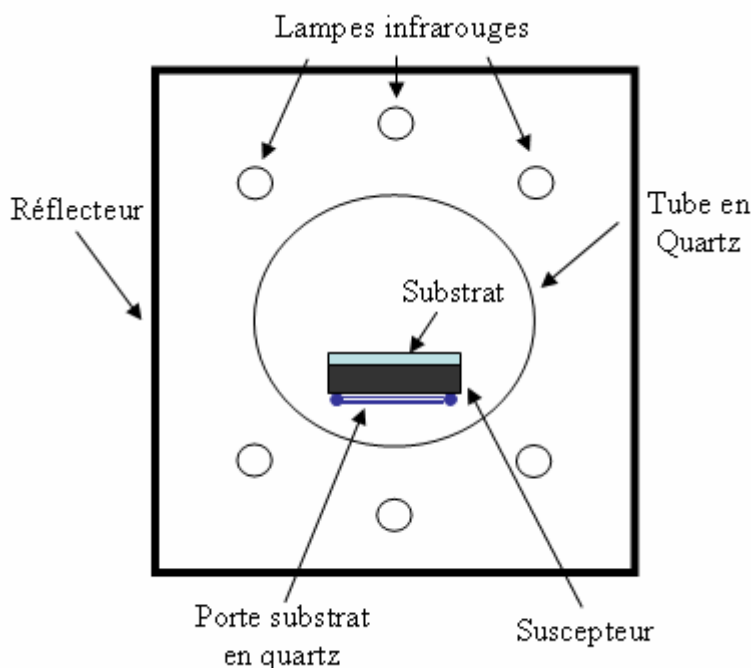


Figure II.14 : Vue en coupe du centre du réacteur (trait en pointillé sur la figure II.18).

Considérons maintenant le chauffage du système assuré par des lampes infrarouges. Il permet trois modes de fonctionnement :

- **IR-Top** : trois lampes situées au dessus du suscepteur
- **IR-Bottom** : trois lampes en dessous
- **IR-All** : utilisation des six lampes

Le schéma de la figure II.14 donne la position des six lampes par rapport au tube en quartz et au suscepteur. La régulation de température de ce dernier est assurée grâce à un thermocouple de type N placé au centre du suscepteur. Il possède des caractéristiques similaires qu'un thermocouple de type K, cependant, sa résistance à l'oxydation est plus élevée ce qui a motivé notre choix. Un régulateur proportionnel dérivateur intégré numérique rapide (**PID**) contrôle la température. Après réglage des paramètres du PID, le graphique de la figure II.20 montre un exemple des données enregistrées lors d'un dépôt. La température du suscepteur est de 500°C avec la consigne de température suivante : de 0 à 60 secondes, montée en température jusqu'à 500°C soit une rampe de 8°C/s, puis stabilisation de température à 500°C pendant la durée du dépôt.

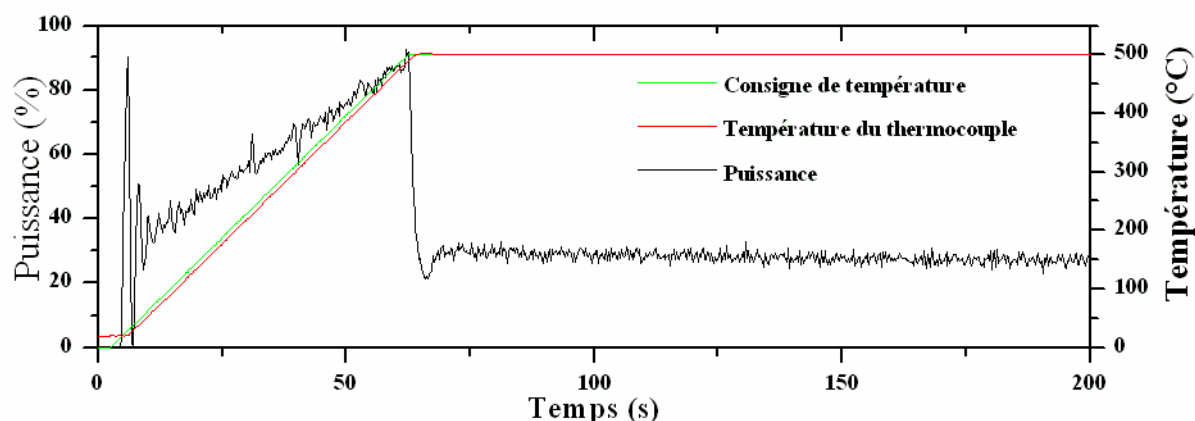


Figure II.15 : Exemple d'un fichier historique représentant la puissance délivrée (courbe noire) en configuration IR-Top suivant la consigne de température (courbe verte) et la lecture de la température par le thermocouple (courbe rouge).

Pour une température stable à 500°C, le système délivre 26% de la puissance totale avec la configuration IR-Top. Grâce à la puissance combinée des six lampes, la montée en température peut se faire jusqu'à 250°C/s. Or, avec des montées en température trop rapides, des mouvements du substrat de verre sur le suscepteur peuvent apparaître, voire même des chocs thermiques. Les performances de ce réacteur nous assurent ainsi un gain de temps pour la montée en température du substrat. En effet avec le réacteur « maison », nous avons besoin de 15 min minimum pour assurer une température stabilisée. Avec ce système, une seule minute suffit. Ce gain de temps est intéressant d'un point de vue industriel.

Cette machine est devenue une machine de référence pour la société Annealsys. En effet, c'était la première fois que leur produit As-micro était modifié. Les modifications apportées et l'association avec la source d'injection Atokit leur a permis de commercialiser un nouveau modèle : **SprayCVD-050**.

II.2.1.b. Deuxième mode de chauffage : la plaque chauffante

L'acquisition d'une **plaque chauffante** nous a permis de comparer l'influence de ce mode de chauffage à celui basé sur les lampes infrarouges. Nous avions des attentes précises par rapport à ce produit. Il devait posséder les mêmes propriétés thermiques que l'ensemble susceptible SiC – lampes infrarouges, une réponse rapide à la montée en température, avoir les mêmes dimensions que le susceptible et pouvoir être incorporé au sein du réacteur. Après des recherches auprès d'industriels compétents et plusieurs demandes de devis, notre choix s'est arrêté sur le produit UltramicTM 600, commercialisé par la société Watlow [9]. Une photographie de cette plaque chauffante est montrée à la figure II.16. Elle est constituée d'une **céramique en nitrure d'aluminium AlN**. Le chauffage est assuré par un fil chauffant en son sein qui distribue la chaleur de manière homogène et rapide grâce, notamment, à la haute conductivité thermique du nitrure d'aluminium (140 W/(m.K)). Un thermocouple de type K placé au centre de la plaque chauffante relève la température. Les fils de raccordement sont isolés par du téflon pour les protéger. La dimension de la plaque chauffante est de 75 mm x 25 mm x 2.5 mm. La plaque chauffante a une puissance de 1455 Watts et est alimentée par une tension de 240 Volts. Elle délivre une puissance surfacique de 77.52 W/cm² et peut atteindre une rampe maximale de 160°C/s. Elle est contrôlée par un système PID livré avec la plaque chauffante. La programmation de ce système nous donne accès **aux mêmes possibilités** qu'avec le logiciel contrôlant l'As-micro.

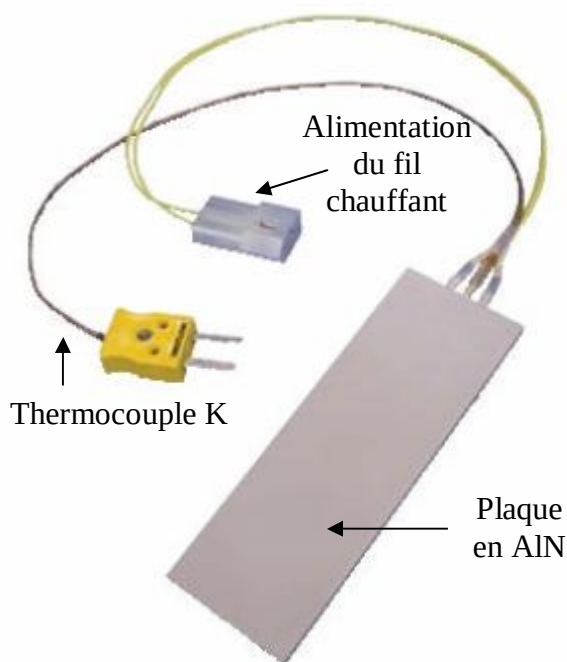


Figure II.16 : Plaque chauffante UltramicTM 600 commercialisée par la société Watlow.

L'étude de l'influence des infrarouges doit se faire dans les mêmes conditions que ce soit avec le susceptible ou avec la plaque chauffante. La photographie de la figure II.17 illustre la disposition du réacteur pour chaque mode de chauffage. Ces deux configurations seront employées pour le dépôt d'oxyde de zinc détaillé à la section V.3.

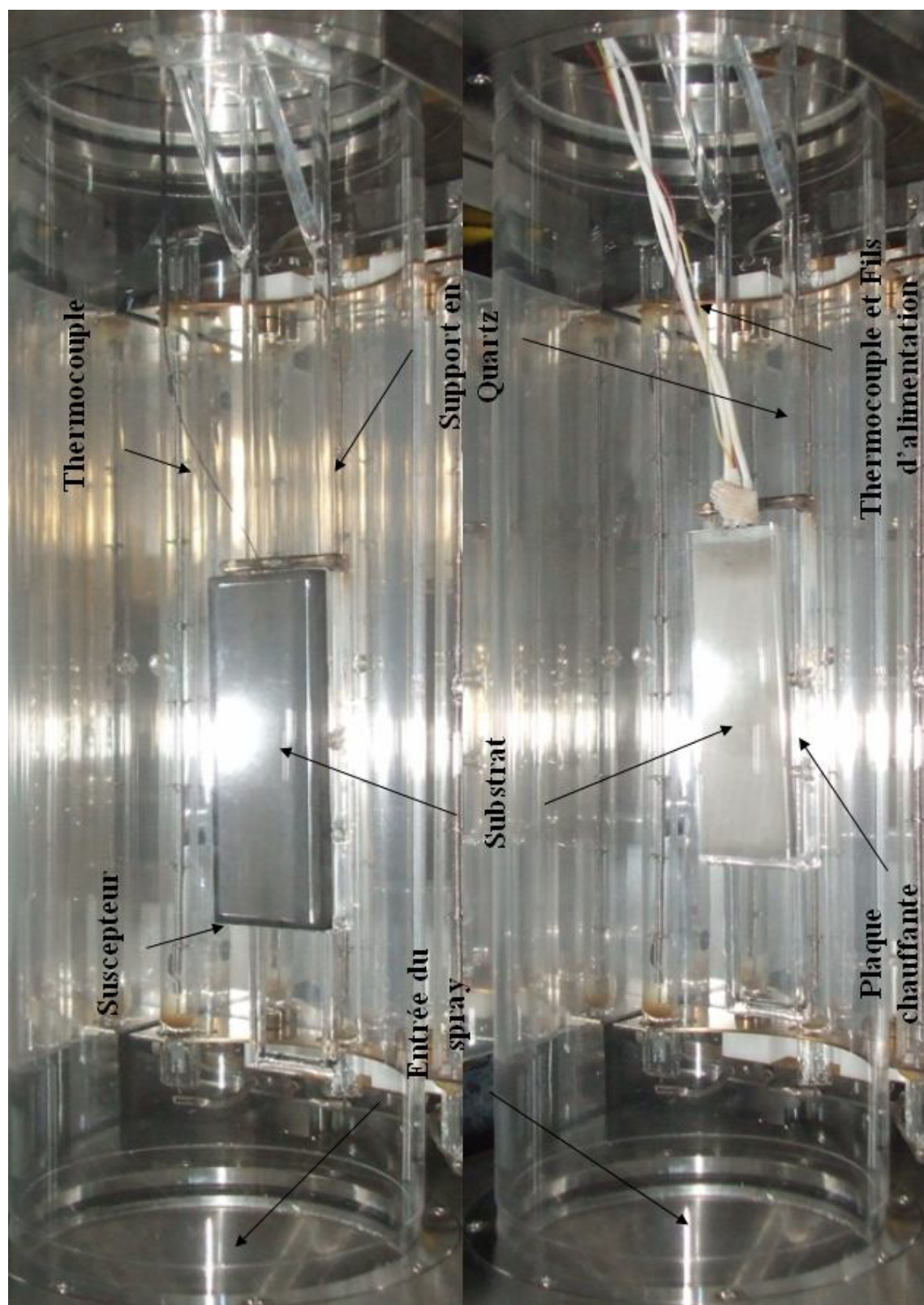


Figure II.17 : Comparatif du réacteur avec suscepteur (photo du haut) et avec plaque chauffante (photo du bas).

II.2.2. Source pulsée de spray

II.2.2.a. Description générale

ATOKIT est un **système d'injection liquide** de haute performance et innovant commercialisé par la société **KEMSTREAM** [8, 10]. Il permet d'**atomiser** une grande variété de précurseurs. Atokit produit une très fine atomisation d'un liquide pulsé mélangé avec un gaz porteur neutre. Ce système est représenté sur la photographie de la figure II.18. Ce produit peut être utilisé dans le cadre de dépôts ALD ou CVD. En y ajoutant la **VAPBOX** [11] de Kemstream, le spray généré est vaporisé pour former un gaz de précurseurs. L'Atokit peut servir dans des applications à basses ou hautes pressions. Un grand nombre de matériaux peuvent être déposés comme des diélectriques, des couches barrières (Ta, Ti et Nb), des ferroélectriques, des piézoélectriques, des métaux (Cu, Pt, Ru, Ir, Rh, Ag, Pd,...), des semi-conducteurs III-V, II-V, des oxydes transparents et conducteurs, des supraconducteurs, des revêtements, etc. En délivrant un écoulement des fluides stabilisé, la tête d'injection éjecte un aérosol avec un contrôle des différents paramètres.

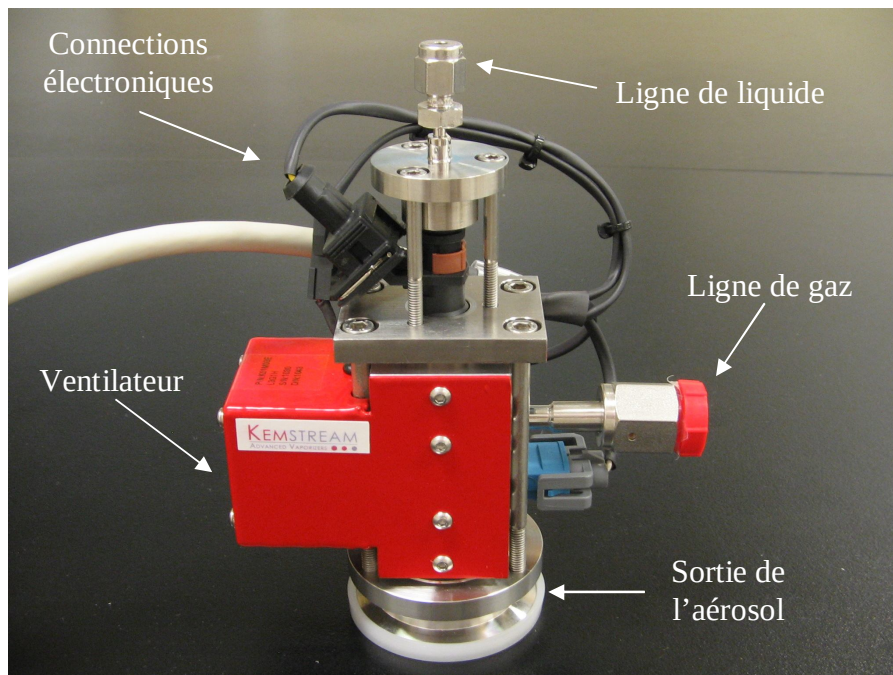


Figure II.18 : Photo de la tête d'injection Atokit avec connexion KF 40 mm en sortie.

II.2.2.b. Choix de cette source

Le passage d'un dispositif ultrasonique à un injecteur a été motivé par plusieurs raisons. Tout d'abord, nous avons rencontré des difficultés à atomiser certaines solutions. Comme décrit dans la section I.3.2, les propriétés de certaines solutions peuvent être impossibles à atomiser à cause de l'amortissement des ondes capillaires. Des alternatives ont été envisagées telles que le chauffage de la solution pour réduire la viscosité. Dès lors, la mise en place demandait un changement radical de la géométrie de l'injecteur ultrasonique. Après recherche de différentes possibilités afin d'améliorer le système ultrasonique, la décision d'abandonner cette voie a été prise. En effet, avec un système ultrasonique de grande puissance de type industriel, il est possible d'atomiser presque n'importe quelles solutions.

Cependant, le contrôle du débit massique de spray est plus difficile et il existe aussi des risques de ruptures de la céramique piézoélectrique. Etant la pièce principale, son coût pour la remplacer est très élevé. Cet aspect économique ajouté à l'imprécision de mesures de l'aérosol nous a donc orientés vers de nouvelles sources d'injections de spray. Notre choix s'est arrêté sur la tête d'injection **ATOKIT** car elle a la capacité d'atomiser les solutions très visqueuses. La viscosité des solutions n'est plus un facteur limitant. En effet, la viscosité, la tension de surface et la masse volumique sont des paramètres de second ordre pour la génération de spray de ce système.

II.2.2.c. Fonctionnement et caractéristiques

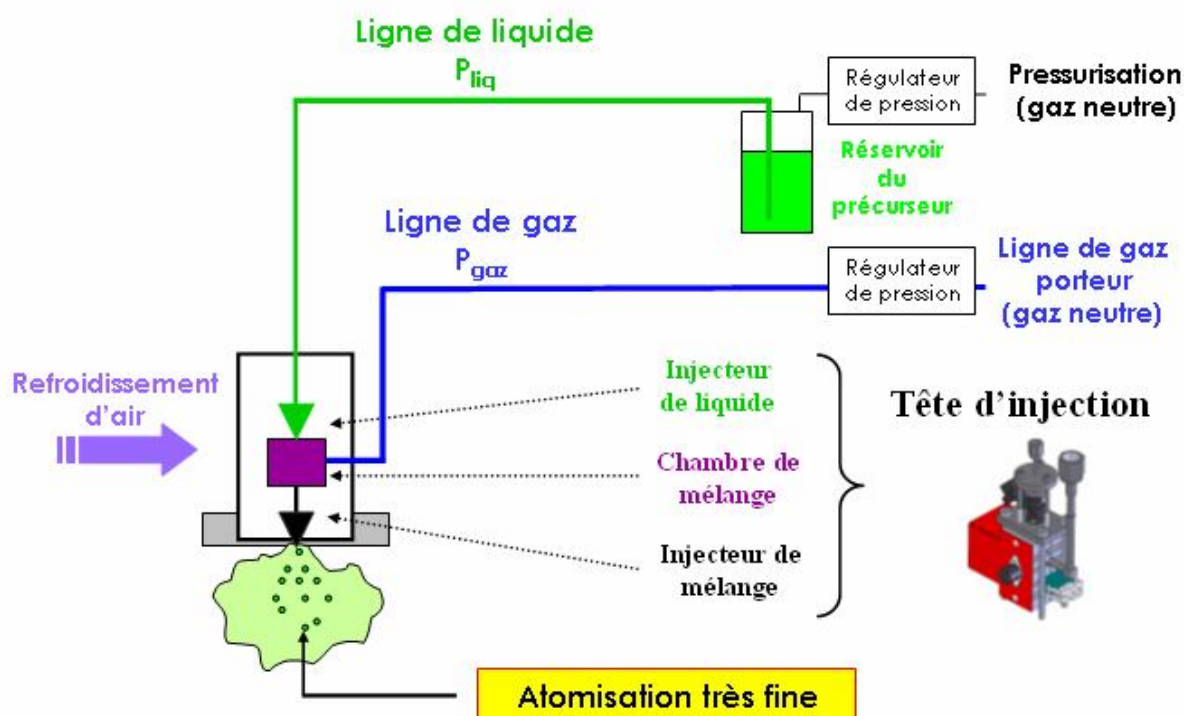


Figure II.19 : Schéma de l'utilisation de la tête d'injection Atokit pour notre système.

La tête d'injection, représentée sur la figure II.19, se compose de trois éléments principaux : **un injecteur liquide** (triangle vert), **une chambre de mélange** (carré violet) et **un injecteur du mélange** (triangle noir). Un ventilateur fixé sur la tête d'injection permet de maintenir à température ambiante le liquide non injecté. Une décomposition prématurée des précurseurs est ainsi évitée. Elle peut donner lieu à un encrassement de la tête et une réduction du débit de spray. De ce fait, pour une durée de vie maximum et éviter tout encrassement de la tête d'injection, nous avons mis au point, en contact avec l'industriel, une procédure de nettoyage après chaque utilisation.

Les injecteurs de liquide et de mélange sont des électrovannes, *i.e.* des vannes à solénoïdes à réponse rapide. Le liquide à vaporiser est contenu dans un réservoir en acier inoxydable maintenu à haute pression avec une pressurisation du liquide pouvant être comprise entre 4 et 7 bars. La chambre de mélange est maintenue à la pression constante du gaz neutre comprise entre 2 et 5 bars. L'injecteur de liquide pulse le fluide refroidi dans la

chambre de mélange. Finalement, l'injecteur de mélange éjecte le spray en régime pulsé dans une pré-chambre avant d'être envoyé dans le réacteur de l'As-micro modifié. Cet écoulement pulsé conjugué à un effet de dispersion en sortie de la tête permet **une atomisation très fine entre 1 et 10 μm** . L'aérosol ainsi créé contient des gouttelettes d'un diamètre moyen très fin. Par conséquent, l'évaporation en est améliorée. Le système emploie des pressions relativement basses ce qui donne une faible vitesse aux gouttelettes en sortie de la tête. Le fait de pulser le spray ayant une faible vitesse dans une pré-chambre et ensuite de le pousser avec un gaz porteur, nous assure **un spray continu dans le réacteur**.

Kemstream a développé une Unité de Contrôle d'Injection (UCI) qui permet de générer un temps d'ouverture avec une précision de 1 μs . Cette unité peut contrôler en boucle fermée le débit de liquide et de gaz selon les paramètres d'ouverture pour avoir un débit de spray constant. Ce contrôle nécessite l'installation de débitmètre massique analogique sur les lignes de liquide et de gaz. Après acquisition des paramètres par l'opérateur, l'UCI contrôle automatiquement le procédé par asservissement.

L'opérateur peut contrôler différents paramètres grâce à l'interface informatique. Le temps d'ouverture de l'injecteur de liquide t_{liq} , le temps d'ouverture de l'injecteur du mélange t_{gaz} et la fréquence d'ouverture f_o peuvent ainsi être modifiés. Un exemple de cycle de fonctionnement est décrit par le chronogramme de la figure II.20. Le liquide et le gaz sont pulsés à la même fréquence avec un décalage en temps t_{off} . La fréquence d'utilisation se trouve entre 1 Hz et quelques dizaines de Hertz.

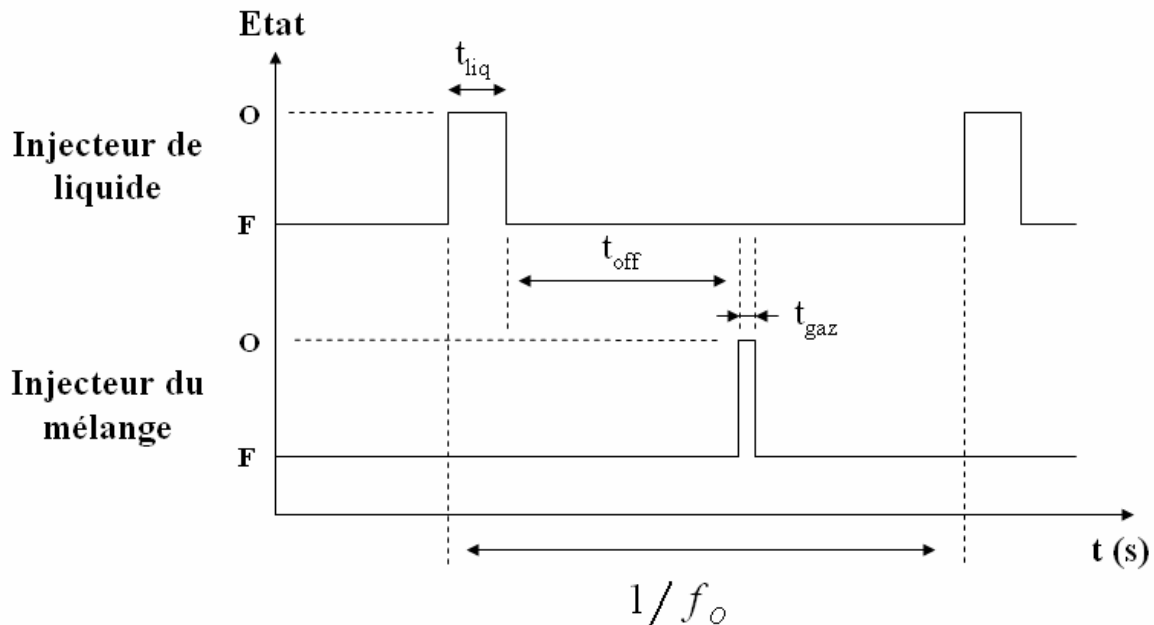


Figure II.20: Chronogramme d'un cycle du fonctionnement de la tête d'injection (O : état ouvert de l'injecteur, F : état fermé de l'injecteur).

Pour le système, la distribution des diamètres de gouttes est comprise entre 5 μm et 40 μm avec le maximum centré sur 10 μm . Un système classique d'injection à basse pression LPI (LPI = Low Pressure Injector) aura une distribution de taille de gouttes comprise entre 100 μm et 300 μm tandis qu'un système HPDI à haute pression (HPDI = High Pressure Direct Injection) sera entre 6 μm et 60 μm avec un maximum centré sur 22 μm . Ce genre de système se retrouve dans les moteurs de véhicule diesel dits HDI. La nouvelle source Atokit apporte donc **une amélioration dans les systèmes d'injection à basse pression**.

Les valeurs ci-dessous correspondent à l'optimisation de la tête d'injection pour délivrer un spray continu et dense dans le réacteur :

- Pression de la ligne de liquide, $P_{liq} = 5$ bars.
- Pression de la ligne de gaz, $P_{gaz} = 2$ bars.
- Temps d'ouverture du liquide, $t_{liq} = 6$ ms.
- Temps d'ouverture du mélange, $t_{gaz} = 2$ ms.
- Temps de décalage, $t_{off} = 8$ ms.
- Fréquence d'ouverture, $f_o = 7.5$ Hz (Utilisation de la fréquence de 1 Hz à 10 Hz pour différentes études).

Voici un exemple **d'abaque de la source Atokit** qui permet de connaître et d'ajuster le débit massique de spray. Le graphique de la figure II.21 représente l'évolution du débit massique de Toluène (C_7H_8) en fonction du temps d'ouverture de l'injecteur de liquide et de la fréquence d'ouverture. Les pressions sont fixées à $P_{liq} = 6$ bars et $P_{gaz} = 4.5$ bars. Nous obtenons par exemple pour $t_{liq} = 4$ ms et $f_o = 10$ Hz, un débit massique de 0.5 mg/min. A temps d'ouverture fixe, le débit massique de fluide est proportionnel à la fréquence d'ouverture. De même qu'à fréquence d'ouverture fixe, le débit de fluide est proportionnel au temps d'ouverture de l'injecteur.

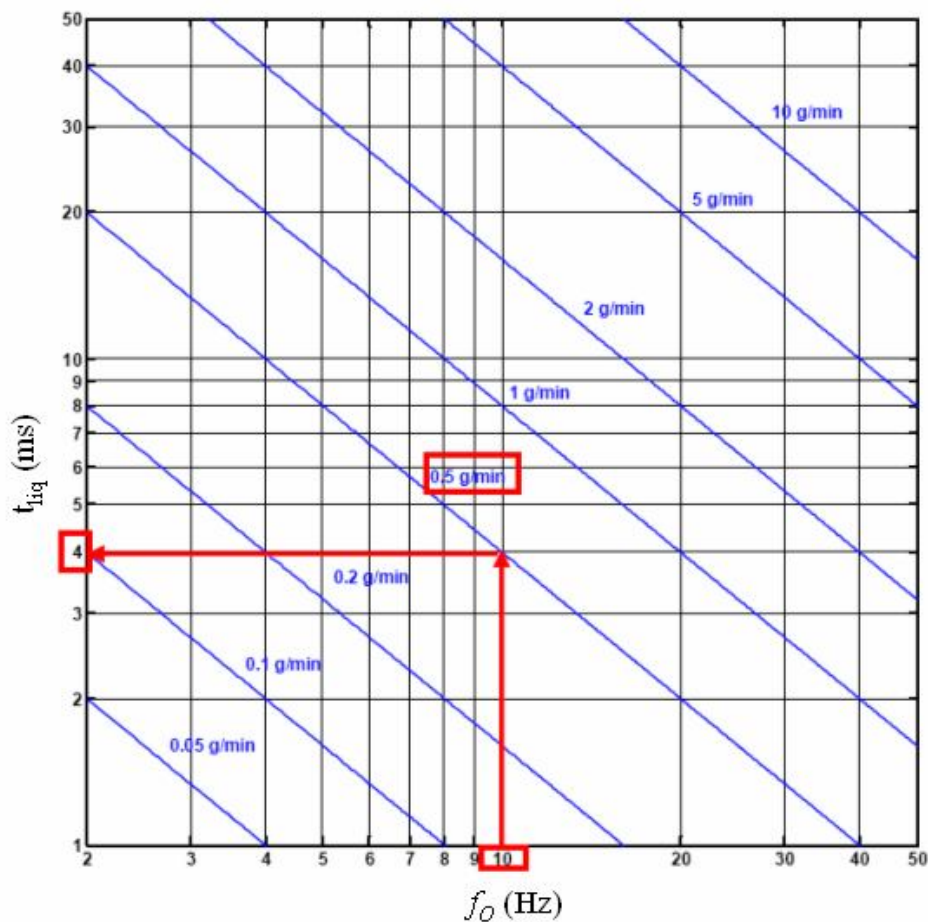


Figure II.21 : Abaque du débit massique de spray selon deux paramètres de fonctionnement de la tête d'injection.

II.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit deux réacteurs de Spray CVD. Le premier réalisé au sein du laboratoire comporte une source de spray ultrasonique associée à un chauffage infrarouge du réacteur. Ce réacteur est simple et peu coûteux puisqu'il est utilisable sous pression atmosphérique, avec de l'air comme gaz porteur et est facile à mettre en place. Ce réacteur a permis de valider **l'association du spray avec un chauffage infrarouge** sur les dépôts d'oxyde d'étain. Les résultats figurent au chapitre IV.

Le deuxième réacteur présenté est la **machine As-micro modifiée d'Annealsys associée à la tête d'injection Atokit de Kemstream**. Ce réacteur a été nommé : **IRASCVD** (InfraRed Assisted Spray Chemical Vapor Deposition). Le principe reste le même que le réacteur précédent. Ce réacteur de R&D permettra une étude approfondie de l'influence des infrarouges pendant les dépôts d'oxyde de zinc (Chapitre V).

Les deux réacteurs ont la même finalité : **déposer des oxydes transparents et conducteurs par une méthode de spray CVD assisté par radiation infrarouge** en gardant un **aspect simple et économique**.

Références du chapitre II

[1] www.cfdrc.com

[2] www.esi-group.com

[3] Pierre-Olivier Logerais, *Etude du chauffage d'un substrat de silicium dans un système thermique rapide (RTP : Rapid Thermal Process)*, ENSAM Angers, octobre 2007

[4] M. Girtan, P. O. Logerais, A. Bouteville, *Study of the possibilities of modelling the physical processes involved in spray CVD*, EUROCVI-15, Volume PV 2005-09, 2005, Pages 181-188

[5] M. Girtan, P. O. Logerais, A. Bouteville, *Substrate thermal profiles in Spray-CVD reactor*, 6th International Balkan Workshop on Applied Physics, Session poster, Constanta, Roumania, 5-7 Juillet 2005

[6] D. Chapron, M. Girtan, J.-Y. Le Pommelec, A. Bouteville, *Droplet dispersion calculations for ultrasonic spray pyrolysis depositions*, Journal of optoelectronics and advanced materials, Vol. 9, No. 4, April 2007, p. 902 – 906

[7] <http://www.annealsys.com>

[8] <http://www.kemstream.com>

[9] <http://www.watlow.fr>

[10] H. Guillon, S. Bonnafoos, J.M. Decams, F. Poignant, Brevet US - Kemstream No. US2009078791 (A1) (26/06/2009)

[11] <http://www.kemstream.com/media/Vapbox500.pdf>

CHAPITRE III. METHODES DE CARACTERISATION DES COUCHES MINCES

Le but de ce chapitre est d'exposer les outils de caractérisation des films minces afin de connaître les propriétés des couches de TCO déposées dans les réacteurs décrits au chapitre précédent.

Tout d'abord, une présentation des deux techniques de **mesure d'épaisseur** sera réalisée : mécaniquement par profilométrie, d'une part et optiquement par réflectométrie, d'autre part. Ensuite, une description du fonctionnement d'un spectromètre de transmission du proche UV au proche infrarouge et d'un dispositif de photoluminescence à température ambiante sera détaillée. Puis les dispositifs Effet Hall et quatre pointes seront exposés. Enfin, les appareils de mesures de diffraction X, de microscopie à force atomique et de microscopie électronique à balayage seront présentés. Pour finir, la méthode pour mesurer **la tension de surface** de nos oxydes à partir **des mesures d'angles de contact** sera détaillée.

III.1. Mesure de l'épaisseur

III.1.1. Profilomètre

III.1.1.a. Description

Un profilomètre est utilisé pour mesurer les **épaisseurs** de nos couches minces ainsi que la **rugosité** de leur surface. Il s'agit du modèle Dektak³ ST, Surface Profiler commercialisé par Veeco. Ce système permet de déterminer des variations de hauteur dans une gamme comprise entre 1 nm et 130 μm . Pour effectuer ces mesures, l'échantillon est placé sur un porte objet et un stylet (pointe de diamant) de rayon de courbure de 2.5 μm est amené au contact de la surface. Après avoir fixé la distance à parcourir L , la vitesse de balayage et la force d'appui du stylet (variant respectivement de 1 à 40 mg pour les surfaces douces ou dures), les déplacements verticaux du stylet sont enregistrés en fonction de sa position sur l'échantillon.

III.1.1.b. Mesure d'épaisseur

Avant de mesurer l'épaisseur de nos échantillons, nous avons besoin de créer une marche physique. On trouve principalement deux types de **gravure** pour réaliser cette marche :

- **Attaque par solution chimique** (nommée par voie « humide »).
- **Attaque plasma** (nommée par voie « sèche »).

D'un point de vue expérimental, la gravure est utile pour mesurer l'épaisseur de couches, et d'un point de vue technologique, elle est utile pour adapter la surface des couches minces dans des dispositifs optoélectroniques. Dans la littérature, différentes techniques pour graver des couches minces de TCO sont basées sur l'utilisation d'un plasma. Pour des couches minces d'ITO, un mélange de plasma Ar/CH₄ peut être employé dans ce but [1]. Pour le ZnO, un plasma de BCl₃/CH₄/H₂ est utilisé pour atteindre une vitesse de gravure de 310 nm/min [2]. Enfin, pour le SnO₂, un plasma de CF₄/H₂ peut être utilisé [3] ou un plasma de Ar/Cl₂ avec une vitesse de gravure de 90 nm/min [4]. La gravure par **plasma** permet **un contrôle plus précis** de la hauteur de couche attaquée par rapport à la voie humide.

Pour ces trois TCO communs, des procédés à base de solutions chimiques sont aussi connus. Une solution d'acide **chlorhydrique HCl** est utilisée **pour graver les films de ZnO et d'ITO**. Si l'on désire accroître la vitesse de gravure des couches d'ITO un ajout de I₂ ou de FeCl₃ à la solution est possible [5]. Il existe aussi d'autres possibilités pour remplacer la gravure du ZnO par HCl [6], comme l'emploi de H₃PO₄ [7].

Pour le SnO₂, très peu d'articles mentionnent un procédé chimique puisque cet oxyde est très résistant chimiquement et peu de produits peuvent l'attaquer. Cependant, Gueorguiev *et al.* ont développé une technique chimique à base de l'un des acides halohydriques les plus forts : l'acide iodhydrique HI. Le prix d'achat de cet acide reste toutefois très élevé [8]. Un autre procédé chimique est employé depuis peu pour graver l'oxyde d'étain (les premières publications qui le mentionnent datent des années 2000). Il s'agit de faire réagir de la **poudre de zinc** et de l'acide chlorhydrique (**HCl**) sur la couche mince de **SnO₂**. La poudre de zinc agit comme un catalyseur permettant l'attaque chimique de l'oxyde d'étain [9 - 10]. Cette dernière solution a été employée pour graver nos couches d'oxyde d'étain et ainsi mesurer l'épaisseur de nos couches minces. Un exemple de mesure prise par profilométrie est présenté à la figure III.1.

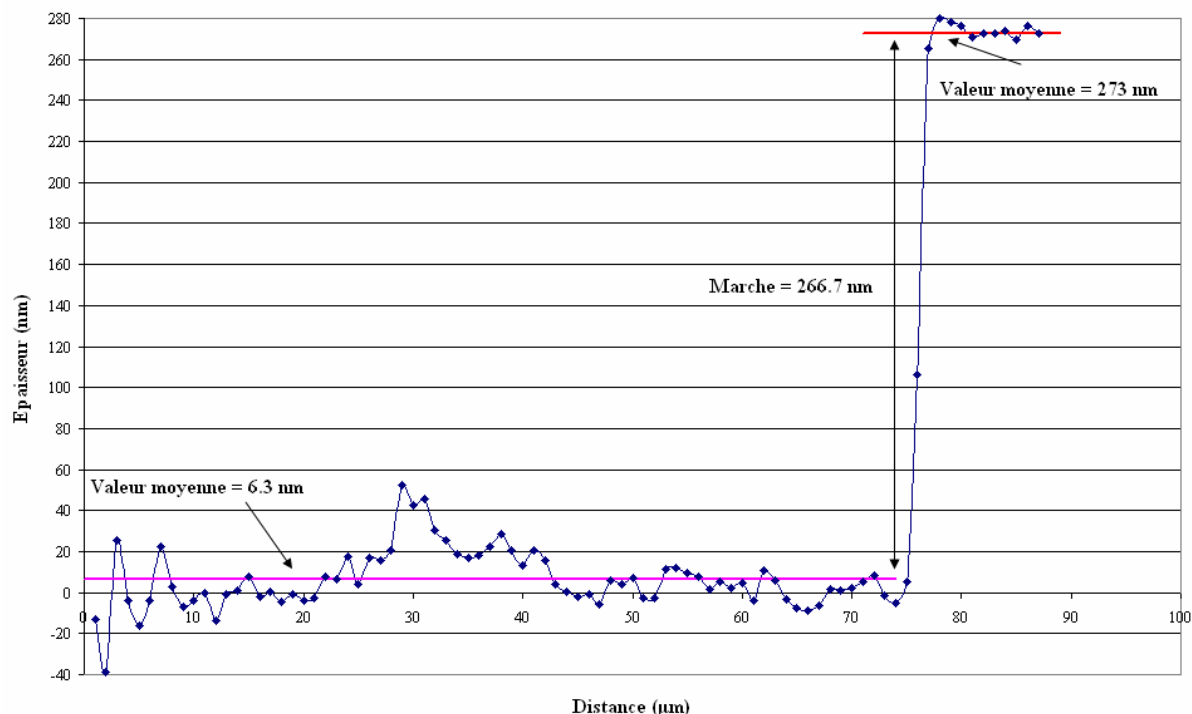


Figure III.1 : Graphique tiré de la mesure d'une marche après gravure sur un échantillon d'oxyde d'étain – Détails de l'estimation de la marche sur le graphique.

III.1.1.c. Mesure de la rugosité

Plusieurs paramètres caractérisant la couche peuvent être déduits à partir de l'enregistrement d'un profil. Le paramètre qui nous intéresse est la rugosité de la surface mesurée. Cette dernière est ainsi calculée par le logiciel d'exploitation du profilomètre. La **rugosité Ra** correspond à l'écart moyen arithmétique et est définie par la formule suivante :

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |y(x)| dx \quad (III.1)$$

où : L : distance parcourue par une mesure profilométrique
 y : position verticale du stylet par rapport à la ligne moyenne

III.1.2. Réflectométrie

La réflectométrie est une technique de **caractérisation optique**. Elle permet de **mesurer l'épaisseur** de couches minces qui ont une réflexion détectable. En effet, les couches ayant des surfaces très diffuses ne peuvent être caractérisées par cette méthode. L'un des avantages majeurs de cette technique est que la réflectométrie est une **méthode non destructive** et ne nécessite aucune préparation préalable des échantillons. L'appareil utilisé est un Nanocalc-2000 commercialisé par la société Mikropack [11]. Le schéma de la figure III.2 représente le fonctionnement de l'appareil. Le modèle 2000-VIS/NIR travaille dans une gamme de longueur d'onde du visible au proche infrarouge de 400 nm à 1100 nm, une capacité de mesure des épaisseurs de 50 nm à 100 µm et une précision de 0.1 nm sur la mesure. Une source de lumière émettant dans tout le domaine du visible, de même que dans l'infrarouge proche, est transmise à travers une fibre optique jusqu'à la surface de l'échantillon. S'il y a réflexion de la lumière, elle sera captée par une autre fibre optique connectée à un spectromètre. Ce dernier transmet alors ces informations au logiciel fourni avec l'appareil.

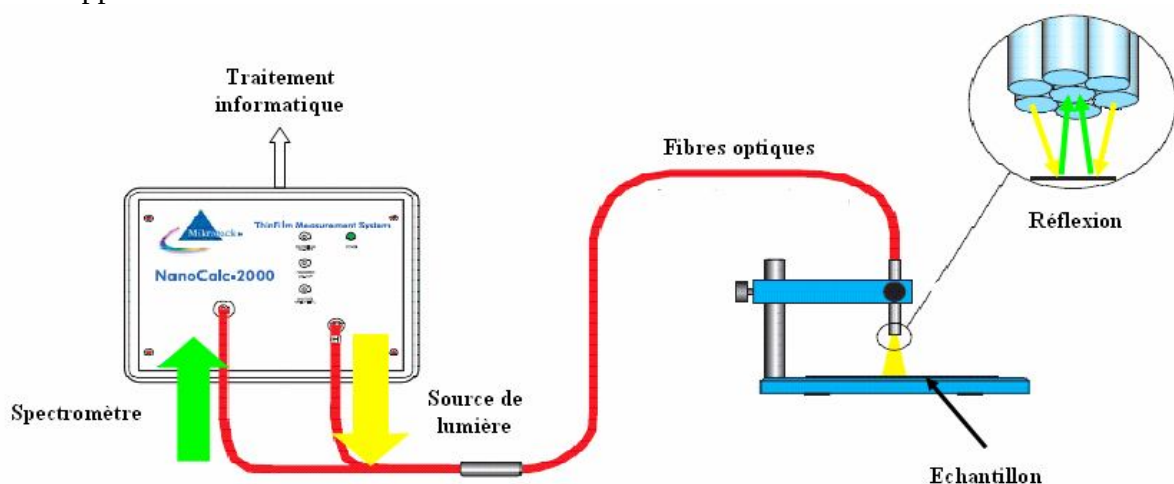


Figure III.2 : Schéma du dispositif de réflectométrie commercialisé par MikroPack.

Pour déduire à partir du spectre de réflexion l'épaisseur de la couche mince, il faut connaître les caractéristiques optiques de celle-ci. Les **coefficients optiques n** (indice de

réfraction) et k (coefficient d'extinction) doivent être connus pour plusieurs longueurs d'onde. Ces données sont appliquées à un modèle de couches minces permettant de calculer l'épaisseur e de la couche considérée. Les spectres de réflexion se caractérisent par des oscillations suivant les longueurs d'onde. Ces oscillations proviennent de phénomènes d'interférence dans le matériau dû à de multiples réflexions dans la couche. On peut ainsi en déduire le calcul de l'épaisseur. Dans son livre *Optical properties of Thin Solid Films*, Heavens développe toute la théorie nécessaire pour expliquer ce principe [12].

III.2. Propriétés optiques

III.2.1. Transmission

Les **spectres de transmission** ont été réalisés avec un spectromètre UV-Vis-NIR Perkin Elmer Lambda 19. Il est constitué de lampes comme source lumineuse, de monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde et de détecteurs. Ce spectromètre est équipé d'un double faisceau qui permet de soustraire l'influence du substrat et d'acquérir le spectre de transmission de la seule couche étudiée. Le graphique de la figure III.3 donne l'exemple d'un spectre de transmission pour un dépôt d'oxyde d'étain dopé avec 1% de fluor. On définit T_{moy} comme la valeur de la moyenne de la transmission dans le domaine du visible, *i.e.* de 400 nm à 800 nm. Dans notre exemple, T_{moy} égale à 90 %.

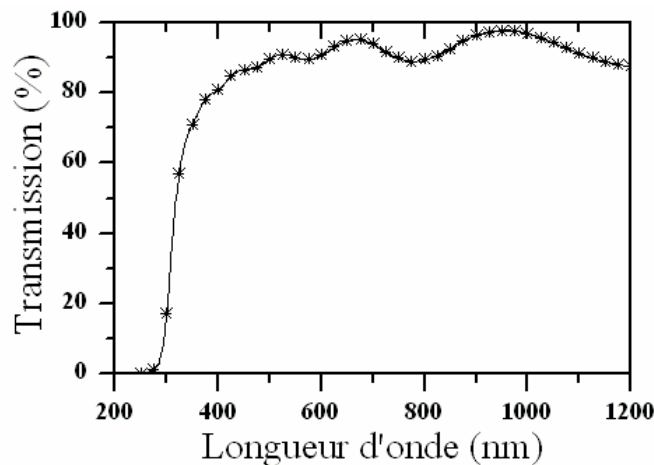


Figure III.3 : Spectre de transmission d'une couche d'oxyde d'étain dopé avec 1% de fluor.

D'après les lois de l'optique, le **coefficient d'absorption** α (cm^{-1}) est défini par la relation ci-dessous avec T le coefficient de transmission (%) et R celui de réflexion (%), formule déduite de la relation (I.5) :

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln \left(\frac{1-R}{T} \right) \quad (\text{III.2})$$

Le coefficient d'absorption est dépendant de la longueur d'onde mais dans le domaine du visible (de 400 nm à 800 nm *i.e.* 3.1 eV à 1.55 eV) il reste sensiblement constant (Cf. figure III.4). On définit alors un coefficient moyen noté α_{moy} . Selon la théorie de l'absorption optique dans les semi-conducteurs et en considérant les bandes de valence et de conduction comme

paraboliques, la formule III.3 relie l'énergie de la bande interdite E_g au coefficient d'absorption α :

$$(\alpha \cdot \hbar \omega)^2 = Cste.(\hbar \omega - E_g) \quad (\text{III.3})$$

où : $\hbar$: constante réduite de Planck

ω : la pulsation de l'onde incidente du spectre électromagnétique.

En extrapolant la courbe pour $(\alpha \cdot \hbar \omega)^2 = 0$, droite en pointillé sur le graphique de la figure III.4, nous en déduisons la valeur de E_g .

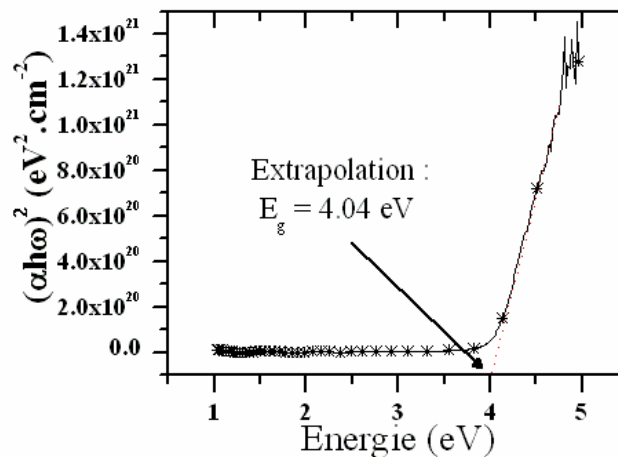


Figure III.4 : Graphique de $(\alpha \cdot \hbar \omega)^2$ en fonction de l'énergie du spectre électromagnétique, la courbe en pointillé rouge représente l'extrapolation linéaire pour en déduire la valeur de E_g .

III.2.2. Photoluminescence

La photoluminescence (PL) est une **technique optique** permettant de caractériser les semi-conducteurs et les matériaux isolants. Son principe est basé sur l'excitation des électrons par une source radiative monochromatique de faible longueur d'onde de type laser. Le spectre émis en retour par cette excitation radiative est appelé phénomène de photoluminescence. L'énergie émise par le matériau étudié est toujours plus faible que la source excitatrice. En général, l'émission pour un solide est très faible, d'où l'utilisation de laser et d'un système de détection performant. La photoluminescence peut être utilisée pour **étudier la structure de bande ou les niveaux des impuretés** dans un semi-conducteur. Le phénomène de PL est un champ d'investigations qui se développe depuis les années 70.

D'autres phénomènes de luminescence utilisant d'autres sources excitatrices existent, comme ce qui suit. L'électroluminescence est la lumière émise par un corps traversé par un courant électrique, la catholuminescence résulte du bombardement par un faisceau d'électrons, la triboluminescence est due à une excitation mécanique tandis que la chimiluminescence fait suite à une réaction chimique.

Dans la spectroscopie de photoluminescence, les photons sont dirigés sur la surface du semi-conducteur avec une énergie plus élevée que l'énergie du gap du matériau étudié. Les photons incidents monochromatiques de la source laser, sont soit réfléchis, soit absorbés ou encore transmis par le matériau. Les photons ainsi absorbés créent des paires électrons-trous dans le semi-conducteur. En effet, l'électron absorbant le photon incident passe de la bande de valence à la bande de conduction. Quand l'électron perd son énergie par **recombinaisons**

radiatives et se recombine avec le trou, les photons émis composent le spectre de photoluminescence. Les différentes longueurs d'onde composant ce spectre reflètent les différents niveaux d'énergie de **transitions autorisées** dans le matériau. Par conséquent, le spectre PL donne des informations sur la nature des défauts comme des vacances, des atomes interstitiels ou des impuretés dans le réseau. Pour les TCO ayant des bandes interdites de plus de 3 eV, un laser du type He – Cd est utilisé avec une longueur d'onde de 325 nm ($E = 3.82$ eV). Le schéma de la figure III.5 ci-dessous illustre un dispositif d'acquisition de spectre PL.

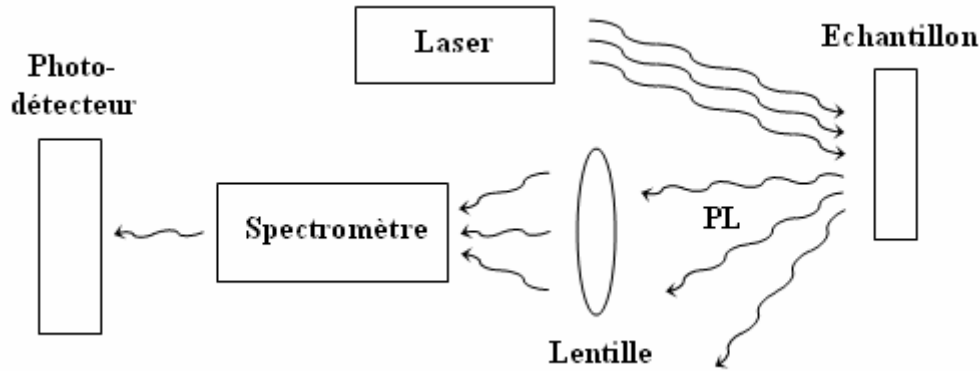


Figure III.5 : Expérience typique d'une mesure de spectre de photoluminescence.

III.3. Propriétés électriques

III.3.1. Effet Hall

Les propriétés électriques telles que la **résistivité ρ** , la **mobilité μ** et la **concentration volumique des porteurs de charges n_v** , ont été déterminées par des mesures d'Effet Hall. L'appareil employé est le modèle HMS 3000 de la société Microworld [13]. Ce dispositif permet d'une part de faire des mesures électriques selon la **technique Van der Paw** [14] comprenant quatre contacts électriques sur l'échantillon (figure III.6). D'autre part, des mesures similaires sont réalisées sous l'influence d'un champ magnétique pour les **mesures par Effet Hall**. Un courant est injecté entre deux contacts et une tension est mesurée aux deux autres bornes. Les mesures sont répétées entre les différentes bornes. La valeur de la résistance surfacique R_s résulte de ces mesures. Le schéma de la figure III.6 représente la disposition des contacts utilisés pour nos mesures sur un échantillon de forme carré. Le dispositif permet également de faire des mesures courant-tension de manière à vérifier la qualité des contacts. Pour des contacts difficiles entre l'échantillon et les pointes métalliques, une goutte d'indium peut être déposée sur l'échantillon afin d'améliorer le contact.

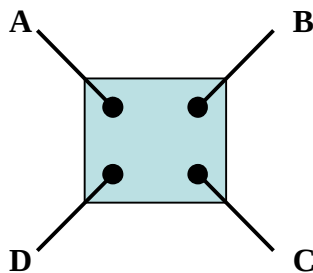


Figure III.6 : Configuration d'une mesure Van der Paw et Effet Hall.

La résistance dépendant des différentes bornes de chaque tension mesurée est calculée. Puis une résistance moyenne dépendant du point A (moyenne de la résistance de V_{ab} , V_{ac} et V_{da}) et du point B (V_{bc} , V_{cd} et V_{bd}) appelées R_A et R_B sont calculées. D'après la **méthode Van der Paw**, la résistance surfacique R_s se déduit de la résolution de l'équation (III.4) en injectant les valeurs de R_A et R_B [14]:

$$\exp(-\pi R_A/R_s) + \exp(-\pi R_B/R_s) = 1 \quad (\text{III.4})$$

En connaissant l'épaisseur e de notre dépôt, on en déduit la **résistivité** ρ selon la relation :

$$\rho = R_s \cdot e \quad (\text{III.5})$$

D'après la théorie de l'**Effet Hall**, la **concentration surfacique des porteurs** n_s (cm^{-2}) est calculée avec la relation (III.6). Des mesures tensions sont effectuées en appliquant un champ magnétique. Les mesures sont répétées en inversant la direction du champ pour connaître le type de porteurs : électrons ou trous.

$$n_s = \frac{I \cdot B}{q \cdot U_H \cdot y} \quad (\text{III.6})$$

où : I : courant injecté
 B : champ magnétique
 q : la charge électrique élémentaire de l'électron de 1.6×10^{-19} C
 U_H : la tension de Hall mesurée
 y : valeur géométrique de notre système

La **concentration de porteurs volumique** n_v (cm^{-3}) est le rapport de la concentration surfacique par l'épaisseur : $n_v = n_s / e$. Finalement, avec les valeurs de n_s et R_s , la **mobilité** μ des porteurs est calculée suivant la relation (III.7) déduite de la formule (I.8) :

$$\mu = \frac{1}{q \cdot n_s \cdot R_s} \quad (\text{III.7})$$

III.3.2. Dispositif quatre pointes

Pour connaître directement la résistance surfacique R_s , nous avons employé **un dispositif quatre pointes**, modèle JIPELEC SRM 200. La sonde est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés, figure III.7. Une source fournit un courant I circulant par les bornes extérieures. La tension U est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon. Lorsque la distance a entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, *i.e.* $e \ll a$, les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne :

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{e} \quad (\text{III.8})$$

où : ρ : la résistivité de la couche
 e l'épaisseur.

Le rapport $\frac{\rho}{e}$ caractérisant la couche se note R_s et s'exprime en $\Omega/\square$. A un coefficient K prêt, R_s est le rapport entre la tension U et le courant I . En considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient K vaut $\frac{\ln(2)}{\pi}$. D'après la relation (III.7) et les considérations précédentes, nous avons la formule (III.9) pour déduire **la résistivité de la mesure quatre pointes** en connaissant l'épaisseur :

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln(2)} \frac{U}{I} \right) . e = R_s . e \quad (\text{III.9})$$

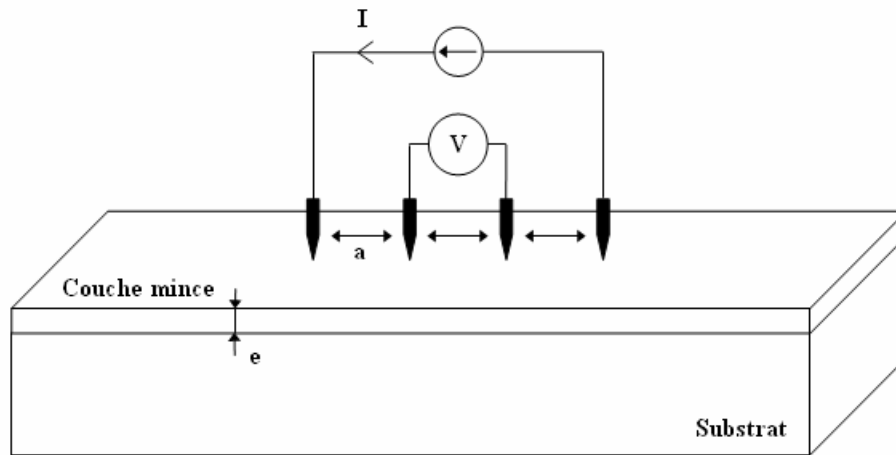


Figure III.7 : Schéma d'un dispositif quatre pointes.

III.4. Propriétés structurales et de surface

III.4.1. Diffraction X

Les **structures cristallines** sont caractérisées par **diffraction X** (XRD) obtenue à partir d'un diffractomètre D8-Advance Bruker axs. Ce système est constitué d'un **goniomètre $\theta - 2\theta$** totalement automatisé et commandé par logiciel. Le mode d'enregistrement consiste à mesurer l'intensité diffractée par un déplacement pas à pas de l'échantillon et du détecteur. En d'autres termes, un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide du goniomètre où l'échantillon effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire θ , tandis que le détecteur, avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation, tourne autour de l'échantillon avec une vitesse de 2θ . La radiation X utilisée est la **raie Cu $K_{\alpha 1}$** ayant une longueur d'onde de $1.541 \text{ \AA}$. Les paramètres de balayage pour les spectres présentés dans ce manuscrit sont : vitesse de balayage de 0.1 s/pas avec un pas de 0.00847° .

Un traitement des diagrammes est effectué après la mesure : retrait du bruit de fond, soustraction de l'influence de la raie $\text{Cu}_{\alpha 2}$ pouvant entraîner des dédoublements des pics, etc. Par ailleurs, en mesurant la **largeur des pics à mi hauteur** (FWHM) (ici mesuré directement, nous n'avons pas de termes correctifs comme l'élargissement des raies dû à l'appareil), il est possible de comparer la **taille moyenne des cristallites** composant les couches étudiées. Pour ce calcul, la formule III.10 dite **formule de Scherrer** est utilisée :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.10})$$

où : D : la taille moyenne des cristallites
 β : la FWHM
 θ : l'angle de diffraction
 λ : la longueur d'onde de la raie $\text{Cu K}_{\alpha 1}$.

III.4.2. Microscopie électronique à balayage

La **morphologie** des couches minces a été observée avec un **microscopique électronique à balayage (MEB)**.

L'échantillon est soumis à un **bombardement d'électrons** émis par un canon dans une colonne maintenue sous vide. Ces électrons dits « primaires » sont focalisés sur la surface de l'échantillon. L'interaction électron – matière provoque à la surface de l'échantillon l'émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de rayons X.

Les photographies présentées dans cette thèse sont **des images en électrons secondaires**. Leur profondeur d'émission est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Le rendement en électrons secondaires dépend de la composition et de la topographie de la surface. Les couches analysées étant fines et conductrices, aucun traitement préalable des échantillons n'a été réalisé.

III.4.3. Microscopie à force atomique

La **microscopie à force atomique (AFM)** a été inventée par Binnig, Quate et Gerber en 1986 [15]. Le principe repose sur l'utilisation des différentes forces d'interaction entre les atomes d'une pointe de rayon de courbure très faible (de 5 à 20 nm) et les atomes de la surface de l'échantillon (forces d'origine quantique, forces de capillarité, forces de déformation élastique, forces d'adhésion, forces de Van der Waals, forces d'origine électromagnétique ...). Ces forces sont en fonction des paramètres physico-chimiques des matériaux, de leur environnement et de la distance pointe - échantillon. Leur variation engendre un mouvement de la pointe, cette dernière étant fixée à l'extrémité d'un bras de levier ("cantilever"). Ce mouvement est enregistré en utilisant un faisceau laser focalisé à l'extrémité du **cantilever**, à la verticale de la pointe, et réfléchi sur un détecteur de position constitué d'un système de photodiodes.

La pointe montée sur son cantilever est solidaire d'un dispositif de déplacement utilisant des transducteurs piézoélectriques. Elle peut ainsi être positionnée et déplacée dans le plan de l'échantillon (x, y) ou perpendiculairement à celui-ci (z), le tout avec une **précision allant jusqu'à l'échelle atomique**.

Le mode de fonctionnement AFM le plus commun est la mesure topographique ou de contact. Dans ce cas précis, la pointe effectue un **balayage en (x, y) au contact de l'échantillon**. Au cours du balayage, la force de contact est maintenue constante en réajustant continuellement la position en z de la pointe pour tenir compte des aspérités présentes à la surface du substrat. Au final, le fichier des positions en z permet de reconstruire la topographie du substrat et de donner des images de la surface des échantillons. Le traitement des images permet par exemple de calculer la rugosité des surfaces.

III.4.4. Tension de surface

Pour réaliser ces mesures de **tension de surface**, nous avons utilisé l'appareil G403 de la société KRÜSS. Le fonctionnement de l'appareil est simple : une seringue vient déposer une goutte d'un liquide dont les propriétés sont connues, sur la surface de l'échantillon. L'appareil, à l'aide d'une caméra CCD, prend une image de la goutte en contre jour. Le traitement de l'image permet de **mesurer l'angle de contact** entre le liquide et la surface solide. De cette mesure, la tension de surface du solide peut être calculée. Nous allons détailler les étapes nécessaires pour la déduction de la tension de surface à partir de cette mesure.

Tout d'abord, en 1805, **Young** établie une relation (III.11) à l'interface de trois différentes phases à l'équilibre thermodynamique. Cette relation met en jeu trois phases distinctes en contact. Elle relie les trois tensions interfaciales ainsi que l'angle de contact du système solide – liquide - gaz comme le montre la figure III.8 :

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos \theta \quad (\text{III.11})$$

où : γ_{lv} : la tension de surface de l'interface liquide – vapeur
 γ_{sv} : la tension de surface de l'interface solide – vapeur
 γ_{sl} : la tension de surface de l'interface solide – liquide
 θ : l'angle de contact.

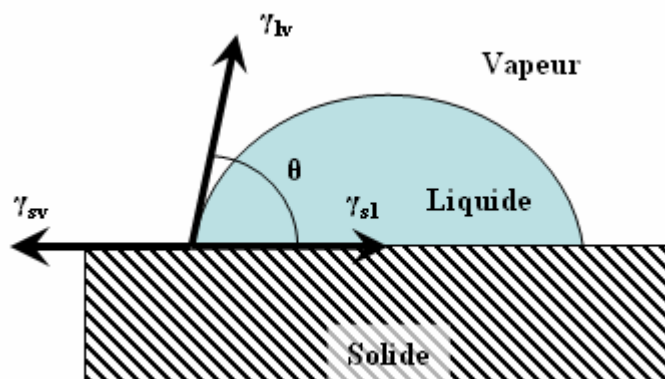


Figure III.8 : Principe de la mesure de l'angle de contact.

Puis, Owens *et al.* ont posé de nouvelles considérations pour mesurer la tension de surface d'un solide [16]. En effet, ils considèrent que la **tension de surface peut être divisée** en deux parties distinctes provenant de phénomènes différents : une **partie dispersive** et une **partie polaire**. La partie dispersive est composée d'effets d'interactions de dipôles permanents ou induits. L'interaction qui joue le rôle prédominant est l'interaction de London

(interaction entre dipôles induits). Mais des interactions telles que l'interaction de Debye (interaction dipôle permanent – dipôle induit (polarisation)) ou celle de Keesom (interaction entre dipôles permanents) peuvent aussi être présentes. La partie polaire est constituée principalement de liaisons de type Hydrogène. La tension de surface est décrite comme la somme de la partie dispersive (exposant d) et de la partie polaire (exposant p) :

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad \gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p \quad (\text{III.12})$$

où : γ_s : la tension de surface du solide
 γ_s^d : la partie dispersive de γ_s
 γ_s^p : la partie polaire de γ_s
 γ_l : la tension de surface du liquide.

La tension de surface γ_{sl} de l'interface solide – liquide est définie selon la formule II.12 avec les considérations d'Owens :

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\left(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p}\right) \quad (\text{III.13})$$

Cette méthode s'appelle aussi la méthode de la **moyenne géométrique**. D'après l'équation de Young (III.11) et les considérations d'Owens (III.13), l'expression ci-dessous est ainsi obtenue. Elle permet une interprétation graphique des résultats comme le montre le graphique de la figure III.9.

$$\underbrace{\frac{(1 + \cos \theta)}{2} \cdot \frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_l^d}}}_Y = \underbrace{\sqrt{\gamma_s^d}}_b + \underbrace{\sqrt{\gamma_s^p}}_m \cdot \underbrace{\sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}}}_X \quad (\text{III.14})$$

L'équation $Y = b + m \cdot X$ est tracée sur le graphique de la figure III.9. D'après la méthode d'Owens **en connaissant les propriétés de plusieurs liquides** (parties dispersive et polaire) comme par exemple ceux du tableau III.3, il est possible de tracer une droite et de remonter aux paramètres du solide. Les composantes de la tension de surface du solide sont définies selon le coefficient directeur de la droite et l'ordonnée à l'origine : $\gamma_s^d = b^2$ et $\gamma_s^p = m^2$.

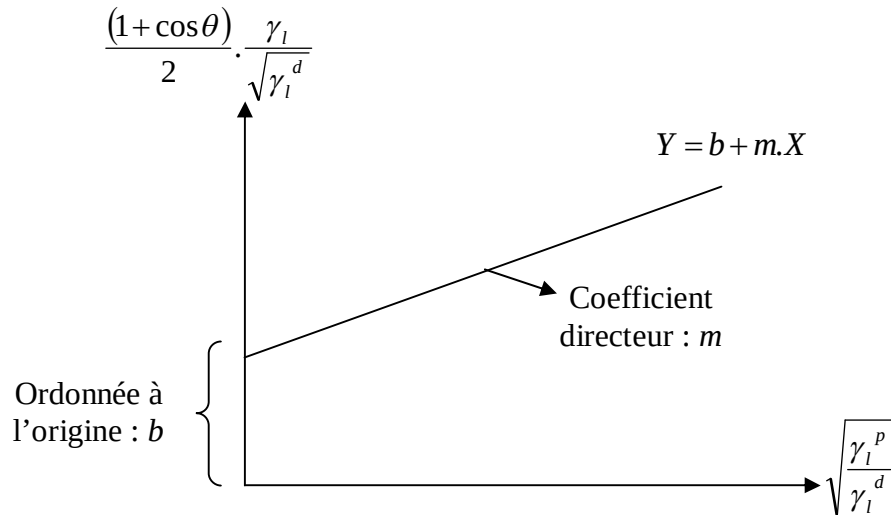


Figure III.9 : Interprétation graphique de l'expression (III.14).

Enfin, d'après les valeurs de la partie dispersive et de la partie polaire de notre surface solide, la **polarité** X_p de la surface est calculée selon la formule (III.15). Cette grandeur est utile pour connaître l'influence des contacts à l'interface entre le solide et une couche déposée.

$$X_p = \frac{\gamma^p}{\gamma} \quad (\text{III.15})$$

Pour nos mesures, les quatre liquides utilisés sont décrits dans le tableau III.1. Afin d'augmenter la précision de cette technique, la mesure de chaque goutte d'un liquide donné est répétée plusieurs fois.

Liquides	Tension de surface (mN/m)	Partie dispersive (mN/m)	Partie Polaire (mN/m)
Ethylène glycol	48.3	29.3	19
Formamide	58.2	39.5	18.7
Eau	72.8	26	46,8
glycérol	64	34	30

Tableau III.1 : Données sur les liquides utilisés pour la méthode d'Owens.

III.5. Conclusion

Pour conclure, ces techniques permettent de mesurer **les principales caractéristiques des couches minces d'oxydes transparents et conducteurs** qui seront utilisées dans les chapitres suivants. Après avoir présenté l'ensemble des équipements utilisés pendant ces travaux, nous allons maintenant nous intéresser aux dépôts réalisés dans les deux réacteurs de cette étude.

Références du chapitre III

- [1] J. Y. Park, H. S. Kim, D. H. Lee, K. H. Kwon and G. Y. Yeom, *A study on the etch characteristics of ITO thin film using inductively coupled plasmas*, Surface and Coatings Technology Volume 131, Issues 1-3, 1 September 2000, Pages 247-251
- [2] J.W. Bae, C.H. Jeong, H.-K. Kim, K.-K. Kim, N.-G. Cho, T.-Y. Seong, S.-J. Park, I. Adesida and G.Y. Yeom, *High-Rate Dry Etching of ZnO in BCl₃/CH₄/H₂ Plasmas*, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42 (2003) L535-L537
- [3] P. Candeloro, E. Comini, C. Baratto, G. Faglia, and G. Sberveglieri, *SnO₂ lithographic processing for nanopatterned gas sensors*, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures -- November 2005 -- Volume 23, Issue 6, pp. 2784-2788
- [4] J. Molloy, P. Maguire, S. J. Laverty, and J. A. McLaughlin, *The Reactive Ion Etching of Transparent Electrodes for Flat Panel Displays Using Ar/Cl₂ Plasmas*, J. Electrochem. Soc., Volume 142, Issue 12, pp. 4285-4289 (December 1995)
- [5] C4. M. Scholten and J. E. A. M. van den Meerakker, *On the Mechanism of ITO Etching: The Specificity of Halogen Acids*, J. Electrochem. Soc., Volume 140, Issue 2, pp. 471-475 (February 1993)
- [6] H. Maki, T. Ikoma, I. Sakaguchi, N. Ohashi, H. Haneda, J. Tanaka and N. Ichinose *Control of surface morphology of ZnO (000 $\bar{1}$) by hydrochloric acid etching*, Thin Solid Films Volume 411, Issue 1, 22 May 2002, Pages 91-95
- [7] Lee, Ji-Myon; Kim, Kyoung-Kook; Hyun, Chan-Kyung; Tampo, Hitoshi; Niki, Shigeru *Microstructural Evolution of ZnO by Wet-Etching Using Acidic Solutions*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Volume 6, Number 11, November 2006, pp. 3364-3368(5)
- [8] V.K. Gueorguiev, L.I. Popova, G.D. Beshkov and N.A. Tomajova, *Wet etching of thin SnO₂ films*, Sensors and Actuators A: Physical Volume 24, Issue 1, May 1990, Pages 61-63
- [9] A. Smith, *Pyrosol deposition of ZnO and SnO₂ based thin films: the interplay between solution chemistry, growth rate and film morphology*, Thin Solid Films 376 (2000) 47-55
- [10] A5. Janos Szanyi, *The origin of haze in CVD tin oxide thin films*, Applied surface Science 185 (2002) 161-171
- [11] <http://www.mikropack.de/e/tfm/refle/index.html>
- [12] O.S. Heavens, *Optical properties of Thin Solid Films*, Dover Publications, INC., New York, 1991, ISBN 0-486-66924-6
- [13] <http://www.microworld.eu>

- [14] L.J. Van Der Pauw, *A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape*, Philips Technical Review, 1958, Vol. 26, N° 8.
- [15] G. Binning, C.F. Quate, Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56, p930 (1986).
- [16] D.K. Owens, R.C. WENDT, *Estimation of the surface free energy of Polymers*, Journal of Applied Polymer Science 13 (8), 1969, pp. 1741-1747.

CHAPITRE IV. ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES D'OXYDE D'ETAIN PUR ET DOPE FLUOR – APPLICATIONS PHOTOVOLTAIQUES

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats issus des dépôts réalisés dans le **bâti de spray-CVD « maison »**. Tous les outils nécessaires pour cette étude ont été présentés préalablement : les réacteurs de dépôt et les techniques de caractérisation.

Nous avons donc déposé **des couches minces d'oxydes d'étain** sur substrat de verre dans ce réacteur. Dans un premier temps, **l'influence de la température** de dépôt sur les propriétés des couches de SnO₂ non dopé sera étudiée. Puis dans un second temps, nous chercherons l'optimum du **dopage au fluor** des couches et regarderons l'influence d'un traitement thermique sur celles-ci. Pour finir, les couches minces de SnO₂:F recuites sous air seront testées en tant qu'électrodes transparentes pour cellules solaires organiques.

IV.1. Etude des couches minces d'oxyde d'étain non dopé

IV.1.1. Elaboration

IV.1.1.a. Choix du précurseur

Avant de commencer l'étude, une recherche a été effectuée pour sélectionner les meilleures valeurs de certains paramètres à utiliser. Tout d'abord, nous avons cherché les différents précurseurs utilisés pour les dépôts d'oxyde d'étain : le dichlorure d'étain SnCl₂ [1], le tétrachlorure d'étain SnCl₄ [2], le diméthylchlorure d'étain, ((CH₃)₂SnCl₂) [3 - 4], le tétraméthyle d'étain (Sn(CH₃)₄) [5], le monobutyltrichlorure d'étain (n-C₄H₉SnCl₃) [6] et l'acétylacétate d'étain (Sn(acac)₂) [7]. Selon la littérature, le plus répandu et le plus utilisé est le tétrachlorure d'étain SnCl₄. Cependant, de nouvelles molécules sont synthétisées et utilisées directement comme précurseur. Par exemple, Cachet *et al.* ont déposé par la méthode de « sol-gel » du SnO₂:F avec un nouveau type de composé. Cette nouvelle source comprend de l'étain et du fluor sur la même molécule [8]. D'autres précurseurs d'étain à base de fluoroalkoxydes sont également étudiés pour des dépôts APCVD de SnO₂:F mais nécessitent des systèmes avec contrôle de l'oxygène [9]. Un des avantages des précurseurs organiques est que l'énergie à apporter pour casser la molécule est plus faible par rapport à celle à apporter aux produits entièrement chlorés [10] :



Mais les précurseurs organiques sont utilisés en dépôt CVD sous très faible pression (LPCVD). Le système de vide à mettre en place nécessite un équipement qui engendre un coût de production non négligeable comparé à un dispositif opérant à pression atmosphérique. De plus, les composés organiques sont moins stables, notamment au contact de l'air ou de l'eau ce qui les rend dangereux.

Parmi les précurseurs inorganiques, l'emploi de SnCl₂ comme précurseur nécessite une préparation de solution plus complexe avec dissolution des cristaux de SnCl₂ dans de l'acide chlorhydrique concentré [11]. Notre système ultrasonique étant configuré pour de

l'eau (un solvant comme l'éthanol ne pouvant être atomisé, Cf. section II.1.3.b), notre choix se limite donc à un précurseur soluble dans de l'eau. De ce point de vue, la plupart des précurseurs énoncés ci-dessus sont exclus. De plus, la réaction se passe à pression atmosphérique sous air, un précurseur stable à l'air ambiant doit être employé.

D'après toutes les considérations précédentes, nous avons sélectionné le **tétrachlorure d'étain** SnCl_4 appelé **chlorure stannique**. Il se trouve sous la forme de cristaux blancs hydratés de formule : $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

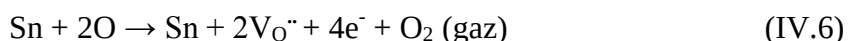
La chimie de ce composé en milieu aqueux reste toutefois complexe. En effet, même si la forme cristallisée $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ est soluble dans l'eau, différentes réactions s'équilibrent en solution. De nombreux complexes peuvent se former. En milieu très basique, des composés tels que $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ se forment et des complexes tels que $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ peuvent se former en milieu acide en présence de HCl. Pour une solution aqueuse sans ajout de HCl, l'hydrolyse des différents complexes va acidifier le milieu, en créant des complexes hydrolysés qui libèrent de l'acide chlorhydrique HCl. Pour une solution concentrée en précurseur d'étain, le pH est donc inférieur à 1. De nombreux complexes du type $[\text{SnCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{-n+4}$ avec $n = 0$ à 6 peuvent être présents dans la solution [12]. Avec une forte concentration telle que $[\text{SnCl}_4] = 0.4 \text{ mol/l}$, les complexes majoritairement présents sont ceux avec $n = 1$ à 4. Pour un milieu sans ajout de HCl, il y a alors prédominance du complexe avec $n = 4$: $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$. En effet, ce complexe est un élément stable entouré de molécules d'eau [13]. Les réactions de spray CVD à proximité de la surface chaude du substrat se feront avec ces différents complexes.

Pour la réaction produisant les dépôts d'oxyde d'étain, deux sources d'oxygène sont possibles, l'oxygène de l'air d'une part et l'oxygène de la molécule du solvant (eau) d'autre part. Mol *et al.* indiquent dans leurs travaux que la formation de l'oxyde d'étain à partir du précurseur SnCl_4 et du dioxygène est lente [8]. Selon eux, un apport d'eau favorise la réaction. Selon la littérature, les deux **réactions** possibles dans notre réacteur sont donc :



Ces réactions ne sont donc **qu'une approximation** de ce qui se passe réellement, au regard de tous les complexes pouvant se former dans la solution aqueuse. L'écriture de ces réactions est simplifiée en considérant seulement le composé SnCl_4 comme unique réactif.

Cependant, cette double possibilité nous assure une bonne réactivité des précurseurs. Mais si la réaction est complète, l'oxyde d'étain stoechiométrique ainsi formé sera un isolant. Les films déposés sont des films **conducteurs grâce aux vacances d'oxygène** qui sont créées selon la réaction décrite suivante :



où : $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$: Vacance d'oxygène doublement ionisée.

Ce type de défauts intrinsèque à l'oxyde d'étain est **donneur d'électrons**. La conduction de SnO_2 résulte donc d'une oxydation incomplète des couches durant le procédé de dépôt.

IV.1.1.b. Choix du substrat

Pour une application photovoltaïque de nos couches minces, c'est tout naturellement que nous nous sommes tournés vers un substrat en verre. Evidemment, selon l'emploi voulu, d'autres types de substrat peuvent être utilisés pour déposer des TCO, comme par exemple une plaque de silicium pour un dispositif MOS [14]. Dans notre cas, deux sortes de substrats de verre ont été testées : **le verre sodocalcique** et **le verre borosilicaté**.

Afin de choisir le meilleur des deux, nous avons entrepris de réaliser un dépôt de SnO_2 non dopé sur chaque substrat et de comparer les résultats. Les paramètres suivants ont été utilisés pour cette étude : une concentration de précurseur $[\text{SnCl}_4]$ de 0.21 mol/L, une durée de dépôt de 20 min, un débit air de 2.5 L/min, une inclinaison de 5° et une température de dépôt à 450°C . Les résultats de leurs propriétés optiques et électriques sont présentés dans le tableau IV.2.

Type de substrat	Résistivité ($\Omega\cdot\text{cm}$)	Épaisseur (nm)	T_{moy} (%)	α_{moy} (cm^{-1})
Sodocalcique	0.052	95	69.6	38148
Borosilicaté	0.049	260	92.8	2874

Tableau IV.2 : Comparaison des propriétés de dépôts avec substrats de verre différents

Du point de vue électrique, les couches ont la même valeur de résistivité de l'ordre de $5 \times 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$. Une différence apparaît entre les vitesses de croissance et les propriétés optiques. En effet, le dépôt avec le substrat sodocalcique n'a qu'une épaisseur de 95 nm comparé aux 260 nm sur verre borosilicaté. De plus, ce dernier est plus transparent avec $T_{\text{moy}} = 92.8\%$ dans le domaine du visible. Nous voyons donc que la qualité du film déposé sur le substrat sodocalcique est médiocre notamment très absorbant avec une absorption moyenne dans le visible de $\alpha_{\text{moy}} = 38148 \text{ cm}^{-1}$.

Afin de comprendre cette divergence, nous avons cherché les causes dans la composition des verres et de leur état de surface. La composition des deux types de verre est représentée sous forme de camembert à la figure IV.2 pour le verre sodocalcique et à la figure IV.3 pour le verre borosilicaté. La comparaison montre que la principale différence vient du **taux de sodium** qui est nettement supérieur dans le verre sodocalcique avec 16 %.

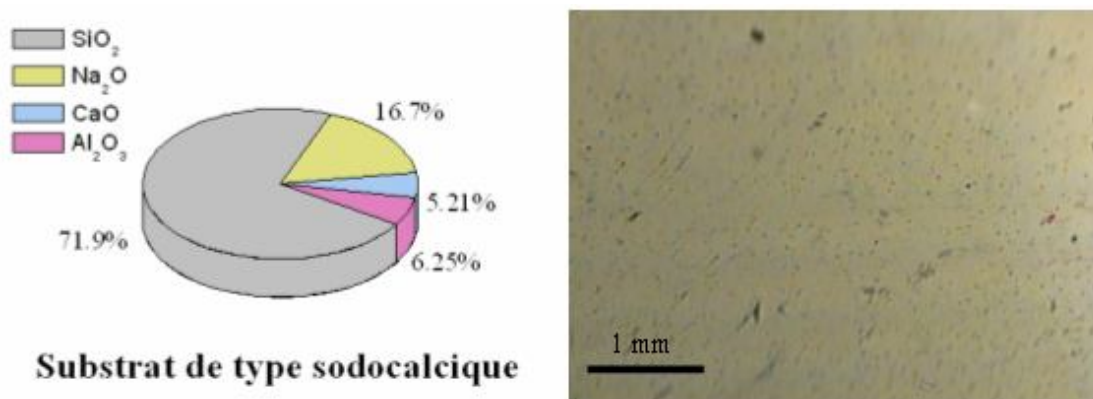


Figure IV.1 : Composition et surface du substrat de verre sodocalcique.

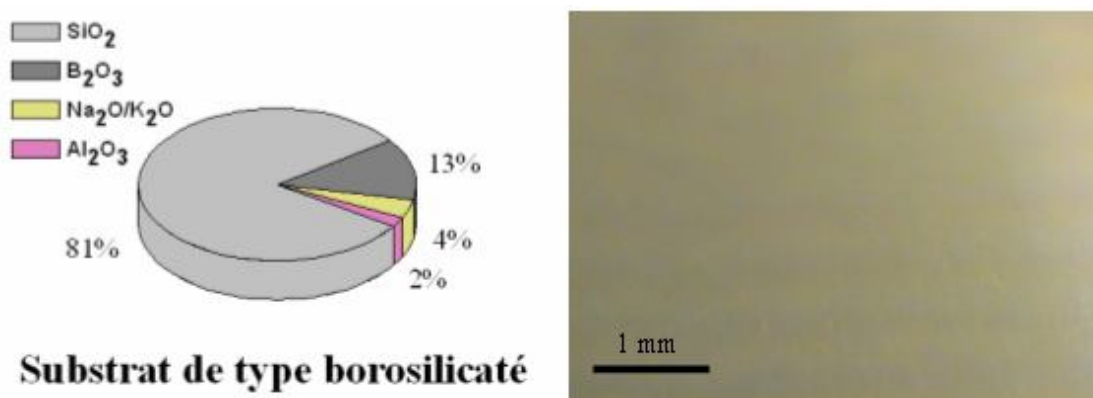


Figure IV.2 : Composition et surface du substrat de verre borosilicaté.

La possibilité d'une **migration des ions sodium Na^+** à l'interface substrat / couche est envisagée. En effet, les ions Na^+ réagiraient avec le chlore du précurseur pour créer des agglomérats de NaCl [15]. La présence de ces cristaux réduit la transparence à l'interface des couches minces de SnO_2 et du substrat de verre. Le graphique de la figure IV.3 représente les spectres de transmission et illustre bien la perte de transmission de la couche déposée sur le verre sodocalcique. De plus, les ions Na^+ sont très mobiles et diffusent facilement dans la couche déposée ce qui change les propriétés de celle-ci. Des barrières anti-diffusion peuvent être déposées entre le substrat de verre et la couche [16]. Plusieurs jours après le dépôt, la résistivité du dépôt sur verre sodocalcique avait augmenté d'un ordre de grandeur alors que celle du dépôt sur verre borosilicaté était stable. L'observation de cet effet néfaste peut donc être attribué à ce phénomène de diffusion.

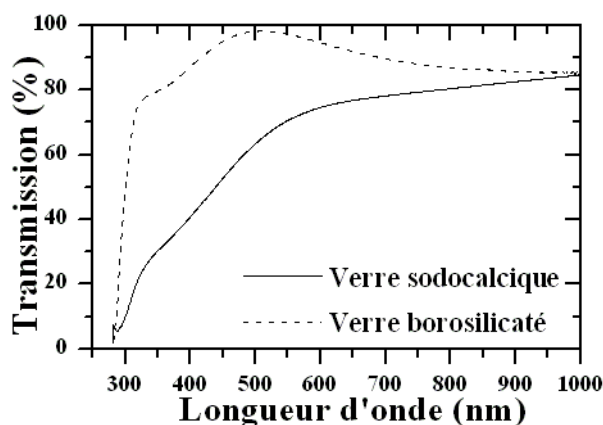


Figure IV.3 : Spectres de transmission des échantillons déposés sur deux différents substrats.

De plus, au regard de l'état de surface des substrats présentés sur les photographies des figures IV.1 et IV.2, celui du verre sodocalcique est plus accidenté, défauts présents sur toute la surface. Ces derniers gêneraient la croissance des cristaux de SnO_2 et expliqueraient la baisse de la vitesse de croissance. La différence d'état de surface est confirmée par une mesure de rugosité : R_a (sodocalcique) = 10 nm tandis que R_a (borosilicaté) = 4 nm.

Une latence de la réaction sur le substrat sodocalcique peut aussi être envisagée pour expliquer la différence des vitesses de croissance mais la diffusion des ions sodium réduiront toujours les propriétés des couches déposées sur ce type de substrat de verre.

Pour conclure, même si le verre sodocalcique possède un prix d'achat très faible, l'utilisation de ce type de verre est néfaste pour les propriétés de nos dépôts. Nous avons donc choisi des substrats de verre de type borosilicaté. Ces substrats ont été utilisés pour tous les dépôts présentés dans ce manuscrit.

Procédure de nettoyage des substrats :

La propreté de la surface des substrats est un paramètre important. En effet, certaines impuretés présentes sur le substrat peuvent empêcher ou freiner la croissance des cristaux pendant la phase de dépôt. Ces impuretés peuvent également être piégées dans la couche et modifiées ou détériorées ses propriétés. C'est pourquoi nous réalisons la procédure ci-dessous avant chaque dépôt :

- Lavage avec détergent classique, rinçage à l'eau distillée.
- Éthanol + bain à ultrasons : 10 min, rinçage à l'eau distillée.
- Eau distillée + bain à ultrasons : 10 min
- Séchage à l'air sous hôte à reflux.

IV.1.1.c. Choix de l'étude et des paramètres

L'un des paramètres dominants dans les méthodes de dépôt de couches minces telles que la CVD, est la **température** de surface du substrat. La première étude s'est donc portée sur l'influence de cette température sur les différentes propriétés du dépôt. La gamme de température sélectionnée pour cette étude est de 350°C à 500°C avec un pas de 50°C.

Pour cette première étude, les paramètres utilisés sont :

- Débit de gaz porteur (air comprimé sec) : 2.5 L/min.
- Solution du spray : précurseur: $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dissout dans de l'eau distillée à la concentration de 0.4 mol/L.
- Temps de dépôt : 20 min.
- Inclinaison du substrat : 5°.
- Suscepteur : graphite recouvert de SiC d'une dimension de 80mm x 30mm x 4mm.
- Substrat: lame de verre borosilicaté d'une dimension de 75mm x 25mm x 1mm.

Nous justifions ces paramètres par les explications suivantes. L'étude du débit de gaz porteur n'a pas montré d'influence notable sur les propriétés optiques ou électriques des dépôts. Cependant, nous avons remarqué que **l'homogénéité d'épaisseur** évoluait selon ce paramètre. Nous avons trouvé un débit d'air optimum de 2.5 L/min car à ce débit, les inhomogénéités sont réduites à moins de 200 nm (entre le point le plus haut et le point le plus bas). Ce résultat est proche de la valeur trouvée par simulation numérique (Cf. section II.1.1) de 2 L/min qui prédit une homogénéité des vitesses à la surface du substrat. En ce qui concerne la concentration de SnCl_4 , sa variation a montré une évolution linéaire de l'épaisseur du dépôt avec l'augmentation de la concentration. D'un point de vue électrique, le minimum de la résistivité est trouvé à la valeur de 0.4 mol/L. Ce dernier argument nous a fait choisir cette concentration. Une durée de dépôt de 20 min a été sélectionnée par des test préalables pour assurer une épaisseur supérieure à 500 nm. D'après la simulation numérique, une inclinaison de 5° favoriserait un dépôt homogène. Cette valeur a été confirmée par l'expérience. Cependant, comme le débit de gaz porteur, la variation de l'inclinaison du substrat influe principalement sur l'homogénéité de l'épaisseur. Les choix du suscepteur et du substrat ont déjà été évoqués.

IV.1.2. Caractérisation

Dans cette partie, les différentes caractérisations réalisées sur les échantillons de SnO_2 non dopé sont présentées. Les résultats de ces analyses ont permis de déterminer la température optimale de dépôt de SnO_2 dans le réacteur « maison ».

IV.1.2.a. Vitesse de croissance

Afin de mesurer l'épaisseur des dépôts d'oxyde d'étain, une marche a été gravée par attaque chimique (Cf. section III.1.1.b). L'épaisseur a ensuite été mesurée par profilomètre. Les valeurs sont reportées dans le tableau IV.3 ainsi que les vitesses de croissance.

Température (°C)	Épaisseur (nm)	Vitesse de croissance ($\text{\AA}/\text{s}$)	Rugosité Ra (nm)
350	550	4.6	18.2
400	900	7.5	30.5
450	750	6.3	35.6
500	700	5.8	31.4

Tableau IV.3 : Épaisseur, rugosité et vitesse de croissance des dépôts de SnO_2 en fonction de la température de dépôt.

Le graphique de la figure IV.4 donne l'évolution du logarithme de la vitesse de dépôt en fonction de l'inverse de la température. L'allure de la courbe est typique des réactions de CVD. La **Partie 1** (partie droite de la courbe) est une courbe croissante traduisant un régime **limité par la réaction de surface**. En augmentant la température, la vitesse de dépôt s'accroît. A 400°C, nous atteignons une **zone stable** où la température n'influe pas sur la vitesse de dépôt, illustrée par la **Partie 2**. La vitesse de dépôt est **limitée par le transfert de masse**, nous sommes dans un régime de diffusion. La vitesse de croissance à cette température est de 7.5 Å/s. A partir de 450°C, **partie 3**, *i.e.* à hautes températures, la réaction est homogène *i.e.* se déroulant dans la phase gazeuse. L'effet thermophorétique devient aussi prépondérant et repousse le précurseur dit « froid ». Il en résulte une diminution de la vitesse de croissance.

Selon la loi d'Arrhenius, nous pouvons estimer l'énergie d'activation, courbe en pointillé sur la figure IV.4. L'**énergie d'activation de 34 kJ/mol** est calculée à partir de cette formule :

$$V = Ae^{\frac{E_A}{R.T}} \quad (IV.3)$$

où : V : la vitesse de croissance (Å/s)
 A : une constante
 E_A : l'énergie d'activation (J/mol)
 R : constante des gaz parfaits ($8.31451 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
 T : la température (K).

Cette énergie d'activation nous donne juste un ordre de grandeur (34 kJmol^{-1}) car sa valeur est calculée avec seulement deux points, l'incertitude est donc très grande. L'énergie apportée pour casser la molécule SnCl_4 est d'un ordre de grandeur supérieur (352.3 kJmol^{-1} , Cf. la formule IV.2). Nous sommes donc déjà en régime de diffusion à basse température et nous ne sommes pas en présence d'une réaction limitée par la cinétique de surface.

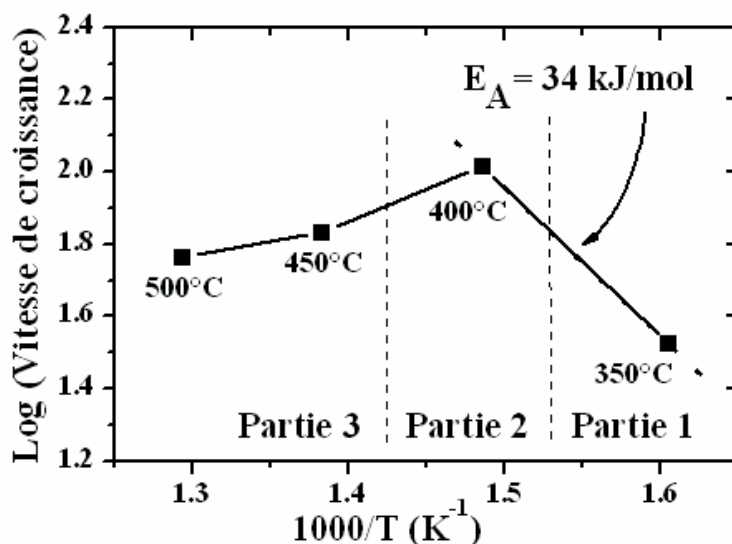


Figure IV.4 : Logarithme de la vitesse de croissance en fonction de l'inverse de la température pour le dépôt de SnO_2 par Spray CVD.

Lorsque nous les comparons à la littérature, nos vitesses de croissance sont dans les plus élevées des dépôts de SnO_2 . Par exemple avec une technique de MOCVD sous vide, la vitesse de dépôt est inférieure à $1 \text{ \AA/s}$ [17]. Les vitesses sont encore plus faibles de l'ordre de $0.34 \text{ \AA/s}$ pour une méthode de Sputtering [18]. Pour des dépôts ALD, les vitesses de dépôts sont encore plus faibles de l'ordre de $3 \text{ \AA/min}$ soit 60 fois moins que par sputtering. Or la qualité cristallographique des dépôts est inégale et cette technique assure un contrôle de la croissance très performant [19]. Avec la méthode de Spray pyrolyse, les vitesses de croissance peuvent atteindre jusqu'à plusieurs $\text{\AA/s}$. Par exemple, les dépôts non dopés de SnO_2 déposés par Agashe *et al.* ont une vitesse de dépôt de $4.16 \text{ \AA/s}$ avec une température de 450°C et l'emploi du même précurseur que le nôtre [20]. Les performances de notre réacteur « maison » de Spray CVD à cette température de dépôt montrent une vitesse de croissance de $6.25 \text{ \AA/s}$.

Cette augmentation de la vitesse de croissance peut être attribuée à l'influence du rayonnement infrarouge. L'absorption des infrarouges par les gouttes fines du spray accélère leur évaporation à l'approche du substrat. En effet, la liaison O-H de l'eau absorbe ici autour de la fréquence 3800 cm^{-1} , soit $2.63 \text{ }\mu\text{m}$, favorisant cette évaporation. Par contre, la liaison Sn – Cl ne vibre qu'entre les fréquences de 300 et 400 cm^{-1} soit de 25 à $33 \text{ }\mu\text{m}$. Il n'y a pas d'influence possible entre les infrarouges utilisés et cette liaison.

IV.1.2.b. Structure et morphologie

Pour étudier la structure de nos couches, des diagrammes de diffractions X ont été réalisés. Tout d'abord, la confrontation des données aux références du fichier JCPDS (fiche N° 46-1088) a permis de confirmer la **structure cassitérite** (rutil tétragonale) de nos dépôts. Cette structure est typique des dépôts de SnO_2 . Les diagrammes de la figure IV.5 sont ceux des dépôts d'oxyde d'étain à différentes températures. A 350°C , plusieurs pics sont présents avec **une orientation préférentielle selon (200)** et des pics minoritaires selon (110), (310) et (400). A 400°C , le diagramme possède le même aspect avec une orientation préférentielle (200) plus marquée due à un échantillon plus épais. A partir de 450°C , il y a un changement d'orientation. A cette température, la réaction est limitée par le transport de masse, le faible apport de précurseur ne permet pas une orientation préférentielle de la couche. Les pics (101) et (301) font aussi leur apparition. Par conséquent, la nucléation se fait de façon hétérogène et ne donne plus lieu à une orientation préférentielle [20]. Le même diagramme est observé à la température de 500°C .

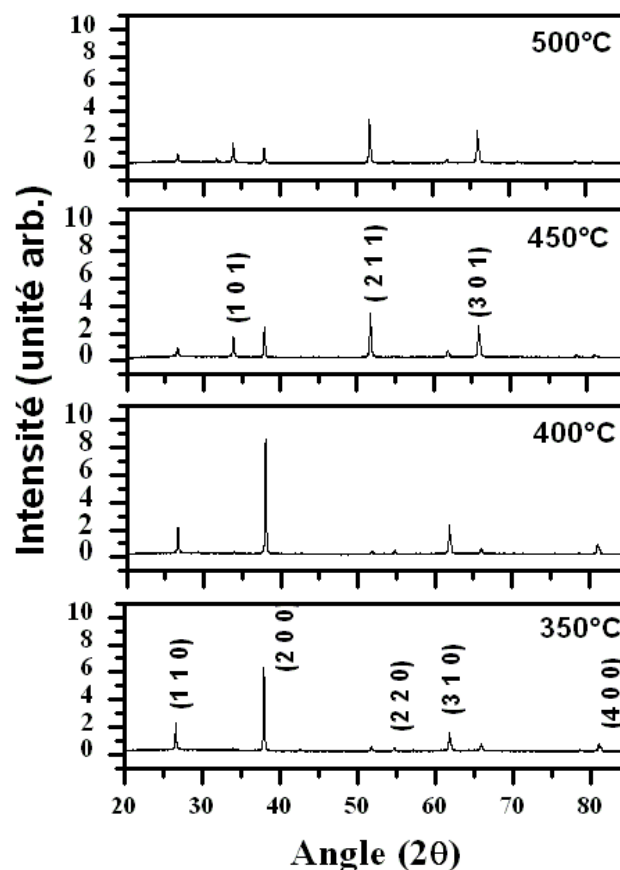


Figure IV.5 : Diagrammes de diffraction X des dépôts de SnO_2 en fonction de la température de dépôts.

La taille des grains calculée en utilisant **la formule de Scherrer** est reportée dans le tableau IV.4. Nous remarquons que les valeurs de la taille des grains évoluent entre 50 et 70 nm. Il n'y a pas d'influence notable de la température sur les valeurs de la taille moyenne des grains.

Température (°C)	(110)	(101)	(200)	(211)	(310)	(301)	(400)
350	66	-	66	-	55	-	51
400	69	-	73	-	52	-	48
450	44	53	61	57	-	51	-
500	45	63	62	63	-	57	-

Figure IV.4 : Taille des grains (en nm) de SnO_2 en fonction de la température de dépôt.

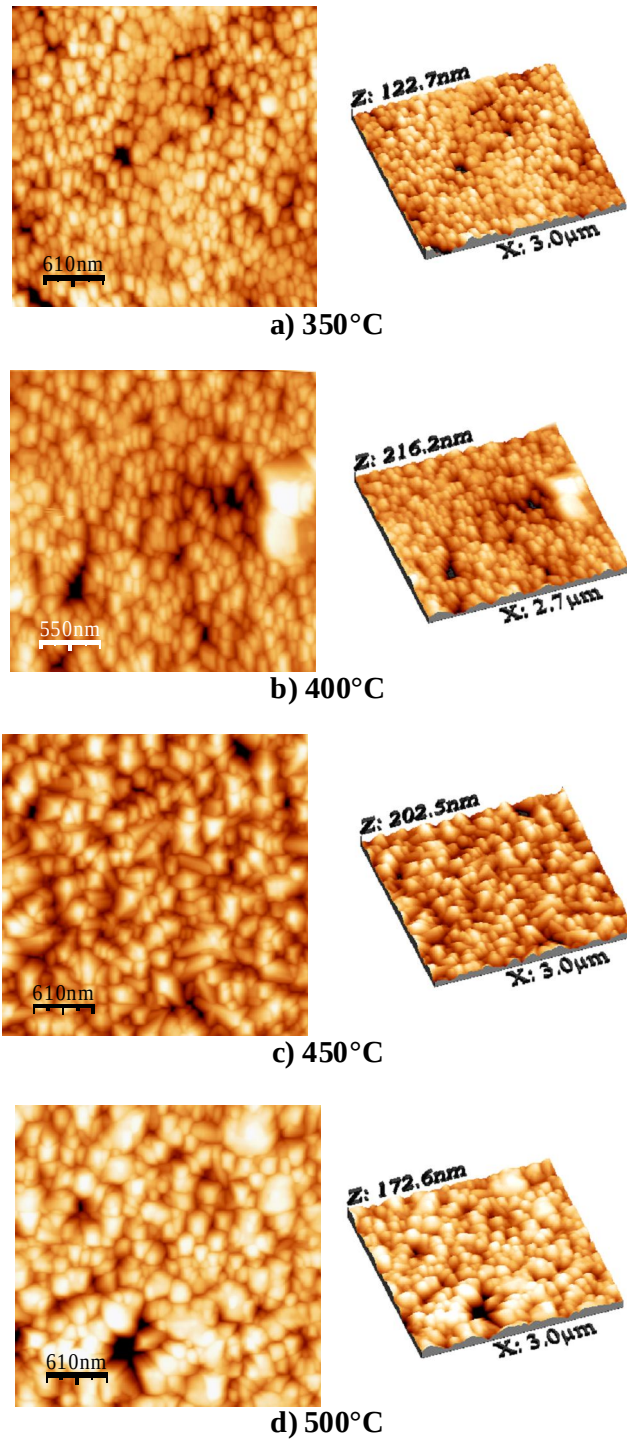


Figure IV.5 : Image AFM des échantillons SnO₂ déposés à différentes températures.

Grâce aux images AFM présentées à la figure IV.5, nous avons accès à la **morphologie** de nos couches. Elles sont toutes composées de grains ayant une **forme sphéroïdale**. La **rugosité Ra** a aussi été déduite de ces images. Les valeurs sont données dans le tableau IV.3. Nous observons que la rugosité augmente avec la température de dépôt passant de 18.2 nm pour 350°C à 35.6 nm pour 450°C. A plus haute température, Ra reste du même ordre de grandeur.

IV.1.2.c. Propriétés électriques

Des mesures de résistivité réalisées sur nos échantillons sont reportées dans le tableau IV.5. Toutes les couches ont une résistivité du même ordre de grandeur de $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$. Cependant, le minimum de résistivité est atteint pour le dépôt obtenu à 400°C avec une valeur de $1.71 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$. Ce film étant le plus épais, il possède la valeur de R_s la plus faible avec $190 \Omega/\square$.

Température ($^\circ\text{C}$)	Épaisseur (nm)	Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)	R_s ($\Omega/\square$)
350	550	5.56×10^{-2}	1010
400	900	1.71×10^{-2}	190
450	750	3.04×10^{-2}	405
500	700	2.93×10^{-2}	419

Tableau IV.5 : Résistivité et résistance surfacique en fonction de la température de dépôt.

IV.1.3. Conclusion

Cette première étude nous a permis de déterminer la température optimale de dépôt. Nous avons sélectionné **la température de 400°C** car cet échantillon a la plus grande épaisseur et surtout la plus faible résistivité. Cette température est donc fixée pour la suite de ces travaux.

Au vu de ces premiers résultats, l'utilisation des infrarouges aurait un effet sur la vitesse de croissance des dépôts. En effet, la liaison OH absorbe autour de la fréquence de 3700 cm^{-1} soit $2.7 \mu\text{m}$. Cette absorption apporte de l'énergie thermique qui chauffe les molécules d'eau du solvant et accélère l'évaporation des gouttes. De plus, elle permet une plus rapide mise en phase vapeur des complexes du précurseurs. Le complexe majoritaire étant $[\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$, l'absorption de l'énergie infrarouge peut faire perdre ces deux molécules d'eau et passer sous la forme SnCl_4 en phase vapeur pour la réaction. Cet effet peut être la cause de notre importante vitesse de croissance.

IV.2. Etude des couches minces de SnO₂ dopé fluor

Le **dopage au fluor** est envisagé afin d'améliorer les propriétés des couches d'oxyde d'étain. Dans cette partie, les caractérisations des couches d'oxyde d'étain dopé au fluor vont d'abord être présentées. Les effets d'un **traitement thermique** sur les propriétés du meilleur échantillon seront ensuite étudiés.

IV.2.1. Protocole expérimental

Les paramètres de dépôt utilisés ici sont les mêmes que ceux de l'étude précédente (section IV.1.1.c). Un examen des différents dopants possibles pour l'oxyde d'étain nous a permis de sélectionner celui de notre étude. Au regard de la littérature, les dopants les plus répandus pour le SnO₂ sont l'antimoine Sb [21, 22] et le fluor F [11, 23 - 27]. Comme l'antimoine est un élément dangereux pour l'environnement et les personnes, nous ne l'avons pas retenu. Le dopage au fluor, quant à lui, est souvent utilisé au vu des raisons suivantes. Le dopage au fluor est une substitution de l'anion O²⁻ par F⁻. Ce remplacement est facilité par des propriétés semblables des deux éléments : des **rayons ioniques similaires** $r_{F^-} = 0.133$ nm et $r_{O^{2-}} = 0.132$ nm et **des énergies de liaisons équivalentes** $E_{Sn-O} = 31$ kJ/mol et $E_{Sn-F} = 26$ kJ/mol. Ainsi, le réseau est peu perturbé par le remplacement d'un atome d'oxygène par un fluor dans SnO₂. De plus, le précurseur de fluor le plus utilisé est le sel d'ammonium NH₄F et ce composé est soluble dans l'eau. Avec toutes ces considérations, notre choix s'est donc arrêté sur ce dopage et le précurseur NH₄F.

Pour réaliser nos solutions, nous incorporons à la solution de concentration [SnCl₄] = 0.4 mol/l, la quantité de NH₄F calculée pour avoir les rapports massiques en solution suivants : [F]/[Sn] = 1%, 2.5%, 5% ou 10%. Comme vu précédemment (Cf. IV.1.1.a.), la chimie de cette solution de chlorure d'étain est complexe. Cette solution présente un pH inférieur à 1. Au vu de la valeur du pKa du couple HF / F⁻ de 3.2, le composé prédominant est l'acide fluorhydrique HF.

L'étude du dopage porte sur les propriétés de dépôts réalisés à partir de **quatre valeurs croissantes de fluor en masse dans la solution, à savoir : 1%, 2.5%, 5% et 10%**.

Pour présenter ces résultats, nous avons adopté **la notation suivante : Sol_{XF}**, ce qui correspond donc à l'échantillon déposé avec la solution comprenant X % de fluor en masse par rapport à l'étain, [F]/[Sn] (en solution) = X %. Nous avons étudié **quatre échantillons différents : Sol_{1F}, Sol_{2.5F}, Sol_{5F} et Sol_{10F}**.

IV.2.2. Caractérisation

Toutes les valeurs de caractérisation de cette étude ont été reportées dans le tableau IV.6. L'échantillon Sol_{0F} correspond à celui déposé à 400°C dans l'étude précédente. La comparaison de ces propriétés à celles des dépôts dopés permet de postuler sur les effets du dopage au fluor des couches minces de SnO₂.

Solutions	Épaisseur (nm)	Vitesse de dépôt (Å/s)	Rugosité Ra (nm)	Tailles des grains (nm)	T _{moy} (%)	E _g (eV)	α _{moy} (cm ⁻¹)
Sol _{0F}	900	7.5	35.5	73	-	-	-
Sol _{1F}	540	4.5	25	60.87	90.02	4.039	1947
Sol _{2.5F}	676	5.63	22	66.14	94.43	4.098	848
Sol _{5F}	703	5.86	28	62.22	89.9	4.132	1515
Sol _{10F}	841	7.01	41.5	49.41	90.26	4.120	1219

Solutions	Concentration des porteurs (cm ⁻³)	Mobilité (cm ² /Vs)	Résistivité (Ω.cm)	R _s (Ω/□)	Énergie du niveau de Fermi (eV)	Libre parcours moyen (nm)
Sol _{0F}	1.67x10 ¹⁹	21.90	1.71x10 ⁻²	190	0.136	1.140
Sol _{1F}	7.03x10 ¹⁹	26.30	3.37x10 ⁻³	62.5	0.356	2.21
Sol _{2.5F}	1.06x10 ²⁰	16.60	3.54x10 ⁻³	52.3	0.468	1.6
Sol _{5F}	1.12x10 ²⁰	8.42	6.63x10 ⁻³	94.3	0.485	0.826
Sol _{10F}	1.19x10 ²⁰	4.02	1.30x10 ⁻²	170	0.505	0.4

Tableau IV.6 : Caractéristiques des dépôts de SnO₂:F en fonction du taux de dopant.

Comme annoncé précédemment, les différents dépôts caractérisés ont été réalisés avec une solution contenant le dopant fluor sous forme HF. Une analyse dispersive en énergie EDS des différents échantillons n'a pas pu mettre en évidence la présence de cet élément dans la couche déposée. S'il y a bien incorporation de dopant dans les dépôts de SnO₂ alors cette quantité est très faible, en dessous du seuil de détection de l'EDS utilisée, à savoir entre 0.1% et 1%. Une raison possible est que le composé HF est très difficile à incorporer dans les couches.

Des analyses plus poussées telles que des spectres SIMS devront être envisagé pour confirmer certaines hypothèses qui découlent des résultats présentés. Notons tout de même que le fait d'incorporer à la solution le précurseur NH₄F modifie les propriétés des dépôts, comme nous le présentons après.

IV.2.2.a. Vitesse de croissance et rugosité

Les mesures d'épaisseur ont été réalisées par réflectométrie et la rugosité déterminée par profilomètre. Le graphique de la figure IV.6 représente leurs évolutions en fonction du taux de dopage. De ce graphique, une très nette **corrélation** se dégage en comparant l'allure des courbes de la **vitesse de dépôt et de la rugosité**.

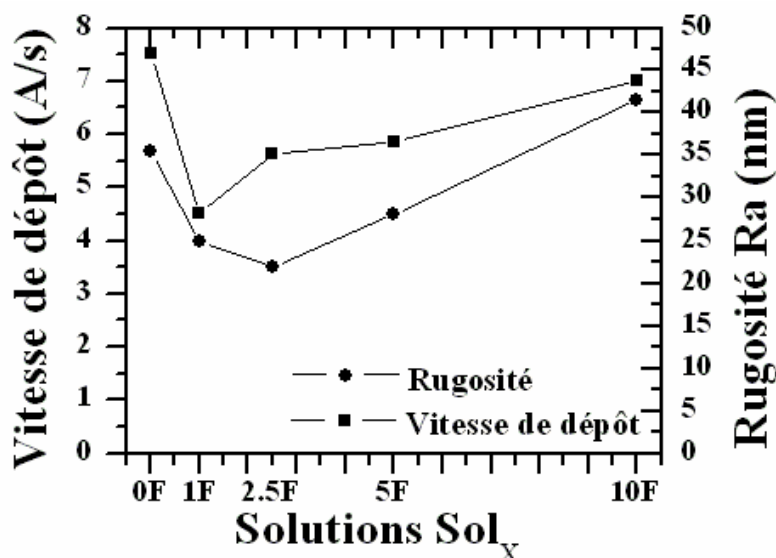


Figure IV.6 : Vitesse de croissance et rugosité des couches en fonction du taux X de fluor dans les solutions Sol_X.

Avec un faible ajout de dopant de 1% en solution, la vitesse de croissance s'écroule de 7.5 Å/s à 4.5 Å/s. L'apport du précurseur du dopant perturbe la croissance de la couche et réduit la vitesse de dépôt. Puis, la vitesse de dépôt augmente progressivement pour arriver à 7.01 Å/s pour l'échantillon Sol_{10F}. Toutes les valeurs restent cependant plus faibles comparées à celle de l'échantillon non dopé. La chute de la vitesse de croissance peut être attribuée à **la présence d'acide fluorhydrique HF** dans la phase gazeuse qui perturbe la croissance de la couche au lieu de doper la couche. Elangovan *et al.* proposent que la réaction suivante limite la croissance [28] :



Nous constatons que la vitesse de dépôt croît linéairement avec les valeurs croissantes de fluor en solution de Sol_{2.5F} à Sol_{10F}. Ceci prouve la **limitation de la réaction** par le taux de dopant. La vitesse de dépôt est donc contrôlée par l'apport de NH₄F à fort dopage.

Du point de vue de la rugosité Ra, l'évolution est presque identique à la vitesse de croissance avec un minimum centré ici sur Sol_{2.5F} avec 22 nm. L'augmentation de la rugosité au-delà de cette valeur s'explique par la présence de l'acide fort HF **attaquant chimiquement** la couche de SnO₂ [24]. Une **rugosité élevée** de 42 nm est donc atteinte pour 10 % de fluor en solution.

IV.2.2.b. Diffraction X

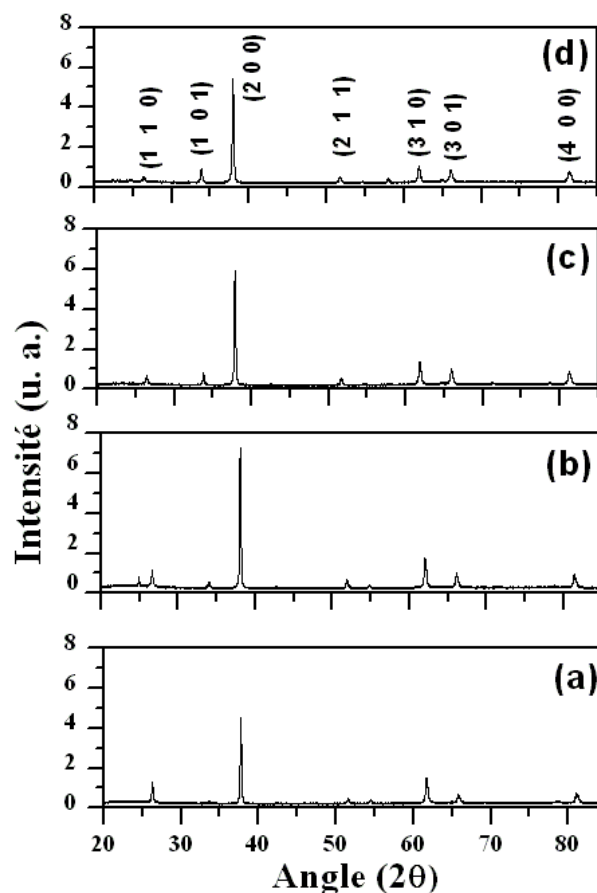


Figure IV.7 : Diagrammes de diffraction X en fonction des solutions : (a) Sol_{1F}, (b) Sol_{2.5F}, (c) Sol_{5F} et (d) Sol_{10F}.

Tous les diagrammes suivent le même schéma que celui de l'échantillon déposé à 400°C non dopé (figure IV.5). Ils présentent tous **une orientation préférentielle selon (200)**. Le dopage influe néanmoins sur les autres pics présents. Le pic (110) diminue avec l'augmentation de fluor en solution tandis que (101) apparaît. Les pics (310) et (301) sont sensiblement indépendants du dopage.

Le dopage au fluor affecte peu la cristallisation de l'oxyde d'étain, résultat en accord avec ceux de Agashe *et al.* [29]. En effet, les diagrammes du SnO₂ non dopé et dopé au fluor présentent le même aspect. Des résultats similaires ont aussi été trouvés pour du SnO₂:F déposé par Spray [20].

A partir de ces diagrammes, de la FWHM et de la formule de Scherrer, la taille des grains a été calculée. Ils ont **une taille moyenne de 60 à 65 nm** pour les dépôts Sol_{1F}, Sol_{2.5F} et Sol_{5F}. Le diamètre moyen tombe à 49 nm pour Sol_{10F}.

IV.2.2.c. Propriétés électriques

Les valeurs des propriétés électriques sont représentées sur le graphique de la figure IV.8 où sont tracées l'évolution de la résistivité, la concentration des porteurs et leur mobilité en fonction du taux X de fluor dans les solutions Sol_X . Le libre parcours moyen et l'énergie de Fermi ont été calculés avec ces valeurs et reportés dans le tableau IV.6.

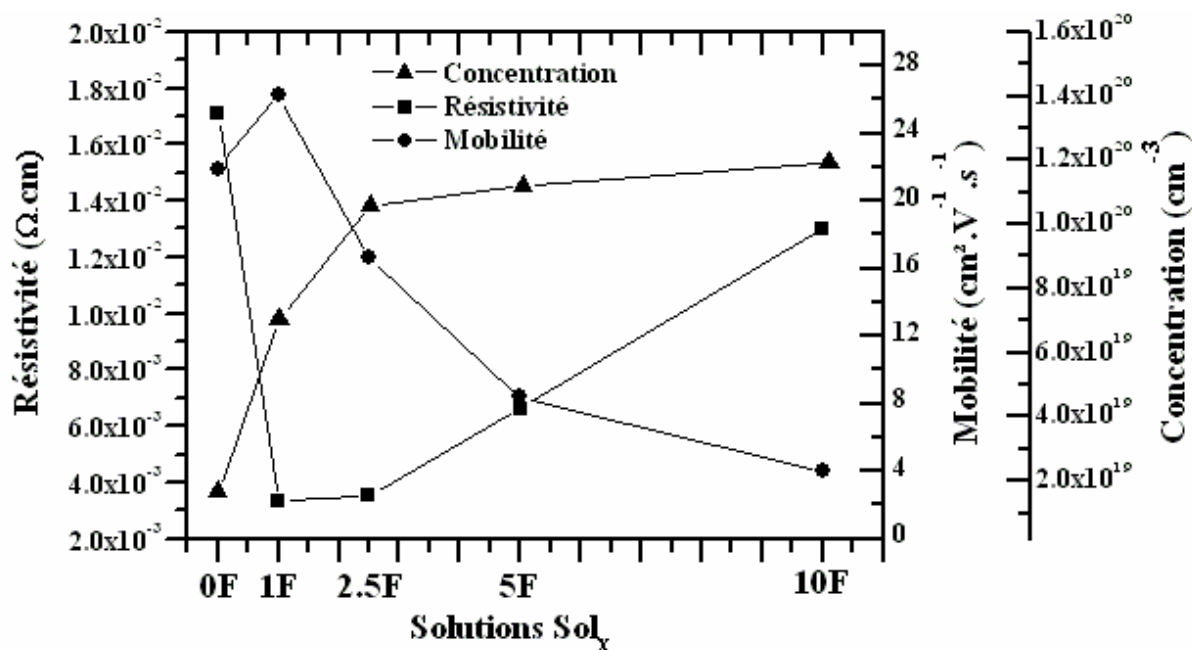


Figure IV.8 : Propriétés électriques des dépôts en fonction du taux X de fluor dans les solutions Sol_X .

L'apport d'une faible quantité de fluor diminue la résistivité d'un ordre de grandeur pour atteindre la valeur de $3.37 \times 10^{-3} \Omega.cm$ pour Sol_{1F} . Ensuite, elle augmente sensiblement pour $Sol_{2.5F}$ avec $3.54 \times 10^{-3} \Omega.cm$ et croît de plus en plus jusqu'à Sol_{10F} avec $1.30 \times 10^{-2} \Omega.cm$. Il existe donc un optimum de taux de fluor dans la solution, Sol_{1F} , minimisant la résistivité.

La mobilité des électrons, quant à elle, diminue avec le taux de dopage en solution de $26 cm^2/(V.s)$ pour Sol_{1F} jusqu'à $4 cm^2/(V.s)$ pour Sol_{10F} . Le phénomène le plus probable expliquant la diminution de la mobilité est une augmentation de l'incorporation d'impuretés dans les couches. Cette création de défauts diminue la mobilité ainsi que le libre parcours moyen. L'augmentation de ces impuretés dans le réseau de SnO_2 augmente la probabilité de collisions des électrons libres. En effet, le libre parcours moyen a une valeur très faible de quelques nanomètres comparée à celle de la taille des grains, environ 60 nm. Par conséquent, **le facteur limitant de la mobilité n'est pas la diffusion aux joints de grains mais la diffusion des impuretés ionisées**. Les impuretés en présence possibles sont le chlore, l'azote ou bien le fluor qui ne jouerait pas le rôle de dopant mais d'impureté.

Considérons maintenant la concentration des porteurs libres des couches minces. Elle augmente avec les valeurs de fluor dans la solution, pour atteindre $1.06 \times 10^{20} cm^{-3}$ pour $Sol_{2.5F}$. La courbe représentant l'évolution de la concentration tend vers une limite pour les grands taux de dopant. Cette limite est estimée entre 1.2 et $1.3 \times 10^{20} cm^{-3}$. Ce phénomène peut être

interprété par **la limitation de l'augmentation de la concentration de porteurs par rapport à l'ajout de fluor en solution**, phénomène complémentaire de la réduction de la mobilité.

Les valeurs de l'énergie du niveau de Fermi qui ont été calculées sont très supérieures à l'énergie due à la température ambiante. L'énergie du niveau de Fermi évolue de 0.136 eV pour Sol_{0F} à 0.505 eV pour Sol_{10F} . Ce niveau d'énergie est comparé à l'énergie due à l'agitation thermique à température ambiante notée E_{amb} . Cette dernière est déduite de la formule suivante : $E_{amb} = k_b.T$ avec k_b la constante de Boltzmann et T la température, prise ici à 20°C. Sa valeur est de 0.025 eV. Le niveau de l'énergie de Fermi est donc supérieur à l'énergie due à l'agitation thermique ambiante, confirmant que l'oxyde d'étain déposé avec une solution contenant du fluor est **un semi-conducteur dégénéré**.

IV.2.2.d. Propriétés optiques

Le graphique de la figure IV.9 représente les différents spectres de transmission des échantillons déposés en fonction du taux de fluor en solution. Tous les spectres démontrent une grande transparence dans le domaine du visible (400 nm – 800 nm) avec une T_{moy} autour de **90%** pour chaque film. Cependant, en comparant les coefficients d'absorption moyens, la couche $Sol_{2.5F}$ montre la plus faible absorbance avec 848 cm^{-1} .

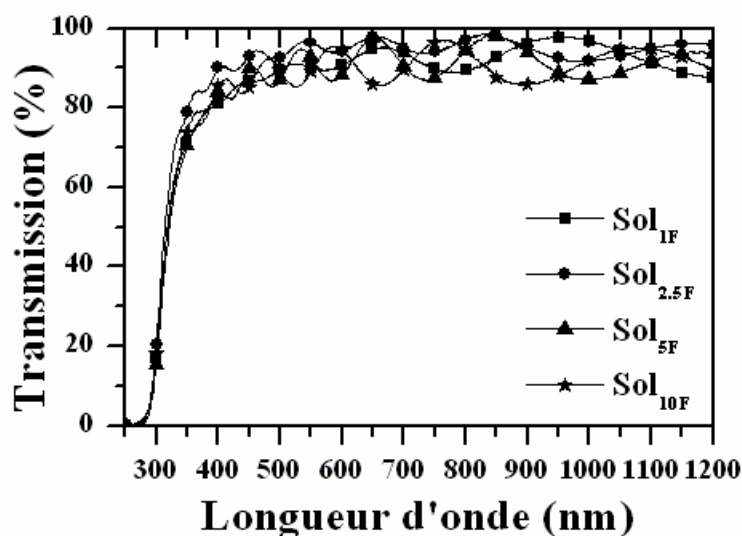


Figure IV.9 : Spectres de transmission des dépôts en fonction du taux X de fluor dans les solutions Sol_X .

La méthode pour déduire la valeur du gap est détaillée dans la section III.2.1. Le graphique de la figure IV.10 représente l'extrapolation linéaire $(\alpha.\hbar\omega)^2 = 0$ de l'absorption bande à bande de nos couches. Les valeurs du gap sont reportées dans le tableau IV.6. Pour le spectre Sol_{1F} , la valeur du gap est de 4.039 eV. Cette valeur augmente pour $Sol_{2.5F}$ et le maximum est atteint pour Sol_{5F} avec **4.132 eV**. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet **Moss-Burstein** (Cf. section I.1.2.d). La confirmation de cet effet nous laisse penser la présence de fluor dans la couche jouant bien le rôle de dopant. En augmentant le fluor en solution Sol_{10F} , nous observons l'apparition d'une contraction du gap avec une valeur qui diminue légèrement jusqu'à 4.120 eV.

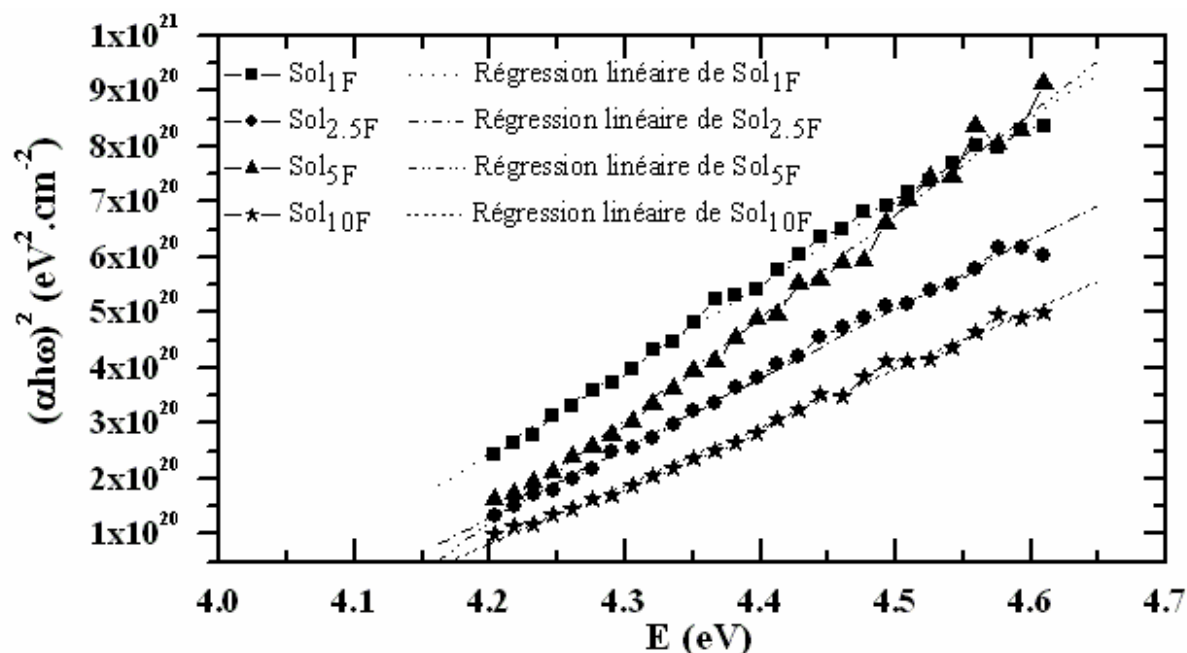


Figure IV.10 : Régression linéaire de $(\alpha \cdot h \omega)^2$ en fonction de l'énergie du spectre électromagnétique.

IV.2.2.e. Tension de surface

Des mesures de tension de surface ont été réalisées par la méthode présentée à la section III.4.4. Le tableau IV.7 résume les différentes valeurs de tension de surface et de polarité calculées. **La tension de surface augmente** en passant de 36.1 mN/m pour Sol_{1F} à 62.9 mN/m pour Sol_{10F} comme l'illustre le graphique de la figure IV.11. La partie polaire reste sensiblement constante de Sol_{1F} à Sol_{5F} mais augmente pour Sol_{10F} . Hormis pour l'échantillon déposé avec 10 % de fluor en solution, l'augmentation est due à un accroissement de la partie dispersive.

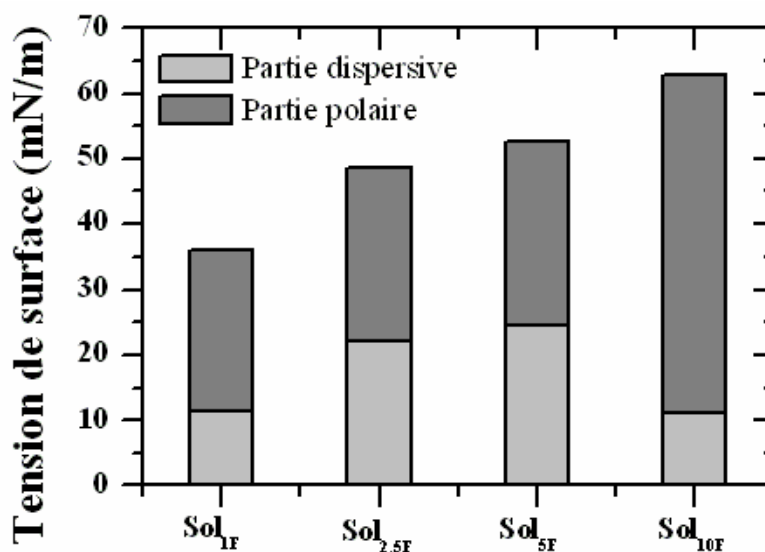


Figure IV.11 : Tension de surface avec détail de la partie dispersive et polaire en fonction du taux X de fluor dans les solutions Sol_X .

Solutions	Partie dispersive (mN/m)	Partie polaire (mN/m)	Tension de surface (mN/m)	Polarité (%)
Sol _{1F}	11.4	24.7	36.1	68.42
Sol _{2.5F}	22	26.6	48.6	54.62
Sol _{5F}	24.6	28	52.6	50.4
Sol _{10F}	11.2	51.7	62.9	82.19

Tableau IV.7 : Evolution de la tension de surface et la polarité en fonction du taux X de fluor dans les solutions Sol_X.

En ce qui concerne la polarité, son comportement est différent de celui de la tension de surface. Le graphique de la figure IV.12 compare l'évolution de la polarité et de la tension de surface en fonction des différentes solutions de départ. La polarité atteint une valeur de 68 % pour Sol_{1F} et diminue jusqu'à 50 % pour Sol_{5F}. Ensuite, elle atteint sa valeur maximum de 82 % pour Sol_{10F}.

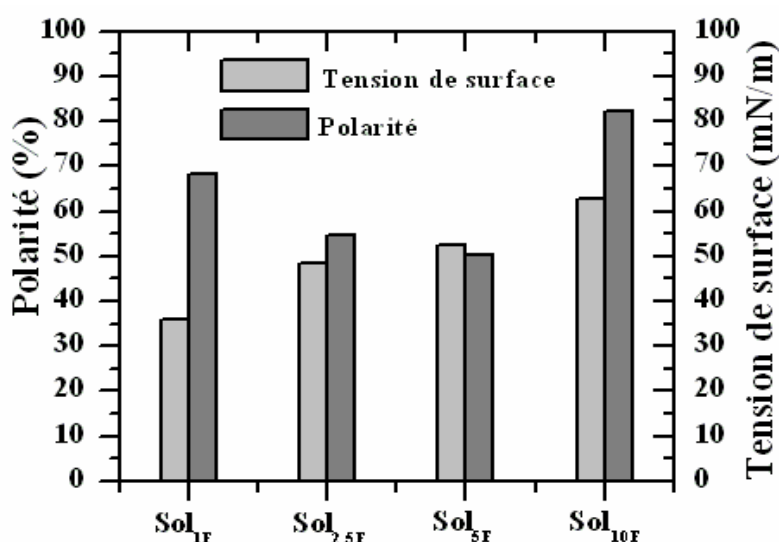


Figure IV.12 : Comparaison de la tension de surface et de la polarité des surfaces en fonction du taux X de fluor dans les solutions Sol_X.

Peu de références existent à propos de la mesure de la tension de surface de l'oxyde d'étain. Néanmoins, des études sont menées sur le comportement de nanocolonnes de SnO₂ et montrent qu'elles passent d'hydrophobes à hydrophiles sous irradiation UV [30]. Le contrôle de la tension de surface des couches minces d'oxydes d'étain peut donc se montrer utile pour différentes applications.

IV.2.2.f. Propriétés générales

D'après la **formule de Haacke** (Cf. I.1.2.e), il est possible de comparer différents TCO entre eux grâce aux valeurs prises par leur figure de mérite. Le tableau IV.8 résume l'essentiel des données importantes, *i.e.* la résistance surfacique (traduisant les propriétés

électriques), la transmission moyenne (caractérisant les propriétés optiques) pour finir par la figure de mérite.

Notre but étant de déposer des TCO compétitifs, la plus grande figure de mérite est recherchée. Au vu des résultats présentés dans le tableau IV.8, l'échantillon Sol_{2.5F} donne la plus grande valeur avec $\Phi_{TC} = 1.08 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$.

Solutions	R_s ($\Omega/\square$)	T_{moy} (400nm-800nm)	Figure de mérite $\Phi_{TC} (\Omega^{-1})$
Sol _{1F}	62.5	90	5.59×10^{-3}
Sol _{2.5F}	52.3	94.4	1.08×10^{-2}
Sol _{5F}	94.3	89.9	3.66×10^{-3}
Sol _{10F}	170	90.3	2.11×10^{-3}

Tableau IV.8 : Propriétés remarquables de l'étude des couches minces en fonction du taux X de fluor en solutions Sol_x et calcul de la figure de mérite Φ_{TC} .

De cette étude, un lien entre les propriétés électriques et les propriétés de surface a été remarqué. La concentration des porteurs en surface n_s est calculée à partir des valeurs des mesures d'Effet Hall (Cf. III.3.1). D'après le graphique de la figure IV.13, une corrélation apparaît entre n_s et la tension de surface. En considérant l'incorporation de fluor dans les couches en tant que dopant, une explication possible de ce phénomène serait la différence d'électronégativité entre l'oxygène et le fluor. Ce dopage est un dopage de substitution de l'anion O^{2-} par F^- . En effet, **l'électronégativité χ** du fluor, $\chi_F = 3.98$ eV, est plus grande que celle de l'oxygène, $\chi_O = 3.44$ eV selon l'échelle de Pauling. Par sa présence en surface, le fluor augmente la « force d'attraction » en surface et augmente donc la tension de surface. Ce phénomène se traduit par une grande mouillabilité de la surface. Nous pouvons émettre l'hypothèse que le pourcentage de fluor augmente de Sol_{1F} à Sol_{10F}.

Nous développerons dans la dernière partie un lien entre la tension de surface et les caractéristiques de cellules solaires organiques. Il est important de noter qu'un contrôle des propriétés de surface peut être réalisé en ajustant le taux de dopage dans la solution pour des couches minces de $SnO_2:F$.

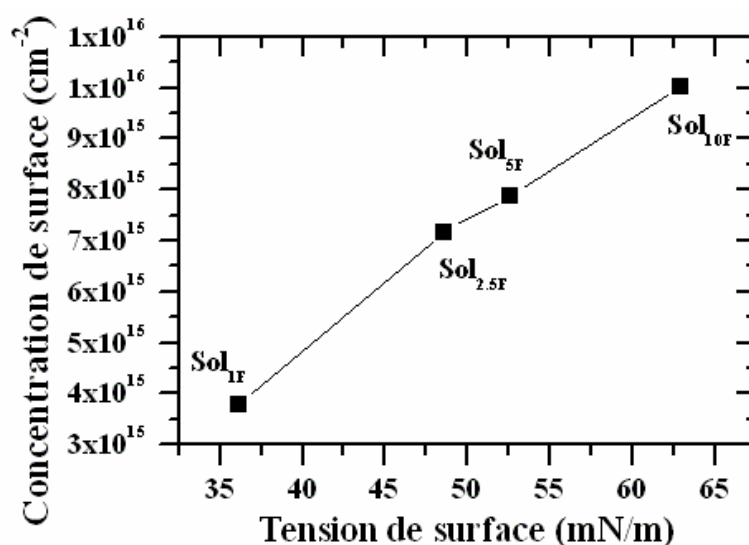


Figure IV.13 : Corrélation entre la concentration des porteurs de surface et la tension de surface.

IV.2.2.g. Conclusion

L'étude de l'influence du taux de dopage au fluor en solution sur le dépôt de couches minces de SnO_2 démontre **une amélioration des propriétés** comparée aux dépôts sans dopant en solution.

Selon la littérature, l'incorporation de fluor dans les couches est très faible à cause de la haute volatilité des produits de fluor créés pendant le dépôt [31, 32]. Agashe *et al.* utilisent des concentrations de 150% en masse de fluor en solution pour un pourcentage optimal [20], quant à Shanti *et al.*, ils en utilisent 57 % [33]. Une autre étude emploie plus de 89 % de fluor en masse dans la solution [34]. Dans notre cas, pour de faibles concentrations de fluor en solution, nous observons des effets bénéfiques sur les couches déposées. Cependant, nous rencontrons le même problème d'incorporation avec HF qui est supposé apporter le dopant dans la couche.

Cependant, certains effets peuvent nous permettre de supposer une incorporation de dopant dans nos couches déposées à partir de solution à base de fluor. L'effet Moss-Burstein observé confirme le remplissage de la bande de conduction par un dopant. L'augmentation de la concentration de porteurs révèle le même processus. Le nombre de dopant dans les couches augmente de $\text{Sol}_{1\text{F}}$ jusqu'à $\text{Sol}_{5\text{F}}$. Il semblerait que si l'incorporation est augmentée pour $\text{Sol}_{10\text{F}}$, elle commencerait à avoir un effet néfaste sur les propriétés du dépôt.

Notre meilleur échantillon $\text{Sol}_{2.5\text{F}}$ possède une résistance surfacique de **52.3 $\Omega/\square$** . Cette valeur est encore élevée si on la compare à son concurrent direct l'ITO. La valeur moyenne de R_s pour l'ITO est communément de 10 $\Omega/\square$. Pour améliorer les propriétés de nos dépôts, **le recuit**, traitement thermique, a été envisagé.

IV.2.3. Recuit des couches minces de SnO₂:F

L'**influence du recuit sous air** sur les couches minces fait l'objet de cette partie. Une optimisation des paramètres du recuit a préalablement été réalisée. Cette étude est suivie de l'impact du recuit sur les différentes propriétés de notre meilleur dépôt de SnO₂:F. Le tableau IV.9 résume les valeurs des caractéristiques après un recuit de 60 min à 232°C.

Solutions	Épaisseur (nm)	Tailles des grains (nm)	T _{moy} (400nm-800nm)	Eg (eV)	α _{moy} (cm ⁻¹)	R _S (Ω/sq)
Sol _{1F}	540	61.76	90.46	3.948	1857	43.1
Sol _{2.5F}	676	58.74	90.33	4.085	1504	24.5
Sol _{5F}	703	50	90.31	4.119	1450	21.9
Sol _{10F}	841	50.6	90.89	4.109	1136	61.2

Solutions	Concentration (cm ⁻³)	Mobilité (cm ² /Vs)	Résistivité (Ω.cm)	Énergie de Fermi (eV)	Parcours libre moyen (nm)
Sol _{1F}	7.73 x10 ¹⁹	36.82	2.33 x10 ⁻³	0.379	3.194
Sol _{2.5F}	1.24 x10 ²⁰	30.14	1.66 x10 ⁻³	0.521	3.065
Sol _{5F}	1.69 x10 ²⁰	23.98	1.54 x10 ⁻³	0.639	2.701
Sol _{10F}	1.29x10 ²⁰	9.33	5.15x10 ⁻³	0.534	0.961

Tableau IV.9 : Données des caractéristiques des dépôts de SnO₂:F après recuit à 232°C pendant 60 min en fonction du taux de dopant en solution.

IV.2.3.a. Choix des paramètres de recuit

Dans le but d'optimiser une technique économique, les **recuits** ont été réalisés *in situ* dans le même réacteur « maison ». Cette décision nous oblige à faire des recuits **sous air**. Sous atmosphère oxydante, une dégradation des couches est possible. Deux paramètres ont été étudiés pour caractériser le meilleur recuit : **la température** et **le temps**.

La résistance surfacique, R_S , a été choisie comme la propriété suivie au cours des différents recuits pour déterminer les paramètres optimaux du recuit. Le taux R_{Recuit} défini avec la relation (IV.8) et exprimé en %, a été calculé après chaque recuit.

$$R_{recuit} = 100 \times \left(\frac{R_{S,recuit}}{R_{S,Non-recuit}} - 1 \right) \quad (IV.8)$$

Ce taux illustre le comportement de la résistance surfacique pour connaître la baisse ou l'augmentation de cette propriété. L'effet du recuit indique une baisse de R_S si R_{Recuit} est négatif ou une augmentation si R_{Recuit} est positif. Les résultats sont présentés sur le graphique de la figure IV.14. Les tests pour déterminer les paramètres de recuit ont été réalisés avec un échantillon de SnO₂ Sol_{5F}.

La première étude porte sur l'influence de la température avec un temps fixé à 40 min. La gamme de température testée est de 156°C à 283°C.

La deuxième étude porte sur l'influence du temps en fixant la température. Connaissant la température optimale, le temps du recuit a été étudié de 5 min à 60 min.

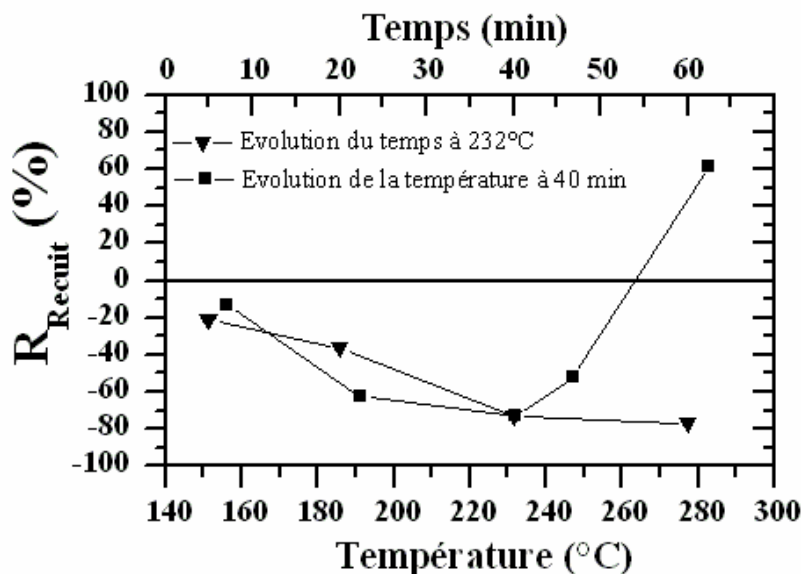


Figure IV.14 : Evolution de la résistance surfacique pendant les différents recuits.

La courbe de l'évolution en fonction de la température du recuit possède un minimum à 232°C, visible sur le graphique de la figure IV.14. Ce minimum correspond à la plus grande baisse de R_S . La courbe commence à partir de 156°C avec une baisse de -12.8 % où R_S commence à diminuer. Même à faible température, une légère amélioration est détectée à l'air. L'amélioration continue jusqu'à un minimum de 232°C avec une baisse de R_S de -73.2 %. A partir de 247°C, la réduction de R_S est arrêtée à -52.3%. Pour la température de 283°C, il y a un changement de comportement avec une augmentation de R_S qui se traduit par une valeur positive du rapport R_{Recuit} .

L'optimum de température trouvé à 232°C n'est peut être pas une coïncidence. En effet, cette température est particulière pour l'élément étain. La température de fusion de l'étain pur est de 232°C.

Il y a peu de références relatant l'étude du recuit de SnO_2 dopé fluor. Néanmoins, de récents travaux de recuit sous air sur les couches de SnO_2 déposées par sputtering, montrent une diminution de la résistivité à 200°C. Récemment, Khan *et al.* expliquent ce phénomène par la formation de chaîne conductrice due à un excès de métal, formation attribuée à la proximité de la température de fusion de l'étain de 232°C [35].

Les recuits de SnO_2 réalisés par Beshkov *et al.* ne montrent pas d'améliorations électriques des couches. Leurs recuits sont de deux types : un recuit long de 60 min sous air à 1000°C et un recuit rapide de 1 min sous vide. Les deux recuits augmentent la résistivité avec une augmentation plus forte pour le recuit long sous air (oxydation forte de la couche) sous différents traitements [36].

Une explication peut être déduite de ces informations. A cette température, les atomes d'étain excédentaires ont la possibilité de se réarranger car la température correspond à celle de la fusion de l'étain pur. Les atomes d'étain diffusent dans le réseau de l'oxyde d'étain et forment une chaîne conductrice. Après cette réorganisation, il y a moins de défauts pouvant perturber la circulation des électrons libres, la conduction en est donc améliorée. Un phénomène similaire de réorganisation est envisageable pour les vacances d'oxygène.

Ce phénomène entre en compétition avec l'oxydation de la couche. En effet, à partir de 270°C, nous avons observé une forte augmentation de R_s . Cet effet s'explique par la présence de molécules O_2 adsorbées à la surface des joints de grains. Ces atomes d'oxygène piègent les électrons libres et créent une barrière de potentiel aux joints de grains. A la surface de chaque grain, une zone de déplétion est donc créée ce qui provoque une barrière de potentiel [37]. Cette barrière dite « de Schottky », réduit la mobilité et par conséquent, provoque l'augmentation de R_s . Ce phénomène est illustré par le schéma de la figure IV.15.

L'oxydation des couches est interprétée par la réaction inverse de la réaction (IV.6) :



Le mécanisme de cette réaction est le suivant : la molécule de dioxygène vient s'adsorber à la surface, puis après dissociation à la surface, l'atome d'oxygène diffuse dans la couche et comble les vacances d'oxygènes. Le remplissage d'une vacance d'oxygène capture deux électrons libres. Par conséquent, l'oxydation des couches provoque une augmentation de la résistivité.

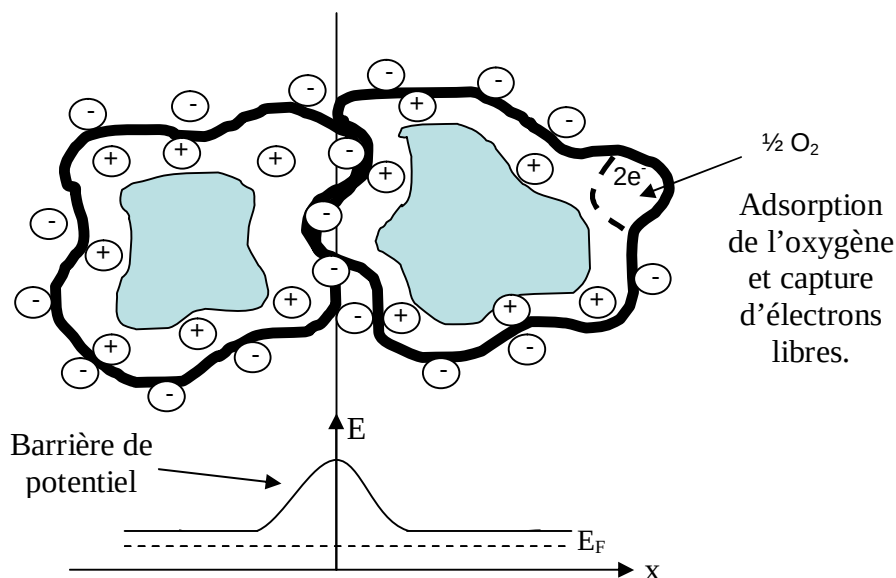


Figure IV.15 : Formation d'une barrière de Schottky au niveau des joints de grains due à l'oxydation des couches.

L'explication de la réorganisation des atomes dans le réseau doit être un phénomène assez lent. En effet, les résultats montrent que plus le temps du recuit est augmenté, plus l'amélioration devient meilleure. Or, au-delà de 60 min, il n'y a plus d'amélioration notable. Par conséquent, le **temps optimum** pour notre recuit réalisé à 232°C est de **60 min**.

Toutes les caractéristiques qui suivent ont été réalisées sur la série de dépôts en fonction du taux de dopage. Chaque échantillon a subi le même recuit, *i.e.* un recuit à 232°C et pendant une durée de 60 min.

IV.2.3.b. Effet sur la structure

Le recuit à 232°C pendant 60 min n'a pas d'effet sur la structure des couches de $\text{SnO}_2\text{:F}$. La cristallisation reste la même avant et après le recuit. L'orientation préférentielle est toujours marquée selon la réflexion (200). Il est logique de penser qu'à cette faible température la structure reste inchangée car l'apport d'énergie est trop faible pour la modifier.

Cependant, nous notons une diminution de la taille des grains pour $\text{Sol}_{2.5\text{F}}$ et $\text{Sol}_{5\text{F}}$ avec un passage de 66 nm à 59 nm et de 62 nm à 50 nm respectivement.

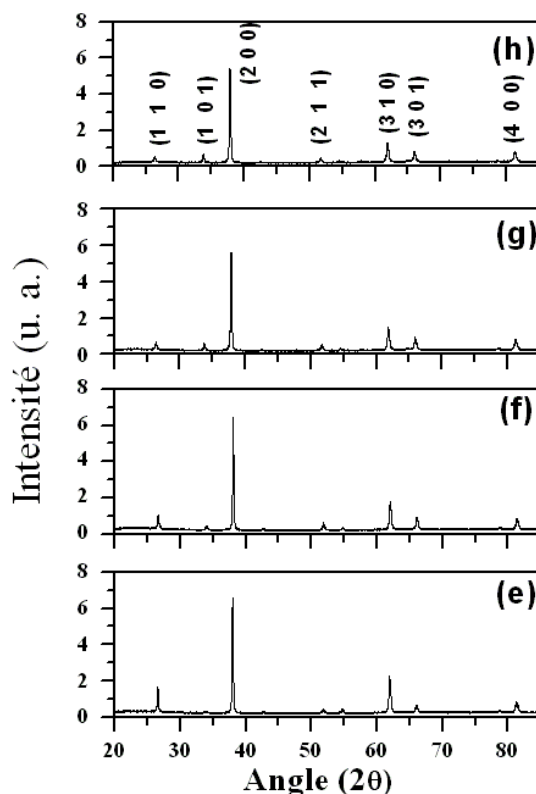


Figure IV.16 : Diagrammes de diffraction X des couches minces après recuit en fonction du taux X de fluor en solutions Sol_X : (e) $\text{Sol}_{1\text{F}}$, (f) $\text{Sol}_{2.5\text{F}}$, (g) $\text{Sol}_{5\text{F}}$ et (h) $\text{Sol}_{10\text{F}}$.

IV.2.3.c. Effet sur les propriétés électriques

Le graphique de la figure IV.17 retrace les propriétés électriques après le recuit. Toutes les propriétés ont été améliorées. La résistivité a diminué, la mobilité et la concentration ont augmenté. Ces améliorations ne sont pas équivalentes pour chaque couche mince. Le dopage présentant les plus grandes améliorations est $\text{Sol}_{5\text{F}}$. En comparant la série d'échantillons de SnO_2 non-dopé et dopé, il y a un déplacement du **minimum** de la résistivité, qui passe de $\text{Sol}_{1\text{F}}$ (Cf. figure IV.8) à **$\text{Sol}_{5\text{F}}$** (Cf. figure IV.17) après le recuit. La résistivité est de $1.54 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

La courbe représentant l'évolution de la concentration de porteur se révèle intéressante. Elle a un maximum placé à $\text{Sol}_{5\text{F}}$. Pour ce taux de dopage, la concentration de porteurs est passée de $1.12 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ à $1.69 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. C'est la plus forte progression en terme de pourcentage pour les quatre différents échantillons avec +51 % d'augmentation.

Au regard de la baisse constante de la mobilité avec le taux de dopage, la limitation de la mobilité est toujours due à la diffusion des impuretés. Le nombre des impuretés est

néanmoins réduit après le recuit car la valeur des mobilités est plus élevée. Par exemple, la mobilité passe de $8.4 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ avant recuit à $24 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ après recuit pour $\text{Sol}_{5\text{F}}$.

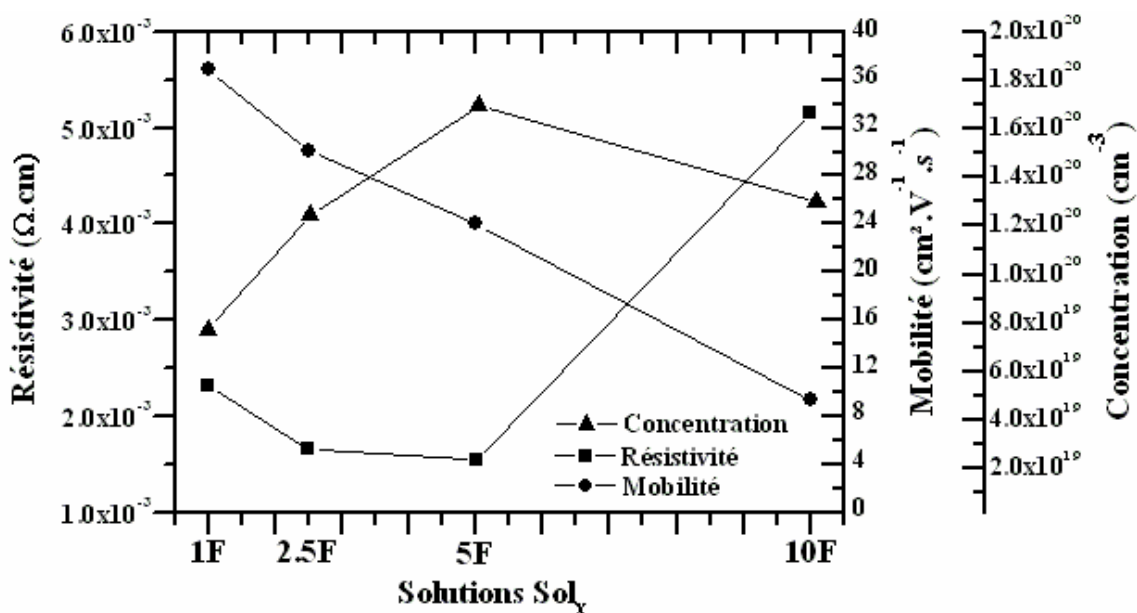


Figure IV.17 : Propriétés électriques des couches minces après recuit en fonction du taux X de fluor en solutions Sol_x .

Les impuretés présentes dans le film peuvent être des atomes de fluor. L'augmentation importante du nombre de porteurs pour $\text{Sol}_{5\text{F}}$ nous laisse supposer qu'une activation de ces impuretés se produit pendant le recuit et apporte des électrons libres. Ceci nous laisse supposer que ces impuretés seraient des atomes de fluor placés en des sites interstitiels qui ne participeraient pas à la conduction. Si le fluor est présent dans les couches, le recuit permettrait une homogénéisation du fluor dans le dépôt et améliorer ces propriétés.

IV.2.3.d. Effet sur les propriétés optiques

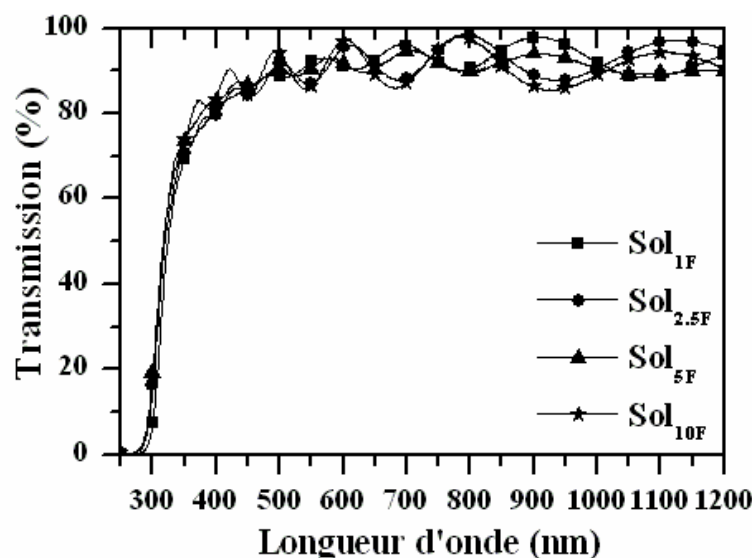


Figure IV.18 : Spectres de transmission des couches minces après recuit en fonction du taux X de fluor en solutions Sol_x .

Le recuit n'a **pas d'influence notable sur les propriétés optiques** des couches minces de $\text{SnO}_2\text{:F}$. La figure IV.18 montre les spectres de transmission des échantillons dopés. Ils ne présentent pas de différences avec les non recuits. La transmission moyenne reste la même avec une valeur autour de 90%. Après calcul de E_g , nous n'observons pas de changement notable. Néanmoins, **l'effet Moss-Burstein** est conservé comme l'illustre la figure IV.19. Des études similaires sur le taux de fluor dans les couches d'oxyde d'étain montrent le même effet [33, 38 – 39].

Le décalage des spectres entre $\text{Sol}_{5\text{F}}$ et $\text{Sol}_{10\text{F}}$ est négligeable. L'incorporation de dopant en tant que donneurs d'électrons est donc similaire. La limite de la solubilité solide du fluor dans le SnO_2 peut être une des raisons de ce phénomène.

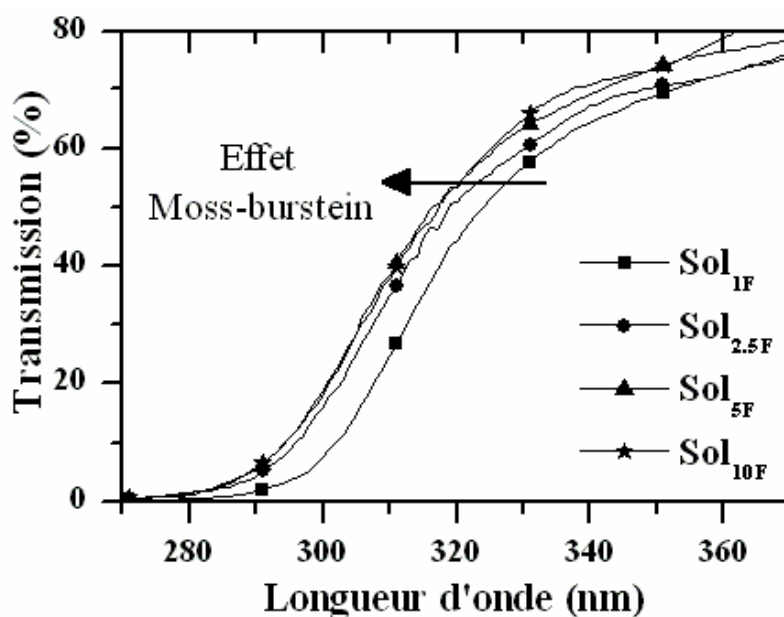


Figure IV.19 : Effet Moss-burstein des échantillons recuits.

IV.2.3.e. Effet sur la tension de surface

Solutions	Partie dispersive (mN/m)	Partie polaire (mN/m)	Tension de surface (mN/m)	Polarité (%)
$\text{Sol}_{1\text{F}}$	16.8	45.3	62.1	73
$\text{Sol}_{2.5\text{F}}$	12.8	53.4	66.2	80.7
$\text{Sol}_{5\text{F}}$	8.7	70.3	79	89
$\text{Sol}_{10\text{F}}$	10.4	65.7	76.1	86.3

Tableau IV.10 : Evolution de la tension de surface et de la polarité après recuit en fonction du taux X de fluor en solutions Sol_X .

Les mesures de tension de surface réalisées après le recuit, sont reportées dans le tableau IV.10. L'effet le plus important de ce recuit est **l'augmentation de la tension de surface**. Ce changement est principalement dû à l'accroissement de la partie polaire de chaque échantillon. Par exemple, la partie polaire de la couche $\text{Sol}_{5\text{F}}$ passe de 28 mN/m à 70 mN/m.

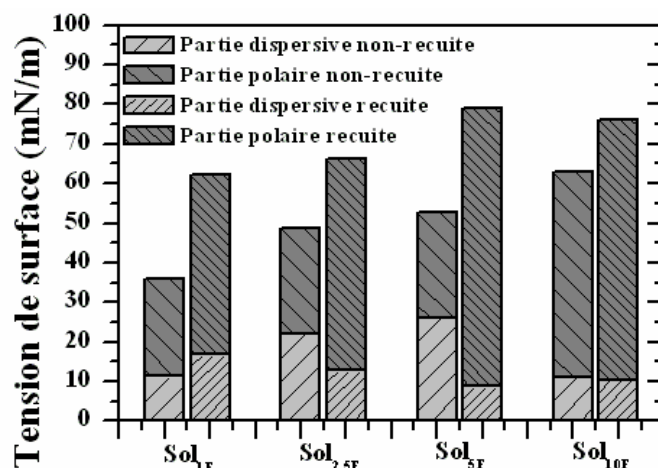


Figure IV.20 : Comparaison de la tension de surface recuite / non recuite avec détail de la partie polaire et dispersive.

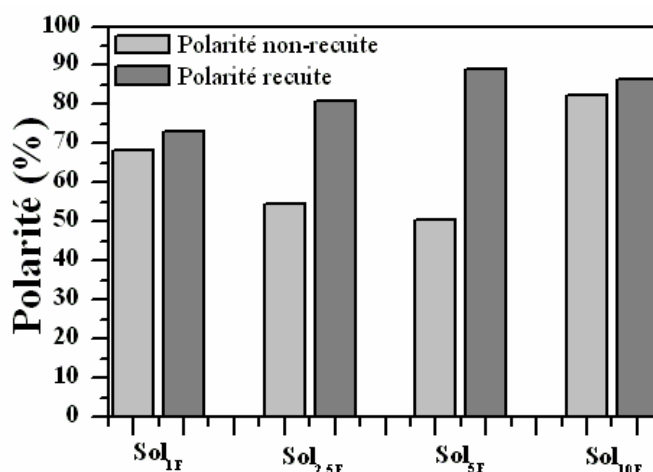


Figure IV.21 : Comparaison de la polarité avant et après recuit.

Le recuit a permis l'augmentation de la valeur de la polarité. En effet, la polarité après le recuit est plus importante pour chaque dépôt. Cette tendance est représentée par le graphique de la figure IV.21. La plus forte augmentation se trouve pour Sol_{5F} avec une polarité de 89 %, au lieu de 50 % pour l'échantillon non recuit.

Il est reconnu que la surface des oxydes métalliques se comporte comme une surface polaire à caractère hydrophile. Par exemple, la présence d'un grand nombre de composés oxygénés sont détectés à la surface de l'ITO [40]. En observant les mesures de tension de surface, cette tendance est révélée après le recuit thermique.

L'autre hypothèse rejoint celle évoquée à la section IV.2.2.e, stipulant que la tension de surface est liée à la concentration de porteurs en surface. En effet, les valeurs de ces deux paramètres sont augmentées par le recuit. Néanmoins, en traçant l'évolution de l'un par rapport à l'autre, on ne retrouve pas exactement l'aspect linéaire d'avant le recuit. Le graphique de la figure IV.22 montre cette évolution. Comme l'amélioration du recuit est supérieure pour les échantillons avec Sol_{2.5F} et Sol_{5F} de fluor, la tendance linéaire n'est plus respectée.

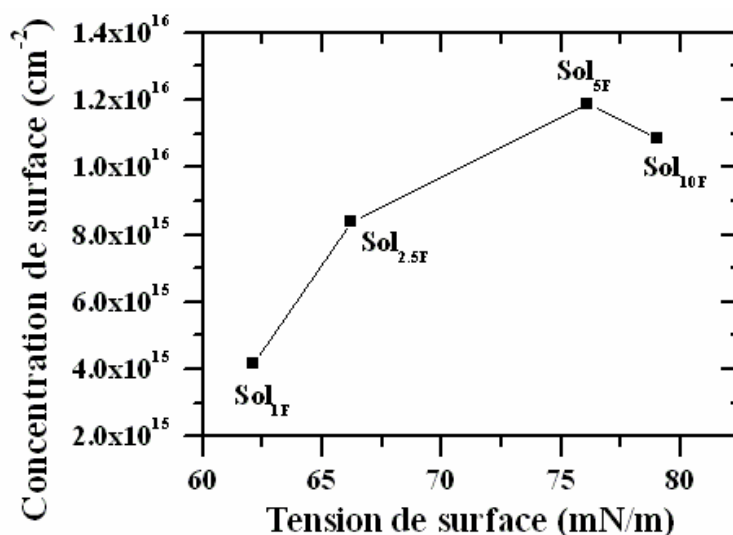


Figure IV.22 : Corrélation entre la concentration des porteurs de surface et la tension de surface après recuit.

IV.2.3.f. Morphologie du meilleur échantillon

Des images AFM et SEM, figure IV.23, ont été réalisées pour le meilleur échantillon, *i.e.* la couche mince Sol_{5F} déposée à partir de la solution à 5% de fluor. Grâce à l'étude de l'image AFM, la rugosité Ra en a été déduite et vaut 20 nm. Le recuit a pour effet de baisser légèrement la rugosité du dépôt. Ceci peut être lié à la baisse de la taille des grains notée à la section IV.2.3.b. L'image réalisée par MEB nous donne des informations sur la morphologie de la surface. Les cristaux ont une forme d'aiguilles orientées sans direction particulière. La morphologie des couches est différente par rapport à d'autres dépôts déposés par spray CVD. Ces couches présentent des surfaces de SnO₂:F ayant eu une cristallisation différente [28, 43].

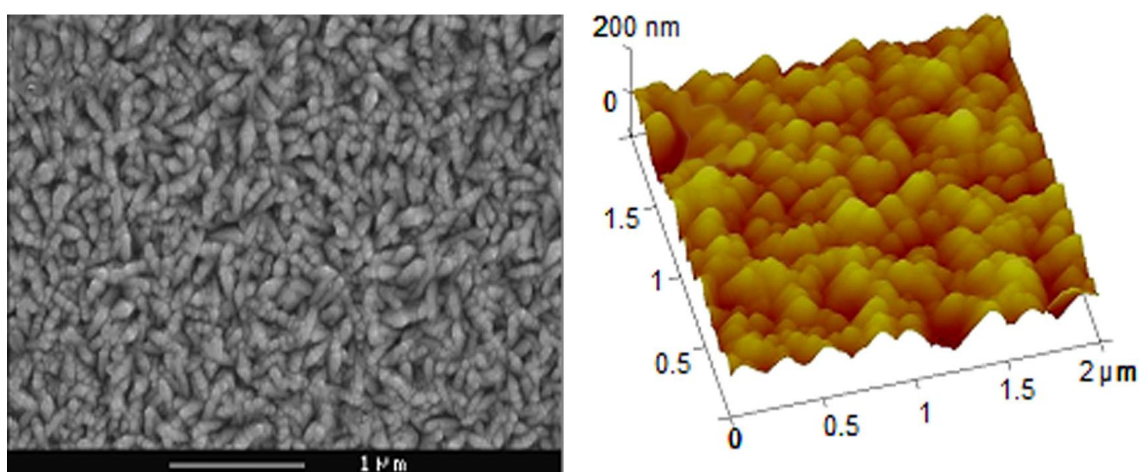


Figure IV.23 : Images AFM et MEB de l'échantillon Sol_{5F} après recuit.

IV.2.4. Conclusion

Dans un premier temps avant d'effectuer un recuit, l'échantillon $\text{Sol}_{2.5\text{F}}$ s'avérait être le meilleur candidat obtenu. Il possédait une R_s de $52 \Omega/\square$ avec une transparence supérieure à 90 % donnant une **figure de mérite de $1.08 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$** .

Pour améliorer les propriétés de nos dépôts nous avons procédé à un recuit des échantillons. Les paramètres optimaux du recuit déterminés valent 232°C pour la température et 60 min pour la durée du dépôt.

Après analyse des caractéristiques effectuées après le recuit, il s'est avéré que ce recuit n'avait pas d'influence sur la structure et ni sur les propriétés optiques des dépôts. Les diagrammes de diffraction X ne présentaient pas de différence avec ceux des échantillons non recuits. Les propriétés optiques ne sont pas changées par le recuit. Les dépôts ont toujours une bonne transparence autour de 90 % et un gap supérieur à 4 eV.

Le bénéfice du recuit est apparu par l'amélioration des propriétés électriques ainsi que l'augmentation des valeurs de la tension de surface. L'amélioration de ces deux propriétés marque encore le lien entre elles comme énoncé ci-dessus. Pour ces deux propriétés, l'amélioration est la plus forte pour l'échantillon pour $\text{Sol}_{5\text{F}}$.

Le graphique de la figure IV.24 illustre cette amélioration en traçant les différentes valeurs de la figure de mérite pour les échantillons non recuits et recuits. La plus grande valeur de la figure de mérite après recuit est pour l'échantillon $\text{Sol}_{5\text{F}}$ avec $1.65 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$.

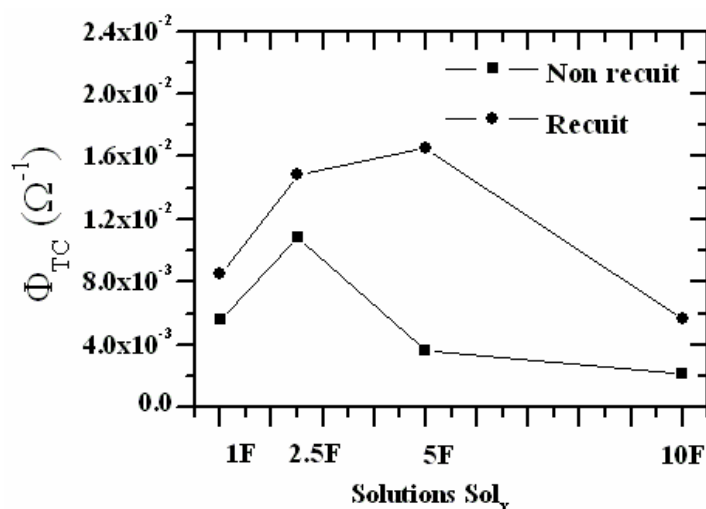


Figure IV.24 : Figures de mérite des couches non recuites et recuites en fonction du taux X de fluor en solutions Sol_X .

Le tableau IV.11 compare les valeurs de figure de mérite avec d'autres travaux portant sur le dépôt de $\text{SnO}_2:\text{F}$ par Spray pyrolyse avec le même précurseur SnCl_4 . Nos échantillons n'ont pas les plus basses résistivités mais avec leur grande transparence, l'ordre de grandeur de 10^{-2} de Φ_{TC} est parmi les plus élevés. Les travaux [20] et [34] présentent de meilleures figures de mérite. Cependant, notre technique de dépôt de Spray CVD assisté par chauffage infrarouge permet le dépôt de couches de $\text{SnO}_2:\text{F}$ restant compétitives.

Pour le dépôt SnO_2F , les propriétés obtenues dans le réacteur « maison » sont :

- T_{moy} : 90.31 %
- R_s : 21.9 $\Omega/\square$
- Concentration de porteurs : $1.69 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.
- Mobilité : 23.98 $\text{cm}^2/(\text{V.s})$
- Résistivité : $1.54 \times 10^{-3} \Omega.\text{cm}$
- Polarité : 89 %
- Figure de mérite : $1.65 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$

Références	T_{moy} (%)	Résistivité ($\Omega.\text{cm}$)	Figure de mérite $\Phi_{\text{TC}} (\Omega^{-1})$
Moholkar <i>et al.</i> [34]	87%	3.71×10^{-4}	6.70×10^{-2}
Agashe <i>et al.</i> [20]	80%	3.00×10^{-4}	3.58×10^{-2}
Nos travaux	90.3%	1.54×10^{-3}	1.65×10^{-2}
Acosta <i>et al.</i> [42]	75%	6.00×10^{-4}	3.44×10^{-3}
Patil <i>et al.</i> [41]	82%	0.7	1.16×10^{-5}

Tableau IV.11 : Comparaison des valeurs de figure de mérite Φ_{TC} de dépôts de SnO_2F déposés par Spray pyrolyse.

Après étude du dopage au fluor de nos couches et du recuit de ces échantillons, les propriétés obtenues sont suffisantes pour utiliser ces dépôts en tant qu'électrodes transparentes. Ces couches ont servi d'électrodes transparentes pour deux différents types de cellules solaires organiques. Ces résultats seront développés dans la partie suivante.

IV.3. Applications : cellules solaires organiques

Afin de tester nos dépôts d'oxyde d'étain, nous avons entrepris l'application en tant qu'**électrode transparente**. Nous avons utilisé le dépôt présentant les meilleures propriétés, *i.e.* le dépôt recuit déposé avec la solution contenant 5 % de fluor. Deux études distinctes réalisées sont détaillées dans cette dernière partie. La première concerne l'influence de la tension de surface des couches de $\text{SnO}_2\text{:F}$ sur les rendements des cellules. La problématique de la deuxième étude est de rendre compte de l'importance des rugosités de couches minces de $\text{SnO}_2\text{:F}$ de différentes origines et de l'amélioration des rendements des cellules par des couches tampons.

IV.3.1. Etude de l'influence de la tension de surface

IV.3.1.a. Présentation de la cellule et de l'étude

Les cellules solaires organiques réalisées pour cette première application sont composées du couple actif : Poly(3-hexylthiophène) (P3HT) \ [6,6]-phényl-C61-butyrat de méthyle (PCBM) [44]. Le P3HT joue le rôle de donneur d'électrons tandis que le PCBM joue le rôle d'accepteur d'électrons. Les deux schémas de la figure IV.25 donnent les formules topologiques de ces molécules. La couche active de cette cellule solaire est constituée d'une **hétérojonction** où les deux molécules forment une couche unique constituée de leur mélange hétérogène, appelé aussi réseau interpénétré.

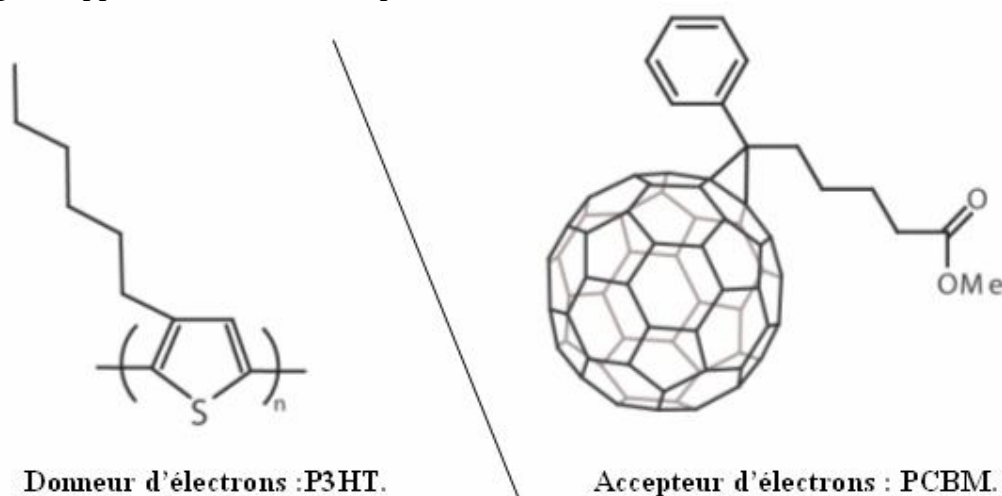


Figure IV.25 : Couple active P3HT \ PCBM.

Les cellules ont été réalisées suivant le procédé suivant :

- Nettoyage des couches de $\text{SnO}_2\text{:F}$
- Préparation de la solution composée du mélange **PCBM \ P3HT** (rapport en masse 8/10), solvant : chlorobenzène.
- Dépôt par **spin-coating** d'une couche de 200 nm.
- Dépôt par **évaporation sous vide** d'une couche interface de fluorure de lithium (**LiF**) de 0.7 nm.
- **Suivi d'une évaporation** de l'électrode métallique en aluminium (**Al**) de 100 nm
- **Recuit** de la cellule à 100°C pendant 10 min.

Comme expliqué dans les étapes de fabrication, la couche active est tout d'abord déposée par spin-coating sur l'électrode transparente. La solution est possible car la fonctionnalisation de la molécule du C₆₀ formant le PCBM permet entre autres de le rendre soluble dans des solvants organiques tels que le chlorobenzène. En effet, le fullerène seul est insoluble, le rendant non opérationnel pour la méthode de spin-coating. Ensuite, l'électrode métallique et la couche tampon de LiF sont déposées par évaporation sous vide. La fine couche de LiF, ajoutée entre la couche active et l'électrode métallique permet de créer des dipôles qui vont attirer les électrons vers eux. Cette attraction augmente l'extraction des charges photogénérées [45]. Enfin, le recuit de 10 min à 100°C permet la cristallisation des polymères qui engendre un meilleur arrangement dans la couche active améliorant ainsi les performances de la cellule [46]. Les cellules sont caractérisées en les éclairant avec un simulateur solaire AM 1.5. La courbe I – V résultante est relevée par un dispositif de mesure Keithley. La surface active de chaque cellule est de 0.32 mm². Le schéma de la figure IV.26 donne une représentation schématique de la cellule organique.

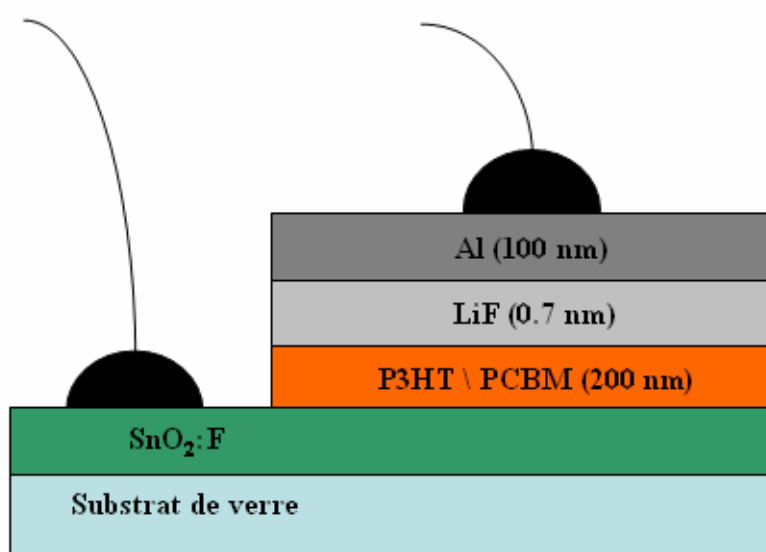


Figure IV.26 : Schéma de la cellule solaire organique du couple actif P3HT \ PCBM.

Nous avons donc étudié **l'influence de la tension de surface sur les rendements d'une cellule solaire organique**. La qualité de l'interface entre l'électrode transparente et la couche organique est un des éléments clés pour le bon fonctionnement d'une cellule. Optimiser ce contact permet une meilleure extraction des charges électriques et par conséquent, un meilleur rendement. Deux cellules ont été synthétisées avec un dépôt de SnO₂:F déposé avec la solution contenant 5 % de fluor, nommé FTO pour le non-recuit et nommé FTO-Air pour la couche recuite sous air (procédé décrit ci-dessus). Une cellule de référence a été réalisée avec un dépôt d'ITO (commercialisé par la société MERCK). Nous avons mesuré les tensions de surface de ces trois électrodes. Elles figurent dans le tableau IV.12.

Tension de surface (mN/m)	FTO	FTO-Air	ITO
Partie dispersive	24.6	8.7	14.52
Partie polaire	28	70.3	28.18
Total	52.5	79	42.7
Polarité (%)	53	89	66

Tableau IV.12 : Tension de surface des électrodes transparentes étudiées.

IV.3.1.b. Résultats

Les résultats de l'étude sont représentés graphiquement par les courbes I - V à la figure IV.27 et les valeurs caractéristiques de ces courbes sont reportées dans le tableau IV.13.

La première observation tirée de l'analyse de ces résultats démontrent une nette différence entre les cellules avec $\text{SnO}_2\text{:F}$ et l'ITO. La tension à circuit ouvert V_{oc} de la cellule ITO est notamment supérieure d'un ordre de grandeur. Le facteur de forme, noté FF, n'est que de 25 % pour les deux cellules réalisées avec $\text{SnO}_2\text{:F}$ tandis que le FF de l'ITO est de 57 %. De plus, la résistance R_{shunt} des cellules avec $\text{SnO}_2\text{:F}$ est très faible ce qui traduit une grande perte de courant dans la cellule. R_{shunt} est inférieure à $100\ \Omega$ alors que pour l'ITO, elle est égale à $3000\ \Omega$. Néanmoins, les valeurs du courant de court-circuit J_{sc} avec $\text{SnO}_2\text{:F}$ sont du même ordre de grandeur. Tout ceci mène à un rendement η très faible pour les cellules avec électrodes en $\text{SnO}_2\text{:F}$ inférieur à $\eta = 0.03\ \%$ comparé avec l'ITO $\eta = 1.40\ \%$.

Malgré les mauvais résultats obtenus comparés à notre référence d'ITO, il est possible d'étudier les différences entre les trois électrodes de $\text{SnO}_2\text{:F}$. En effet, leurs propriétés sont différentes car l'une des électrodes a subi un traitement thermique. Les résultats obtenus en regardant les courbes du graphique de droite de la figure IV.27 montrent que le traitement thermique des couches de $\text{SnO}_2\text{:F}$ n'a pas un effet bénéfique sur les performances de la cellule. Le rendement le plus élevé est pour la couche n'ayant subi aucun recuit avec $\eta = 0.029\ \%$ contre $\eta = 0.022\ \%$ pour FTO-Air.

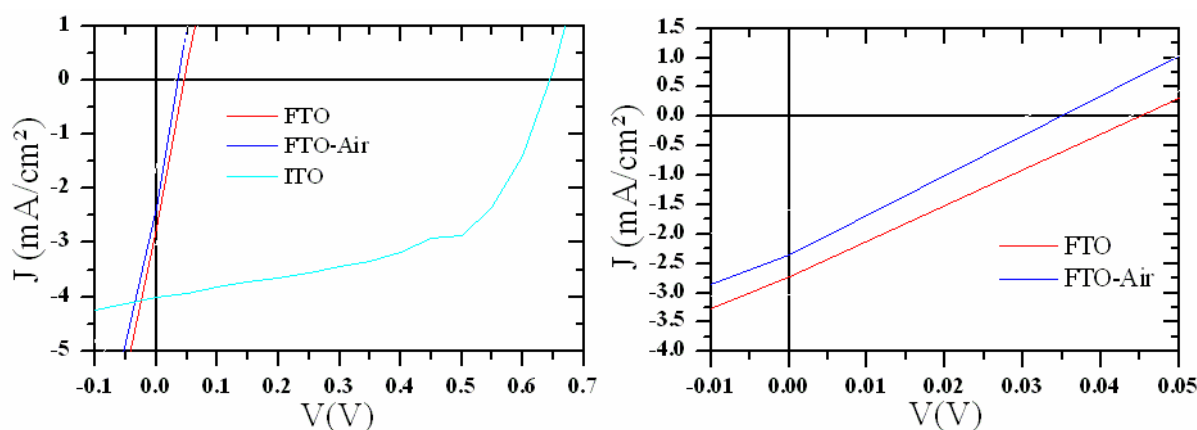


Figure IV.27 : Caractéristiques I - V des cellules recuites 10 min à 100°C, à gauche avec la référence ITO et à droite un zoom les courbes FTO.

Une explication possible de cette différence est que FTO-Air présente une $R_{série}$ plus élevée que l'échantillon non recuit. Le contact électrique entre l'anode et le polymère est donc de plus mauvaise qualité. Comme démontré précédemment, les recuits ont augmenté la tension de surface des dépôts ainsi que leur caractère polaire. Mais au vu de ces résultats, il semblerait que ce traitement ne soit pas en faveur d'un contact correct entre le TCO et le polymère. En outre, nous savons que la surface des TCO est à caractère polaire et hydrophile, ce qui est incompatible avec les polymères (principalement hydrophobes avec leurs longues chaînes aliphatiques). L'échantillon non recuit présentant la plus faible polarité à 53 %, montre par conséquent, les meilleures caractéristiques.

Néanmoins, les valeurs de R_{shunt} pour les deux cellules sont équivalentes et faibles ce qui traduit un grand nombre de **courts circuits internes** aux cellules.

	FTO-Air	FTO	ITO
V_{oc} (V)	0.0416	0.0486	0.654
J_{sc} (mA/cm ²)	-2.20	-2.52	-3.98
V_{max} (V)	0.0208	0.0243	0.483
J_{max} (mA/cm ²)	-1.10	-1.26	-3.08
FF	25 %	25.1 %	57.2 %
Rendement (%)	0.0216	0.0289	1.40
$R_{Série}$	88	12	55
R_{Shunt}	59	61	3000

Tableau IV.13 : Caractéristiques des cellules solaires organiques P3HT \ PCBM.

Pour étudier l'influence de la tension de surface, l'habituelle couche tampon de **PEDOT:PSS n'a pas été utilisée**. Le PEDOT:PSS est un polymère conducteur et transparent constitué de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) dopé par le poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS) [47]. Ce produit est utilisé pour assurer un bon contact entre les couches. Il permet de lisser toutes les impuretés de la surface du TCO, améliore le contact électrique et possède un travail de sortie plus élevé que le FTO. Une étude similaire utilisant aussi du FTO en tant qu'électrode transparente pour une cellule solaire à base de P3HT/PCBM sans PEDOT:PSS a été menée par Kim *et al.* [48]. Ils ont étudié l'effet de la rugosité des anodes en FTO sur le rendement de telles cellules. L'augmentation de la rugosité de l'anode engendre un accroissement de R_{Shunt} et une diminution de $R_{Série}$. Au vu de nos résultats, la haute rugosité de nos couches de FTO de 20 nm serait la raison principale des faibles résultats obtenus. L'ITO possédant une rugosité de quelques nanomètres semblable au meilleur FTO utilisé par Kim, conforte cette hypothèse.

Par conséquent, le problème majeur de nos couches de $SnO_2:F$ est la rugosité de 20 nm. Comme la couche active déposée par spin-coating n'est que dix fois supérieure à cette rugosité, environ 200 nm, les courts-circuits peuvent être nombreux au sein de la cellule. Les valeurs des R_{Shunt} sont très faibles. De plus, l'allure des courbes est le reflet d'un contact ohmique entre les couches.

Finalement, nous avons décidé d'étudier la variation de la rugosité de l'électrode en FTO sur le rendement des cellules. Parallèlement, l'étude portera sur l'influence de couches tampons entre le TCO et la couche active.

IV.3.2. Etude de couches tampons et de la rugosité

Les travaux portant sur la variation de la rugosité de l'anode ont été réalisés avec des cellules à base du couple actif **CuPc \ C₆₀**. Afin d'améliorer l'efficacité de la cellule, l'ajout d'une couche tampon, MoO₃/Au ou PVK/Au, entre le TCO et le polymère a été testé.

IV.3.2.a. Présentation de la cellule et de l'étude

Les cellules solaires organiques réalisées pour cette deuxième application sont donc composées du couple actif : phthalocyanine de cuivre (CuPc) \ fullerène (C₆₀) [49 - 50]. Le CuPc joue le rôle de donneur d'électrons tandis que le C₆₀ joue le rôle d'accepteur d'électrons. Les deux schémas de la figure IV.28 donnent les formules topologiques de ces molécules. La couche active est une **homojonction**, *i.e.* les deux couches distinctes des produits se superposent.

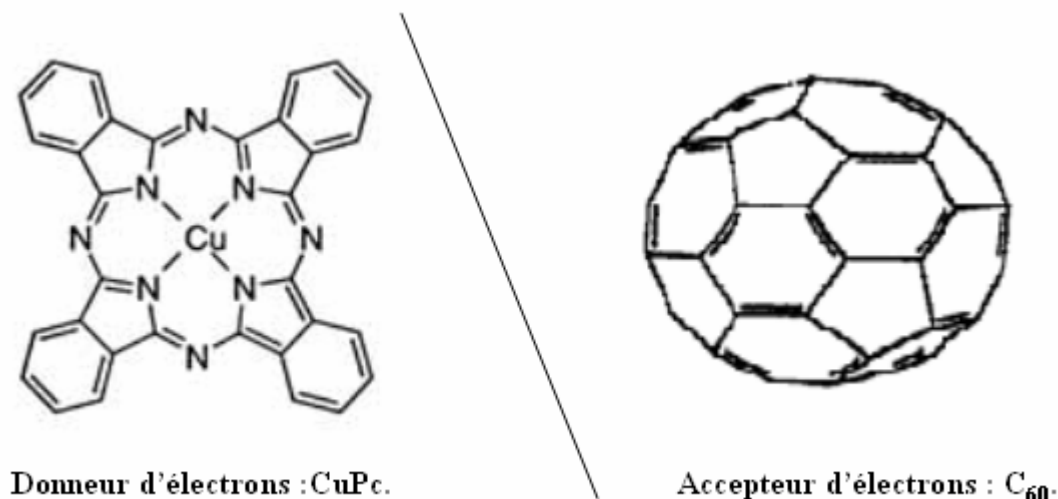


Figure IV.28 : Couple actif : CuPc \ C₆₀.

Toutes les couches de la cellule ont été déposées **par évaporation sous vide**. L'ordre d'évaporation des différentes couches est donné ci-dessous :

- Couche tampon, quelques nanomètres.
- Couche de 40 nm de CuPc.
- Couche de 40 nm de C₆₀.
- Couche de 10 nm d'Alq₃.
- Electrode métallique en Al de 100 nm.

Les premières couches déposées sont les couches tampons composées de :

- MoO₃/Au : Trioxyde de molybdène d'épaisseur : MoO₃ = 3.5 nm ± 1 nm, surmonté une fine couche d'or discontinue : Au = 0.5 nm d'or.
- PVK/Au : poly(N-vinylcarbazole) : PVK = 5 nm ± 2, surmonté d'une fine couche d'or discontinue : Au = 0.5 nm d'or.

La couche de MoO_3 réduit la barrière de potentiel à l'interface. Cette barrière limite l'injection des trous dans l'anode, *i.e.* la couche de TCO [50]. La couche de PVK joue le même rôle que celle de MoO_3 . Contrairement à l'oxyde de molybdène qui est un semi-conducteur à grand gap, le mode de conduction du PVK se fait par « hopping », *i.e.* processus de saut. Les électrons ne sont plus localisés dans une bande mais doivent « sauter » d'un niveau à un autre, ces niveaux se trouvent dans le gap du PVK [51]. L'utilisation d'une fine couche de métal sur ces couches tampons, MoO_3 et PVK, permet d'augmenter les performances de la cellule. Cette addition d'environ 0.5 nm ajuste les travaux de sortie de l'or (travail de sortie de l'or = 5.1 eV) à celui de la couche organique du CuPc. Les travaux menés par Bernède *et al.* permettent une compréhension plus détaillée de l'amélioration apportée par la fine couche d'or [52 - 53]. Dans ce cas de cellule, les couches de donneur et d'accepteur sont évaporées les unes après les autres avec une épaisseur de 40 nm chacune. Pour finir la cellule, une électrode d'aluminium est évaporée mais au préalable une couche de tris-(8-hydroxyquinoline) d'aluminium (Alq_3) est déposée afin d'éviter la diffusion d'atomes d'Al dans les couches actives qui détruiraient leur efficacité [54]. Le schéma de la figure IV.29 donne une représentation complète de la cellule organique ainsi déposée. Les cellules ont une surface active d'une superficie de 5 mm².

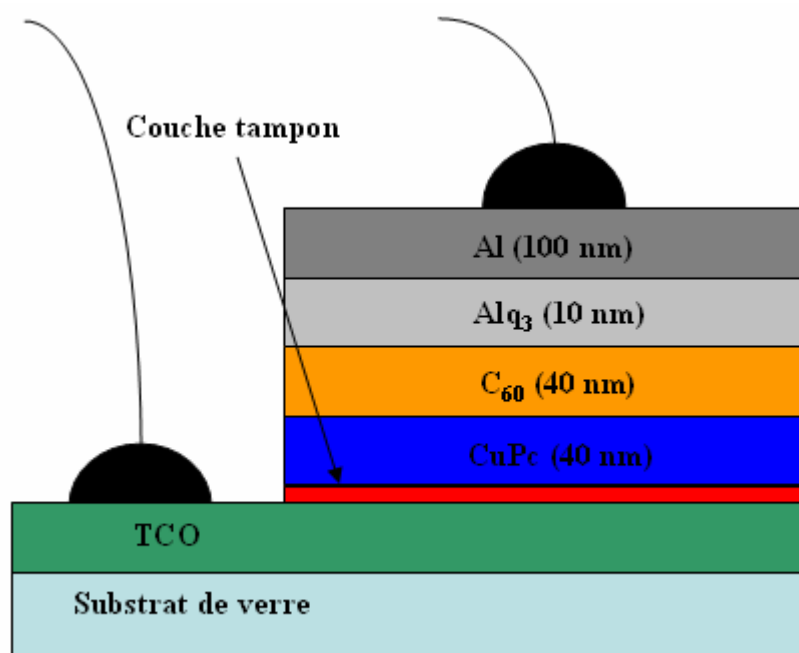


Figure IV.29 : Représentation de la cellule solaire organique du couple actif CuPc \ C_{60} .

Afin d'étudier l'influence de la rugosité de l'anode, trois couches de $\text{SnO}_2:\text{F}$ de différentes origines sont utilisées. Le premier FTO_{SOL} est un dépôt commercialisé par la société Solems. Ensuite, FTO_{IRSP} correspond au même dépôt utilisé précédemment, *i.e.* le meilleur échantillon recuit déposé avec la solution contenant 5 % de fluor. Enfin, FTO_{CSP} est déposé avec une technique de spray classique à configuration verticale. Les différentes rugosités de ces trois couches sont : $\text{FTO}_{\text{SOL}} = 5$ nm, $\text{FTO}_{\text{IRSP}} = 20$ nm et $\text{FTO}_{\text{CSP}} = 35$ nm. Néanmoins, les trois films possèdent approximativement les mêmes propriétés électriques, *i.e.* une conductivité de l'ordre de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, une concentration de porteurs de 10^{20} cm^{-3} et une mobilité d'environ $10 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$.

IV.3.2.b. Résultats

Les résultats sont présentés en deux parties : ceux concernant la couche tampon MoO_3/Au d'une part et ceux concernant PVK/Au d'autre part. Toutes les caractéristiques des cellules réalisées sont rassemblées dans le tableau IV.14.

Les courbes des caractéristiques I – V sont représentées sur le graphique de la figure IV.30. La première observation des courbes avec la couche tampon de MoO_3/Au confirme que la rugosité joue un rôle important. En effet, le meilleur résultat est obtenu pour FTO_{SOL} avec 1.59 %, puis FTO_{IRSP} avec 0.40 % et enfin FTO_{CSP} avec 0.01 %. V_{oc} et J_{sc} ont le même comportement et diminuent avec une augmentation de la rugosité. Pour le plus rugueux, le rendement est très faible ce qui est dû à une R_{Shunt} de très faible valeur donnant de nombreux courts circuits dans la cellule.

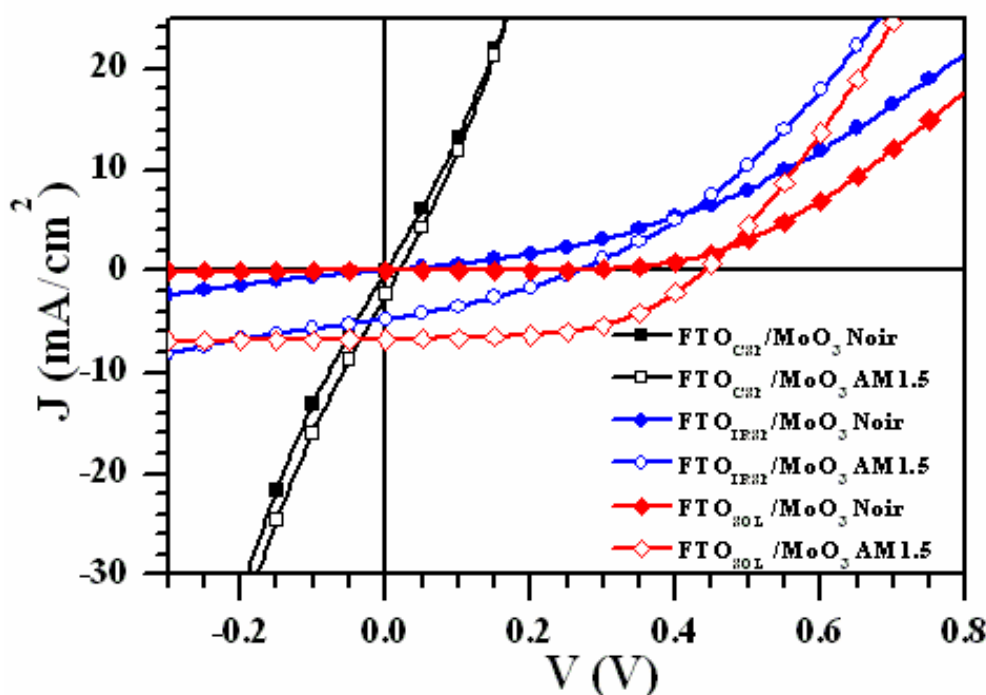


Figure IV.30 : Caractéristiques I – V des différentes cellules avec couche tampon MoO_3/Au .

En ce qui concerne la couche tampon PVK/Au , le meilleur résultat est également obtenu avec FTO_{SOL} . Cependant, le dépôt de PVK augmente la valeur de R_{Shunt} , ce qui limite les courts circuits dans la cellule pour les deux échantillons les plus rugueux. Les rendements des cellules FTO_{SOL} et FTO_{IRSP} sont malgré tout plus faibles qu'avec MoO_3/Au . Nous remarquons qu'un rendement de 0.1 % est atteint avec FTO_{CSP} .

Ceci est possible car V_{oc} est augmentée d'un ordre de grandeur dans ce cas par rapport à MoO_3/Au . L'utilisation de PVK/Au permet d'avoir un effet photovoltaïque non négligeable avec des électrodes transparentes très rugueuses. La couche de PVK déposée par évaporation a une surface très lisse [55]. Malgré des performances moins bonnes, cette couche permet de lisser tous les défauts de l'anode. Cette amélioration sera d'autant plus possible que la rugosité de l'anode sera grande.

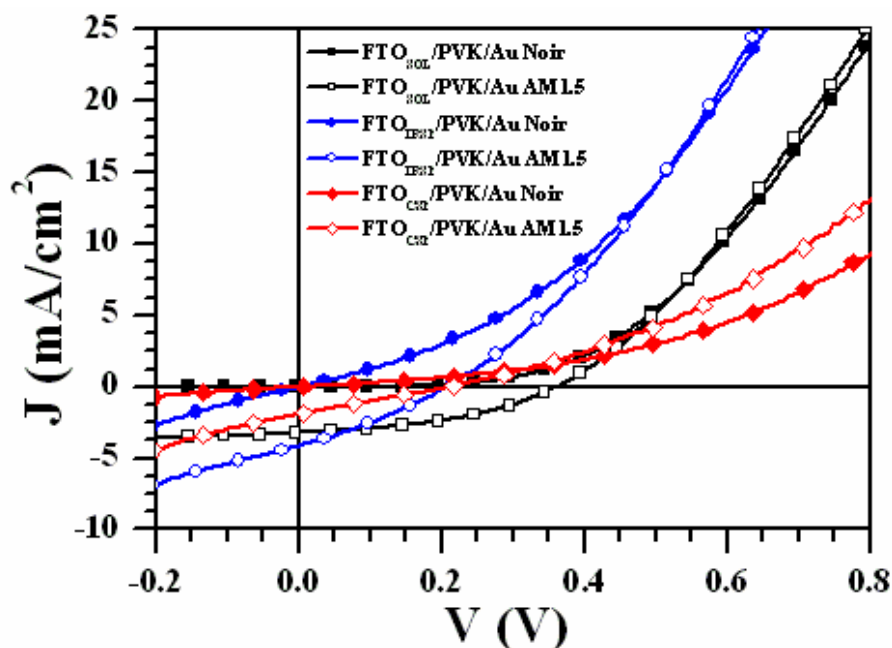


Figure IV.31 : Caractéristiques I – V des différentes cellules avec couche tampon PVK\Au.

	Anode	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	$R_{Série}$ (Ω)	R_{Shunt} (Ω)	FF (%)	η (%)
FTO _{SOL}	FTO _{SOL} /MoO ₃ /Au	0.480	-6.41	160	11500	52	1.59
	FTO _{SOL} /PVK/Au	0.360	-3.20	400	4000	46	0.53
FTO _{IRSP}	FTO _{IRSP} /MoO ₃ /Au	0.260	-4.81	350	935	32	0.40
	FTO _{IRSP} /PVK/Au	0.225	-4.01	350	1000	30	0.27
FTO _{CSP}	FTO _{CSP} /MoO ₃ /Au	0.020	-2.35	75	80	26	0.01
	FTO _{CSP} /PVK/Au	0.205	-1.89	980	1060	26	0.10

Tableau IV.14 : Données relatives aux différentes cellules réalisées avec FTO_{SOL}, FTO_{IRSP} et FTO_{CSP} et les couches tampons MoO₃/Au et PVK\Au.

Pour conclure, cette étude nous confirme que la rugosité joue un rôle important dans le domaine des cellules solaires organiques. L'anode doit donc posséder une surface lisse. De plus, l'utilisation de couches tampons entre le TCO et le polymère permet un accroissement des performances de la cellule. La couche tampon de MoO₃/Au présente les meilleurs résultats par rapport à PVK/Au. Les résultats de l'étude précédente et de celle-ci démontrent que l'utilisation d'une couche tampon réduit les effets néfastes de la rugosité.

IV.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les films d'oxyde d'étain déposés dans le réacteur expérimental de Spray-CVD assisté infrarouge. Les études distinctes nous ont permis de déterminer les différents paramètres optimaux du réacteur. Au vu des résultats présentés tout au long de ce chapitre, **nous validons donc cette technique** pour les dépôts de TCO. En effet, les valeurs des propriétés de notre meilleur échantillon sont compétitives et nous l'avons testé en tant qu'électrodes transparentes pour cellules solaires organiques.

Au cours de ces travaux, **l'influence des infrarouges a été supposée** dans plusieurs résultats. Le premier est une vitesse de croissance élevée de l'oxyde d'étain que l'on peut attribuer à l'absorption du spray et des liaisons O-H des différents complexes.

N'ayant pu mesurer la quantité de fluor dans nos couches, nous ne pouvons affirmer que les infrarouges ont un effet direct sur le dopage au fluor. Cependant, nous pouvons noter que comparée à des travaux similaires, la quantité de NH_4F utilisée est faible. Nous notons que la présence de fluor en solution joue un rôle sur les propriétés électriques des dépôts, qui sont elles-mêmes améliorées par le recuit à 232°C pendant 60 min.

Ces premiers résultats nous laissent penser que l'utilisation des infrarouges à une action bénéfique sur les dépôts de TCO. Ce point sera spécifiquement traité dans le chapitre suivant.

Références du chapitre IV

- [1] B. Thangaraju, *Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO₂ thin films from SnCl₂ precursor*, Thin Solid Films, 2002, 402(1-2), p. 71-78.
- [2] H.H. Afify, R.S. Momtaz, W.A. Badawy, and S.A. Nasser, *Some physical properties of fluorine-doped SnO₂ films prepared by spray pyrolysis*, Journal of Materials Science, 1991, 2(1), p. 40-45.
- [3] C.J. Giunta, D.A. Strickler, and R.G. Gordon, *Kinetic modeling of the chemical vapor deposition of tin oxide from dimethyltin dichloride and oxygen*, Journal of Physical Chemistry, 1993, 97(10), p. 2275-2283.
- [4] G.R. Alcott, A.M.B. Van Mol, and C.I.M.A. Spee, *Evaluation of chemometric models in an FTIR study of the gas phase during atmospheric-pressure CVD of tin oxide thin films*, Advanced Materials, 2000, 12(19), p. 261-268.
- [5] J.-W. Bae, S.-W. Lee, K.-H. Song, J.-I. Park, K.-J. Park, Y.-W. Ko, and G.-Y. Yeom, *Tin oxide films deposited by ozone-assisted thermal chemical vapor deposition*, Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers, 1999, 38(5 A), p. 2917-2920.
- [6] Y. Chae, W.G. Houf, A.H. McDaniel, J. Troup, and M.D. Allendorf, *Stagnation flow reactor investigation of tin oxide CVD from monobutyltin trichloride*, Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(8), p. C527-C534.
- [7] T. Maruyama and Y. Ikuta, *Tin dioxide thin films prepared by chemical vapor deposition from tin(II) acetylacetonate*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 1992, 28(3), p. 209-215.
- [8] H. Cachet, Gamard, A., Campet, G., Jousseau, B., Toupance, T., *Tin dioxide thin films prepared from a new alkoxyfluorotin complex including a covalent Sn-F bond*, Thin Solid Films, 2001, 388, p. 41-49.
- [9] K.C. Molloy and J.E. Stanley, *Atmospheric pressure deposition of F-doped SnO₂ thin films from organotin fluoroalkoxide precursors*, Applied Organometallic Chemistry, 2009, 23(2), p. 62-67.
- [10] A.M.B. van Mol, Y. Chae, A.H. McDaniel, M.D. Allendorf, *Chemical vapor deposition of tin oxide: Fundamentals and applications*, Thin Solid Films, 2006, 502, p. 72 – 78.
- [11] E. Elangovan, M.P. Singh, K. Ramamurthi, *Studies on structural and electrical properties of spray deposited SnO₂:F thin films as a function of film thickness.*, Materials Science and Engineering B 113, 2004, p. 143–148.
- [12] M.J. Taylor, J.M. Coddington, *The constitution of aqueous tin(IV) chloride and bromide solutions and solvent extracts studied by ¹¹⁹Sn NMR and vibrational spectroscopy*, Polyhedron, Vol 11, Issue 12, 1992, p. 1531-1544

- [13] P.C. Junk, C.L. Raston, Hydrolytic stability of SnCl_4 and GaCl_3 in the formation of $[\text{cis-SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 18\text{-crown-6} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[[2,2,2]\text{cryptand} + 2\text{H}^+][\text{GaCl}_4]_2$, *Inorganica Chimica Acta* 357, 2004, p. 595–599.
- [14] N. Tug luog lu, S. Karadeniz, Altındal, *Effect of series resistance on the performance of silicon Schottky diode in the presence of tin oxide layer*, *Applied Surface Science*, Vol. 239, Issues 3-4, 31 January 2005, Pages 481-489
- [15] M.J. Pilling, P.G. Nurhayati, A. Awalludin, M.E. Pemble, M. Surman, *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* 3775 (1999) 192.
- [16] N. Janke, O. Grassmé, R. Weißmann, *Alkali ion migration control from flat glass substrates*, *Glass Science and Technology: Glastechnische Berichte* 73 (2000) 143-155
- [17] X. Feng, J. Ma, F. Yang, F. Ji, and C. Luan, *Preparation and characterization of single crystalline SnO_2 films deposited on Al_2O_3 (0001) by MOCVD*, *Materials Letters*, 2008, 62(12-13), p. 1809-1811.
- [18] P. Serrini, V. Briois, M.C. Horrillo, A. Traverse, and L. Manes, *Chemical composition and crystalline structure of SnO_2 thin films used as gas sensors*, *Thin Solid Films*, 1997, 304(1-2), p. 113-122.
- [19] J. Lu, J. Sundqvist, M. Ottosson, A. Tarre, A. Rosental, J. Aarik, and A. Hårsta, *Microstructure characterisation of ALD-grown epitaxial SnO_2 thin films*, *Journal of Crystal Growth*, 2004, 260(1-2), p. 191-200.
- [20] C. Agashe, J. Hapkes, G. Schape, and M. Berginski, *Physical properties of highly oriented spray-deposited fluorine-doped tin dioxide films as transparent conductor*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93(8), p. 1256-1262.
- [21] S.-Y. Lee and B.-O. Park, *Structural, electrical and optical characteristics of $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ thin films by ultrasonic spray pyrolysis*, *Thin Solid Films*, 2006, 510(1-2), p. 154-158.
- [22] D.J. Goyal, C. Agashe, B.R. Marathe, M.G. Takwale, and V.G. Bhide, *Effect of dopant incorporation on structural and electrical properties of sprayed $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ films*, *Journal of Applied Physics*, 1993, 73(11), p. 7520-7523.
- [23] M. Adnane, H. Cachet, G. Folcher, and S. Hamzaoui, *Beneficial effects of hydrogen peroxide on growth, structural and electrical properties of sprayed fluorine-doped SnO_2 films*, *Thin Solid Films*, 2005, 492, p. 240 – 247.
- [24] C. Agashe and S.S. Major, *Effect of heavy doping in $\text{SnO}_2\text{:F}$ films*, *Journal of Materials Science*, 1996, 31(11), p. 2965-2969.
- [25] C. Geoffroy, G. Campet, F. Menil, J. Portier, J. Salardenne, G. Couturier, *Optical and electrical properties of $\text{SnO}_2\text{:F}$ thin films obtained by R.F. sputtering with various targets.*, *Active and Passive Elec. Comp.*, 1991, 14, p. 111-118.

- [26] A.S. Gilmore, A. Al-Kaoud, V. Kaydanov, and T.R. Ohno, *Mobility in SnO₂:F thin polycrystalline films: Grain boundary effect and scattering in the grain bulk*, in *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, 2001, San Francisco, CA.
- [27] H.L. Ma, D.H. Zhang, S.Z. Win, S.Y. Li, Y.P. Chen, *Electrical and optical properties of F-doped textured SnO₂ films deposited by APCVD*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1996, 40, p. 371-380.
- [28] E. Elangovan, K. Ramamurthi, *A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films*, *Applied Surface Science*, 2005, 249, p. 183–196.
- [29] C. Agashe and S.S. Major, *The effect of F, Cl and Br doping on the growth and structural properties of sprayed SnO₂ films*, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1996, 29(12), p. 2988-2991.
- [30] W. Zhu, X. Feng, L. Feng, and L. Jiang, *UV-Manipulated wettability between superhydrophobicity and superhydrophilicity on a transparent and conductive SnO₂ nanorod film*, *Chemical Communications*, 2006, (26), p. 2753-2755.
- [31] J.C. Manifacier, *Thin metallic oxides as transparent conductors*, *Thin Solid Films*, 1982, 90(3), p. 297-308.
- [32] E. Shanthi, et al., *Electrical and optical properties of tin oxide films doped with F and (Sb+F)*, *Journal of Applied Physics*, 1982, 53(3), p. 1615-1621
- [33] E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta, and K.L. Chopra, *Electrical and optical properties of tin oxide films doped with F and (Sb+F)*, *Journal of Applied Physics*, 1982, 53(3), p. 1615-1621.
- [34] A.V. Moholkar, S.M. Pawar, K.Y. Rajpure, and C.H. Bhosale, *Effect of concentration of SnCl₄ on sprayed fluorine doped tin oxide thin films*, *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 455(1-2), p. 440-446.
- [35] A.F. Khan, M. Mehmood, A.M. Rana, and M.T. Bhatti, *Effect of annealing on electrical resistivity of rf-magnetron sputtered nanostructured SnO₂ thin films*, *Applied Surface Science*, 2009, 255(20), p. 8562-8565.
- [36] G. Beshkov, K. Kolentsov, L. Yourukova, A. Rachkova, and D. Mateeva, *Influence of rapid thermal annealing on the properties of SnO₂ thin films*, *Materials Science and Engineering B*, 1995, 30(1), p. 1-5.
- [37] M.A. Ponce, M.S. Castro, and C.M. Aldao, *Influence of oxygen adsorption and diffusion on the overlapping of intergranular potential barriers in SnO₂ thick films*, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 2004, 111(1), p. 14-19.
- [38] S. Raghunath Reddy, A.K. Mallik, and S.R. Jawalekar, *UV absorption studies of undoped and fluorine-doped tin oxide films*, *Thin Solid Films*, 1986, 143(2), p. 113-118.

- [39] A.I. Martinez and D.R. Acosta, *Effect of the fluorine content on the structural and electrical properties of SnO₂ and ZnO-SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis*, Thin Solid Films, 2005, 483(1-2), p. 107-113.
- [40] J.S. Kim, P.K.H. Ho, D.S. Thomas, R.H. Friend, F. Cacialli, G.W. Bao, S.F.Y. Li, *X-ray photoelectron spectroscopy of surface-treated indium-tin oxide thin films.*, Chemical Physics Letters, 1999, 315, p. 307–312.
- [41] P.S. Patil, R.K. Kaware, T. Seth, D.P. Amalnerkar, P.S. Chigare, *Effect of substrate temperature on structural, electrical and optical properties of sprayed tin oxide (SnO₂) thin films*, Ceramics International, 2003, 29, p. 725–734.
- [42] D.R. Acosta, E.P. Zironi, E. Montoya, and W. Estrada, *About the structural, optical and electrical properties of SnO₂ films produced by spray pyrolysis from solutions with low and high contents of fluorine*, Thin Solid Films, 1996, 288(1-2), p. 1-7.
- [43] A.V. Moholkar, S.M. Pawar, K.Y. Rajpure, S.N. Almari, P.S. Patil, and C.H. Bhosale, *Solvent-dependent growth of sprayed FTO thin films with mat-like morphology*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 2008, 92(11), p. 1439-1444.
- [44] M. Reyes-Reyes, K. Kim, and D.L. Carroll, *High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl- (6,6) C61 blends*, Applied Physics Letters, 2005, 87(8), p. 1-3
- [45] C.J. Brabec, S.E. Shaheen, C. Winder, N. Serdar Sariciftci, and P. Denk, *Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells*, Applied Physics Letters, 2002, 80(7), p. 1288.
- [46] J. Huang, G. Li, and Y. Yang, *Influence of composition and heat-treatment on the charge transport properties of poly(3-hexylthiophene) and [6,6]-phenyl C61 -butyric acid methyl ester blends*, Applied Physics Letters, 2005, 87(11), p. 1-3.
- [47] J.C. Bernède, *Organic photovoltaic cells: History, principle and techniques*, Journal of the Chilean Chemical Society, 2008, 53(3), p. 1549-1564.
- [48] H. Kim, G.P. Kushto, R.C.Y. Auyeung, and A. Piqua, *Optimization of F-doped SnO₂ electrodes for organic photovoltaic devices*, Applied Physics A: Materials Science and Processing, 2008, 93(2), p. 521-526.
- [49] S. Heutz, P. Sullivan, B.M. Sanderson, S.M. Schultes, and T.S. Jones, *Influence of molecular architecture and intermixing on the photovoltaic, morphological and spectroscopic properties of CuPc-C60 heterojunctions*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 2004, 83 (2-3), p. 229-245.
- [50] F. Wang, X. Qiao, T. Xiong, and D. Ma, *The role of molybdenum oxide as anode interfacial modification in the improvement of efficiency and stability in organic light-emitting diodes*, Organic Electronics: physics, materials, applications, 2008, 9(6), p. 985-993.
- [51] S.O. Djobo, J.C. Bernède, K. Napo, and Y. Guellil, *PVK-based organic light emitting diodes with low turn on voltage*, Materials Chemistry and Physics, 2003, 77(2), p. 476-483.

[52] B. Kouskoussa, M. Morsli, K. Benchouk, G. Louarn, L. Cattin, A. Khelil, and J.C. Bernède, *On the improvement of the anode/organic material interface in organic solar cells by the presence of an ultra-thin gold layer*, Physica Status Solidi (A) Applications and Materials, 2009, 206(2), p. 311-315.

[53] J.C. Bernède, Y. Berredjem, L. Cattin, M. Morsli, *Improvement of organic solar cell performances using a zinc oxide anode coated by an ultrathin metallic layer*, Applied Physics Letters, 2008, 92(083304).

[54] Y. Berredjem, N. Karst, A. Boulmouk, A. Drici, and J.C. Bernède, *Optimisation of the interface "organic material/aluminium" of CuPc/C60 based photovoltaic cells*, EPJ Applied Physics, 2007, 40(2), p. 163-167.

[55] K. Napo, S. Chand, J.C. Bernède, G. Safoula, and K. Alimi, *Growth and characterization of vacuum-deposited polyvinylcarbazole (PVK) films*, Journal of Materials Science, 1992, 27(22), p. 6219-6222.

CHAPITRE V. ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES D'OXYDE DE ZINC PUR ET DOPE ALUMINIUM – INFLUENCE DU MODE DE CHAUFFAGE

Le chapitre précédent a démontré la possibilité de déposer des TCO, des couches minces d'oxyde d'étain dopé ou non au fluor avec la technique de dépôt de Spray-CVD. La validation de cette technique est passée par l'utilisation de ces couches en tant qu'électrodes transparentes pour cellules solaires organiques. L'étape suivante de notre étude qui fera l'objet de ce chapitre, est de comprendre les phénomènes entrant en jeu lors d'un dépôt de Spray-CVD assisté de lampes infrarouges. L'oxyde de zinc a été choisi ici comme matériau à étudier. Le passage à un réacteur de R&D permet un contrôle précis des paramètres pour la réalisation de cette étude (Cf. section II.2).

Après une présentation du protocole et des paramètres de dépôt, nous aborderons une étude comparative de la température de dépôt réalisée en collaboration avec une équipe irlandaise. L'étude se concentrera ensuite sur la géométrie d'introduction du spray dans le réacteur pour des couches minces de ZnO dopé à l'aluminium. La variation de la fréquence d'ouverture sur les propriétés des films minces sera également étudiée. De plus, nous présenterons des recuits de ces dépôts sous différentes influences. Pour finir, une attention particulière sera portée à l'influence des modes de chauffage sur les propriétés des dépôts.

V.1. Etude des couches minces de ZnO non dopé

V.1.1. Protocole expérimental

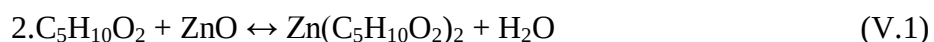
Le réacteur utilisé pour cette étude a été nommé par l'abréviation suivante : **IRASCVD** (InfraRed Assisted Spray Chemical Vapor Deposition). Avant de décrire les résultats de la détermination de la température optimale de dépôt, une description du choix des différents paramètres de dépôt est donnée ci-dessous.

V.1.1.a. Choix du précurseur

De **nombreux précurseurs** sont utilisés pour les dépôts d'oxyde de zinc. Les couches minces de ZnO peuvent être préparées par une solution de nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) [1, 2], de chlorure de zinc (ZnCl_2) [3], acétylacétonate de zinc ($\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2)_2$) [4] ou l'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) [5 – 7]. Pour des méthodes de dépôt sous vide telles que par MOCVD, des précurseurs tels que le diméthyle de Zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$) ou diéthyle de zinc ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) sont utilisés [8]. Ces produits organiques peuvent réagir violemment à l'air libre. Des précurseurs organiques plus complexes peuvent être utilisés pour des dépôts MOCVD [9].

D'après la littérature, l'acétate de zinc est le précurseur le plus employé par les techniques utilisant un spray. Néanmoins, notre premier choix s'est porté sur

l'acétylacétonate de zinc. En effet, la chimie du zinc 2,4-pentadionate est plus simple. Pour assurer une solubilité complète du composant, nous avons la possibilité d'ajouter quelques équivalents d'acétylacétonate à la solution. Dans les travaux de Sato *et al.* [10], l'augmentation de la vitesse de croissance en chauffant préalablement le précurseur favorise le dépôt ainsi que l'utilisation d'eau comme source d'oxygène. Malheureusement, Nishino *et al.* reportent l'attaque chimique d'une solution d'acétylacétonate sur les couches minces d'oxyde de zinc. Ce composé est un acide faible organique et attaque le ZnO d'après la relation suivante :



Ce résultat corrobore celui de Sato car l'ajout d'eau favorise la réaction dans le sens de création du ZnO. Cette propriété de acétylacétonate est néfaste pour le dépôt des couches de ZnO et explique la **faible vitesse de dépôt** rencontrée. Dans la littérature, les dépôts de ZnO par MOCVD avec le précurseur d'acétylacétonate de zinc ont des vitesses inférieures à 0.3 Å/s [11 – 12].

Notre second choix s'est donc tourné vers de l'acétate de zinc. Les dépôts présentés dans ce chapitre ont tous été réalisés avec ce précurseur.

La sélection du solvant a été motivée par leur température d'ébullition. **Le méthanol** possède une température d'évaporation de 65°C. Comparé à d'autres solvants classiques comme l'éthanol avec 78.5°C et à l'isopropanol avec 82°C, sa température d'évaporation est la plus basse. Ainsi, l'utilisation du méthanol assure une évaporation du solvant facilitée à l'approche du substrat.

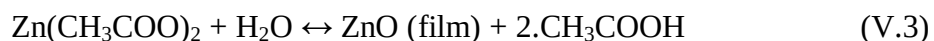
La chimie de ce précurseur n'est pas stable au sens où de nombreux complexes à base de zinc peuvent se créer dans la solution. Tout d'abord, le sel d'acétate subit une solvation dans le méthanol et se trouve sous la forme $[Zn^{2+} + 2(CH_3COO^-)]$. Le cation Zn^{2+} possède une sphère octaédrique de coordination et peut former ainsi le complexe $[Zn(MeOH)_6]^{2+}$ dans le méthanol MeOH. De plus, la constante de l'autoprotolyse du méthanol est de $10^{-16.6}$ et son pH est égal à 8.3 sous conditions neutres. Cependant, la solution est légèrement acide entre 6 et 7. Au vu de la valeur du pKa du couple CH_3COOH / CH_3COO^- de 4.2, la solution contient bien l'ion acétate. Cette acidité peut engendrer la réaction suivante [13] :



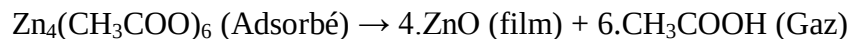
où : k : entier naturel de 0 à 5

Nous voyons ainsi que la chimie de cette solution est aussi très complexe avec la présence de nombreuses molécules possibles contenant le zinc. Comme pour les solutions pour le dépôt d'oxydes d'étain, les réactions que l'on trouve dans la littérature ne sont qu'une simplification de la réalité de la réaction de Spray CVD.

Pour produire les couches minces de ZnO, le mécanisme retenu de réaction du précurseur d'acétate de zinc est le suivant :



La réaction fait intervenir l'eau comme source d'oxygène. Paraguay *et al.* proposent un mécanisme plus détaillé en incorporant « l'acétate de zinc basique » ($\text{Zn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_6$) comme intermédiaire de réaction [14] :



Toutefois, les conditions de dépôt dans notre réacteur ne sont pas idéales pour cette réaction. La seule source d'eau possible provient des cristaux de précurseur avant la dissolution dans le méthanol. Il se trouve sous la forme dihydratée : $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2.2.\text{H}_2\text{O}$. D'après la réaction proposée par Waugh avec le **méthanol comme source d'oxygène** [15] et étant donné que la quantité d'eau face à celle du solvant est négligeable dans notre cas, la réaction prépondérante sera du type :



V.1.1.b. Paramètres fixes de l'étude

Les choix des valeurs des paramètres de l'étude sont détaillés ci-dessous.

Selon les résultats présentés à la section IV.1.1.C, le **substrat** utilisé est un verre **de type borosilicaté**. L'inclinaison de celui-ci est gardée à 5° ainsi que le temps de dépôt de 20 min. Le **gaz porteur** utilisé est de l'**azote**. Ce gaz est aussi utilisé pour mettre la tête d'injection sous pression. L'utilisation d'alcool à haute température présente un risque d'auto-inflammation dans l'air, à 464°C . Ces deux raisons confirment l'utilisation de l'azote. La concentration de précurseur de zinc est fixée à 0.1 mol/L, valeur très utilisée dans la littérature [14, 16 - 18].

Pour un dépôt plus homogène et plus épais, une amélioration de la géométrie de base du réacteur IRASCVD a été apportée. La figure IV.1 illustre schématiquement ce changement. Un tube de diamètre inférieur à celui du réacteur est placé en amont du substrat. Il permet un meilleur confinement du spray en direction de la surface du substrat résultant en un dépôt plus épais et plus homogène. Cet ajout a été nommé : **tube spray**. Il est placé à une distance d de 20 mm et a un diamètre de 20 mm.

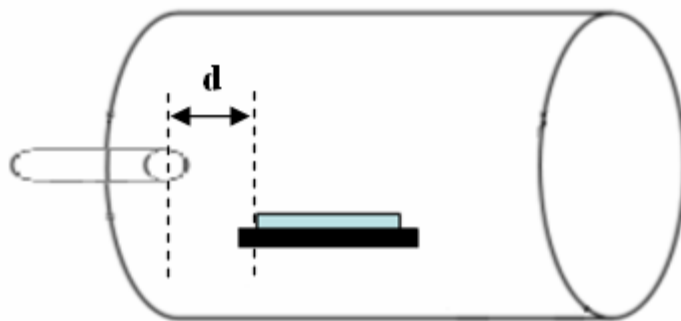


Figure V.1 : Optimisation de la géométrie du réacteur R&D.

Pour la première étude en température, un résumé des paramètres fixes du réacteur IRASCVD est le suivant :

- Configuration du mode de chauffage : IR-Top (Cf. figure II.19).
- Débit de gaz porteur : 1 L/min de N_2 .
- Temps de dépôt : 20 min.
- Solution : Zinc acétate dihydrate dans du méthanol.
- Concentration : $[Zn-(Acétate)_2] = 0.1 \text{ mol/L}$.
- Substrat : lame de verre borosilicaté.
- Inclinaison du substrat : 5° .

Les paramètres de la source de spray Atokit sont décrits ci-dessous. Ils assurent un spray continu et dense à l'approche du substrat.

- Pression de la ligne de liquide, $P_{liq} = 5 \text{ bars}$.
- Pression de la ligne de gaz, $P_{gaz} = 2 \text{ bars}$.
- Temps d'ouverture du liquide, $t_{liq} = 6 \text{ ms}$.
- Temps d'ouverture du mélange, $t_{gaz} = 2 \text{ ms}$.
- Temps de décalage, $t_{off} = 8 \text{ ms}$.
- Fréquence d'ouverture, $f_o = 5 \text{ Hz}$.

V.1.2. Etude comparative de la température de dépôt

V.1.2.a. Présentation de l'étude

L'étude de l'influence de la température de dépôt de ZnO non dopé a un **double objectif** :

- Déterminer la **température optimale**
- **Comparer** les résultats avec les dépôts d'un réacteur sans rayonnement infrarouge.

Cette comparaison permettra de poser les premières conclusions sur l'influence du rayonnement infrarouge sur les propriétés du dépôt.

Le second réacteur de l'étude a été nommé **USCVD** (Ultrasonic Spray Chemical Vapor Deposition). Ce réacteur est employé par l'équipe « Advanced Materials and Surfaces » (AMS) dirigée par Prof. Pemble de l'Institut Tyndall à Cork en Irlande. La figure V.2 montre les détails de ce dispositif de spray CVD.

L'injecteur utilisé par l'équipe irlandaise est un système piézoélectrique. Son fonctionnement est semblable à celui utilisé dans notre réacteur « maison » (Cf. section II.1.3). Il permet une atomisation fine de la solution chimique. Un tube cylindrique en quartz compose le réacteur. Le substrat est posé sur un suscepteur en carbure de silicium, lui-même soutenu par un porte-substrat en quartz. Le tout est chauffé par une lampe infrarouge située en dessous à la verticale du suscepteur. Un schéma complet est donné à la figure V.2. Leurs précédents travaux les ont amenés à placer un préchauffage du spray en amont du réacteur. Le spray passe à travers un tube chauffé à 140°C . Le débit de gaz porteur, de l'azote, utilisé dans USCVD est de 4.25 L/min. Ces paramètres différents de IRASCVD correspondent à l'optimisation propre de leur réacteur. Cependant, la solution employée et le temps de dépôt sont identiques dans les deux réacteurs. **La principale différence** des deux réacteurs est le **mode de chauffage**. Pour le réacteur IRASCVD, les lampes infrarouges irradient le

suscepteur par le dessus. Le substrat et la couche de TCO en formation sont traversés par les rayonnements infrarouges. Par contre, pour le réacteur USCVD, la lampe infrarouge utilisée est placée sous le suscepteur. N'ayant pas de réflecteur situé au dessus du tube en quartz, le substrat de verre n'est pas irradié par les infrarouges de la lampe.

L'étude a été réalisée dans la gamme de température de 400°C à 550°C par palier de 50°C. Les caractéristiques des échantillons déposés avec IRASCVD et USCVD en fonction de la température sont respectivement présentées dans les tableaux V.1 et V.2.

Température (°C)	Épaisseur (nm)	Vitesse de dépôt (Å/s)	Concentration des porteurs (cm ⁻³)	Mobilité (cm ² /Vs)	Résistivité (Ω.cm)	T_{moy} (%)	E _g (eV)
400	195	1.46	1.07x10 ¹³	58.16	2.06x10 ⁵	-	-
450	225	1.88	1.47x10 ¹⁶	3.19	436	78.05	3.283
500	235	2.07	7.71x10 ¹⁸	18.96	4.27x10 ⁻²	81.13	3.23
550	170	1.63	1.25x10 ¹⁷	45	12	88.46	3.264

Tableau V.1 : Données des caractéristiques des dépôts de ZnO en fonction de la température de dépôt du réacteur IRASCVD.

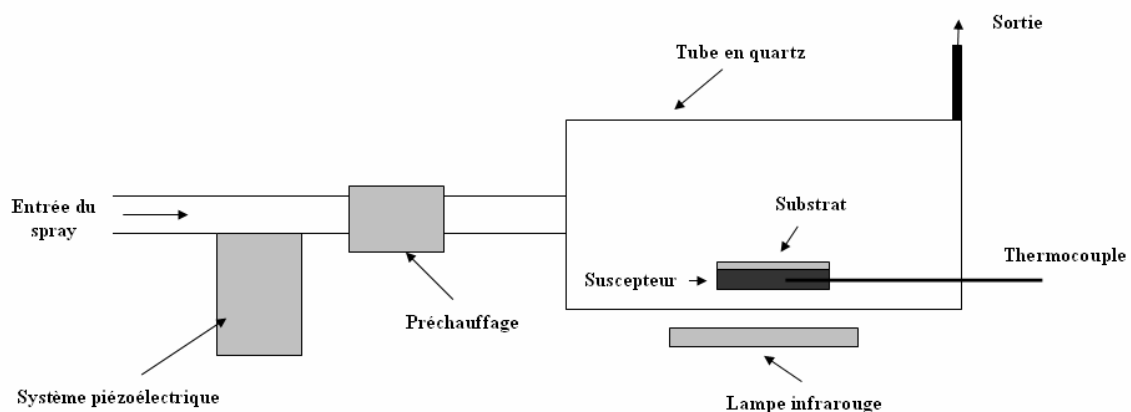
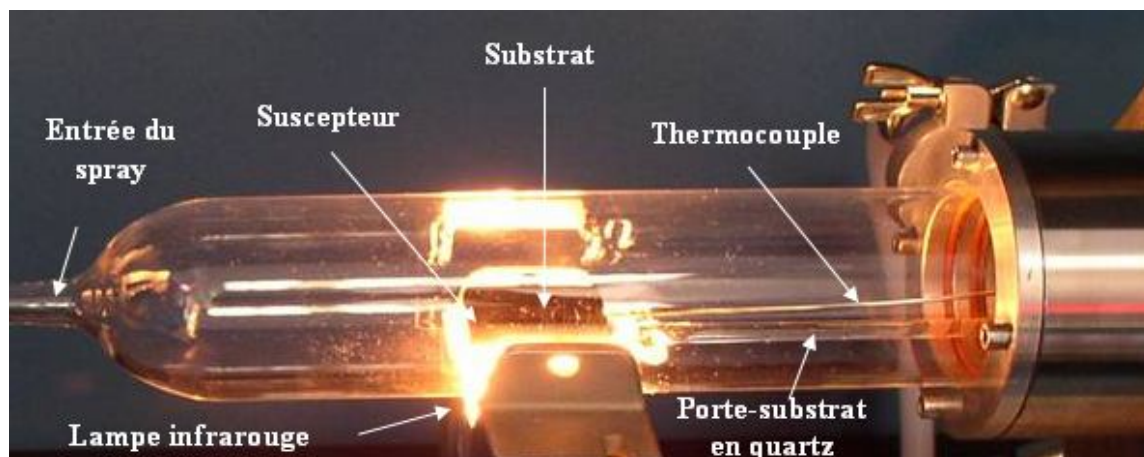


Figure V.2 : Représentation du réacteur USCVD par une photographie du réacteur (en haut) et un schéma de l'ensemble du dispositif (en bas).

Température (°C)	Épaisseur (nm)	Vitesse de dépôt (Å/s)	Concentration des porteurs (cm ⁻³)	Mobilité (cm ² /(V.s))	Résistivité (Ω.cm)	T _{moy} (%)	E _g (eV)
400	415	3.46	2.14x10 ¹⁴	3.97	6.57x10 ³	-	-
450	555	4.63	6.86x10 ¹⁵	17	53.5	67.48	3.182
500	264	2.2	6.59x10 ¹⁶	0.03	3.10x10 ³	78.84	3.215
550	100	0.83	4.60x10 ¹³	92	1.46x10 ³	88.38	3.114

Tableau V.2 : Données des caractéristiques des dépôts de ZnO en fonction de la température de dépôt du réacteur USCVD.

V.1.2.b. Comparaison des propriétés des films déposés

Vitesse de croissance

La **vitesse de croissance** dépend principalement de la température de dépôt, de la pression interne du réacteur, des phénomènes de transport et de la composition de la phase gazeuse. La comparaison des paramètres des deux réacteurs montre que la seule différence fondamentale pouvant intervenir sur la vitesse de dépôt est le **débit de gaz porteur** avec 4.25 L/min pour USCVD et 1 L/min pour IRASCVD. Les profils de vitesse de croissance en fonction de la température sont présentés sur la figure V.3.

A 400°C et 450°C, malgré des valeurs de vitesses de dépôts différentes, l'allure de la courbe semble identique. Les valeurs de USCVD sont plus élevées de 3.46 Å/s à 4.63 Å/s à 400°C et 450°C et seulement 1.46 Å/s et 1.88 Å/s à 400°C et 450°C avec IRASCVD. D'après la loi d'Arrhenius (formule IV.3), les énergies d'activation ont été calculées suivant les approximations linéaires représentées par les courbes en pointillé. Ce calcul n'est qu'une approximation car seulement deux points ont été utilisés. Pour une valeur plus précise l'étude devra être approfondie. **L'énergie d'activation** vaut 23 kJ/mol pour USCVD et 20 kJ/mol pour IRASCVD. Les valeurs similaires d'énergie d'activation confirment le même mode de dépôt pour les deux méthodes. A ces températures et au vu des faibles valeurs d'énergie d'activation, le dépôt n'est pas limité par la réaction de surface mais est déjà en régime de diffusion. Les épaisseurs sont toutefois plus élevées avec un plus grand débit pour USCVD car l'apport en précurseurs est plus important.

A 500°C, leur comportement respectif change. Pour IRASCVD, la vitesse de croissance continue à augmenter légèrement et atteint la valeur de 2.1 Å/s. Par contre, pour USCVD la vitesse de dépôt est divisée par deux et chute jusqu'à 2.2 Å/s. La vitesse de croissance des dépôts USCVD est limitée par le transfert de masse. L'effet thermophorétique devient prépondérant et limite le transfert de précurseur sur le substrat malgré le fort débit de gaz porteur. A 550°C, en plus de ces phénomènes, la réaction se passe en phase homogène et donc la vitesse chute à 0.83 Å/s. Pour les mêmes raisons, la vitesse de croissance des dépôts IRASCVD diminue jusqu'à 1.63 Å/s.

La limitation des effets thermophorétiques peut être attribuée aux **rayonnements infrarouges**. L'absorption préalable des infrarouges par le spray peut entraîner une diminution du gradient de température. A haute température, cette énergie peut aider à une plus rapide dissociation du précurseur. Pour USCVD, le préchauffage devient inefficace à haute température.

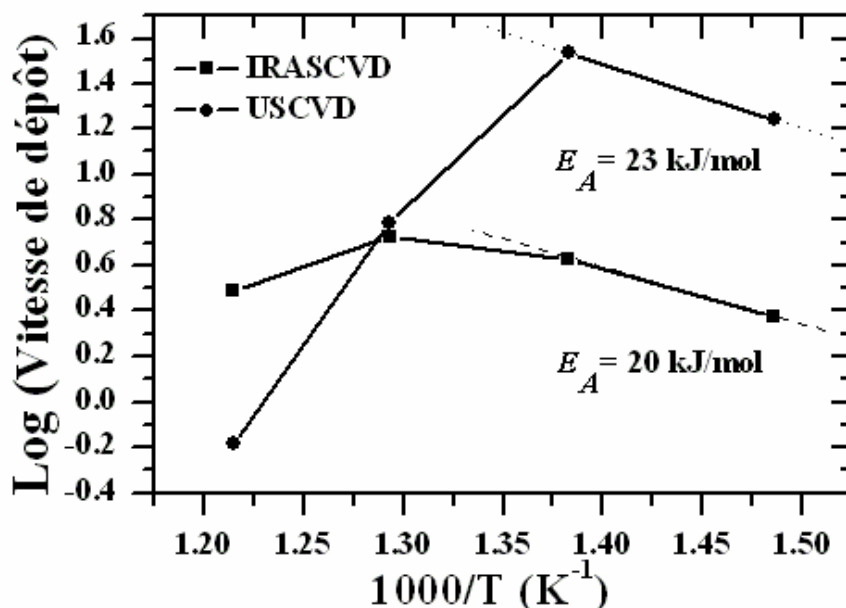


Figure V.3 : Comparaison de la vitesse de dépôt (échelle logarithmique sur le graphique) en fonction de la température du substrat des dépôts IRASCVD et USCVD.

Dans la littérature, peu de travaux relatent la valeur de l'énergie d'activation du dépôt de ZnO par l'acétate de zinc. Cependant, à titre de comparaison, une énergie d'activation de 45 kJ/mol pour un dépôt MOCVD a été calculée par Jain *et al.* [19].

Diffraction X

Tous les échantillons ont une **structure polycristalline**. Les diagrammes de diffraction X correspondant à la structure caractéristique de l'oxyde de zinc est la structure wurtzite (JCPDS 36-1451). Tous les diagrammes des échantillons déposés avec IRASCVD montrent la même cristallinité avec les pics : (002), (101), (102) et (103), figure V.4 (a). Pour la température de 500°C, une **orientation préférentielle selon (002)** apparaît [14]. Cette dernière disparaît à 550°C.

Le croissane des dépôts USCVD est la même que les dépôts IRASCVD pour les températures de 400°C et 450°C. Les pics (002), (101), (102) et (103) sont visibles sur les diagrammes figure V.4 (b). A partir de 500°C, les propriétés de dépôts divergent. Un changement dans l'orientation des cristaux apparaît nettement. Ce changement se traduit par une forte orientation préférentielle selon (100). Le transport de précurseurs est bouleversé, ce qui change le mode de croissane de la couche.

La taille des grains pour les deux diagrammes à 500°C a été calculée selon la formule de Scherrer. Pour IRASCVD, la taille moyenne des cristallites orientés selon (002) est de 21.6 nm tandis que la taille moyenne des cristallites orientés selon (100) est de 65.1 nm.

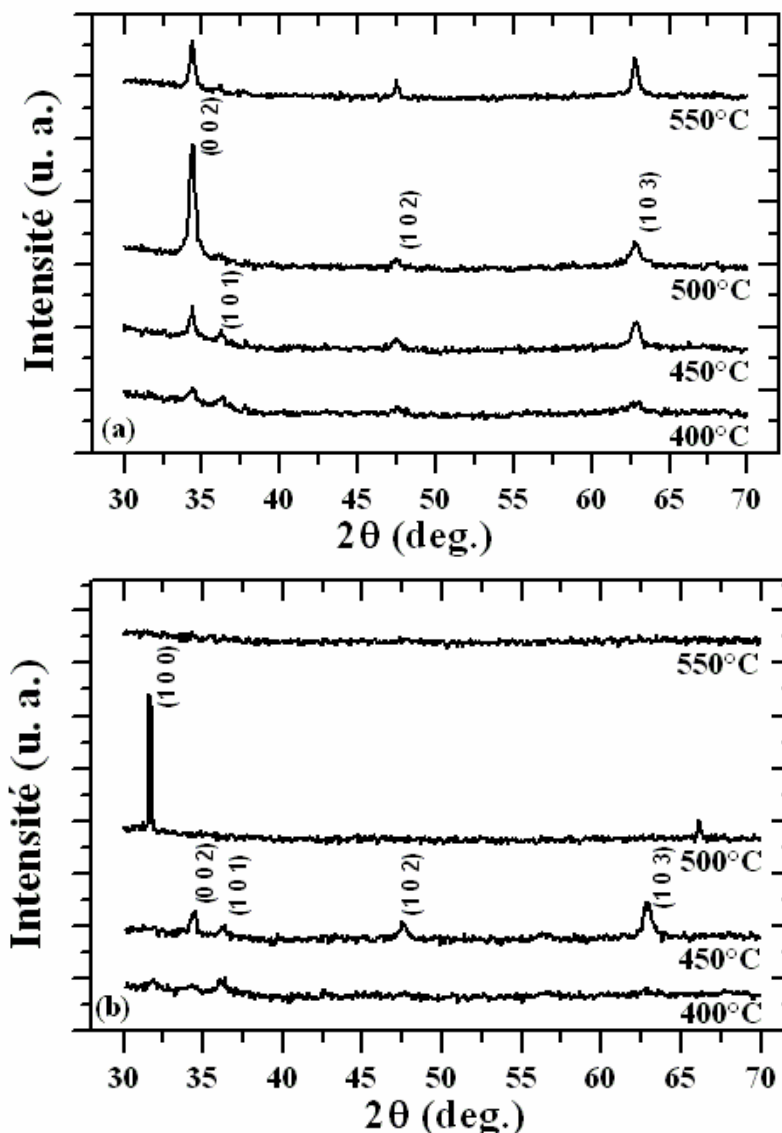


Figure V.4 : Diagrammes de diffraction X des échantillons IRASCVD (a) et USCVD (b) en fonction de la température.

MEB

Des images prises au MEB ont été réalisées pour les échantillons déposés à 450°C et 500°C. Les échantillons à 450°C présentent la même morphologie de surface pour les deux techniques comme le montrent les figures V.5 a) et b). Leur surface est composée de l'agglomération de **grains de type sphérique**.

Les morphologies de surface des dépôts à 500°C sont présentées respectivement aux images c) et d) pour les dépôts IRASCVD et USCVD. L'échantillon **IRASCVD** montre un changement de morphologie avec des grains ayant une **forme allongée** comme des aiguilles. La formation de ces cristaux peut être due à l'orientation préférentielle (002) de cette couche.

En ce qui concerne **USCVD**, la présence de grains sphériques de tailles différentes sur l'image d) est attribuée à **une réaction dans la phase gazeuse**. Une partie des produits de réaction est emportée par le gaz porteur et une autre tombe sur la surface du substrat, formant les différents grains. Cette réaction dans la phase gazeuse contribue à la baisse de la vitesse de croissance pour cette température.

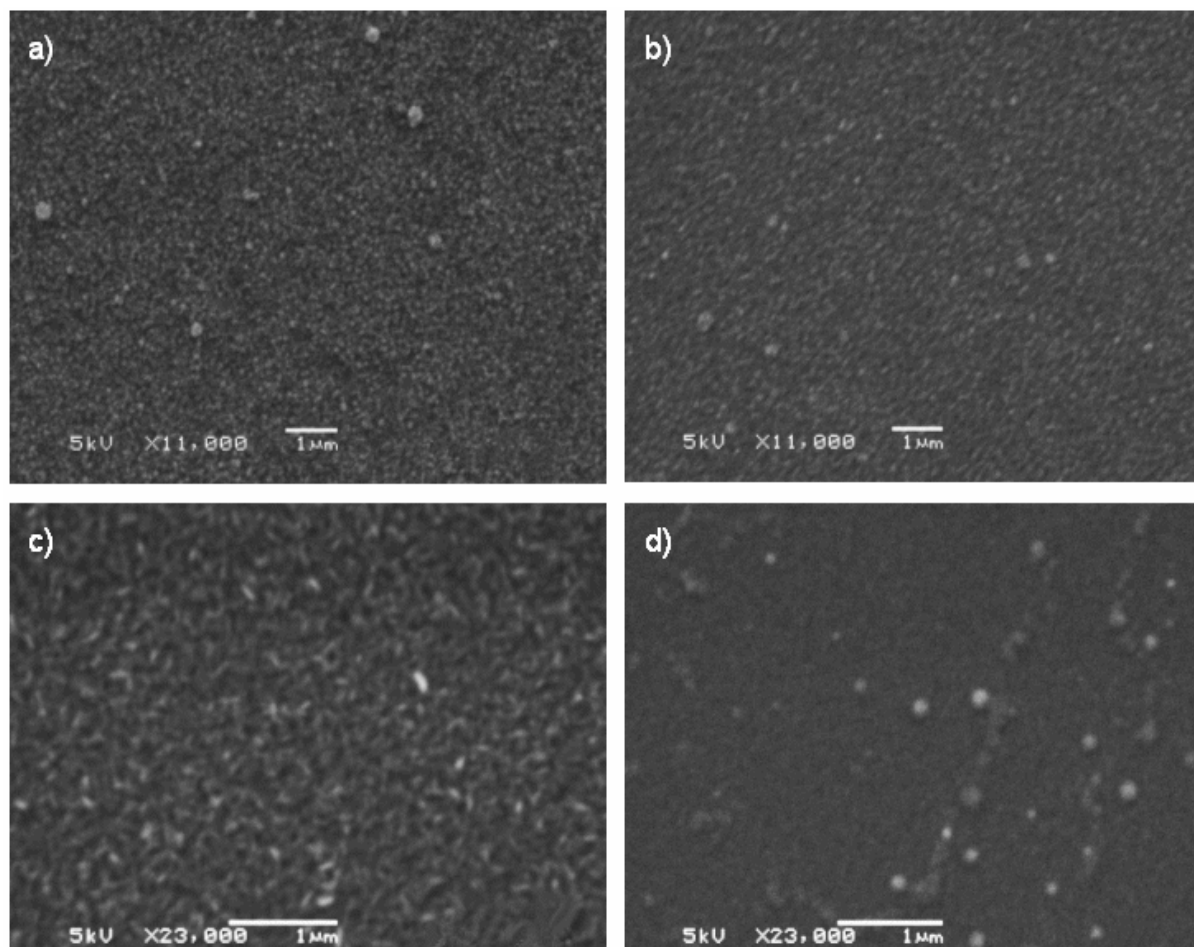


Figure V.5 : Images MEB a) IRASCVD déposé à 450°C, b) USCVD déposé à 450°C, c) IRASCVD déposé à 500°C et d) USCVD déposé à 500°C.

Spectres de transmission

Tous les échantillons possèdent **une bonne transparence** dans le domaine du visible. Leurs spectres de transmission en fonction de la température sont présentés à la figure V.6. La T_{moy} dans le domaine du visible augmente avec la température pour les deux méthodes. Ceci est lié avec la diminution de l'épaisseur des dépôts. A la température de 450°C, la couche mince USCVD a une transmission de 67 % comparée au 78 % d'IRASCVD. Cette divergence est relative à la différence d'épaisseur. Les échantillons déposés à 500°C ont eux une transparence de plus de 80 %. A la température de 550°C, T_{moy} est égale à 88 % pour les deux méthodes. Le calcul du coefficient d'absorption moyen α_{moy} montre une valeur quasi constante de 10^{-4} cm^{-1} pour tous les dépôts. La qualité optique des dépôts est, par conséquent, similaire pour tous les échantillons.

D'après la méthode décrite à la section III.2.1, les valeurs du gap des différentes couches ont été calculées. Tous les échantillons ont un **gap** autour de la valeur de **3.2 eV**, valeur typique du ZnO non dopé [16, 20].

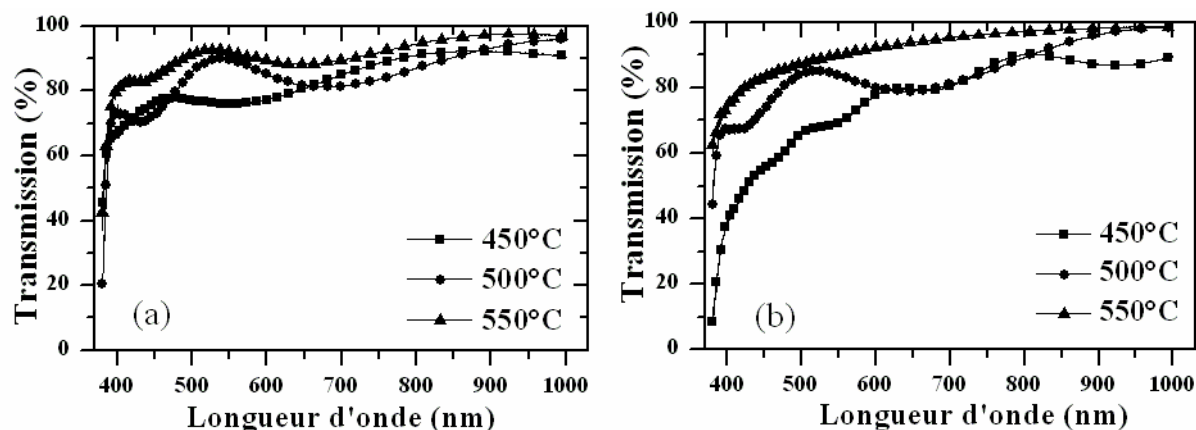


Figure V.6 : Spectres de transmission en fonction de la température de dépôt : (a) Dépôts réalisés avec le réacteur IRASCVD et (b) dépôts réalisés avec le réacteur USCVD.

Photoluminescence

La figure V.7 montre les spectres de photoluminescence des échantillons déposés à 450°C. Le pic principal autour de l'énergie 3.1 – 3.2 eV correspond à la transition bande à bande. La position exacte du pic pour USCVD est de 3.133 eV et pour IRASCVD de 3.2 eV. Cette légère différence est liée à la différence entre les valeurs du gap : E_g (USCVD) = 3.182 eV, E_g (IRASCVD) = 3.283 eV.

Pour le spectre de photoluminescence de USCVD, un autre pic apparaît, centré sur la valeur de 2.27 eV. Ce pic est attribué aux défauts dans le matériau notamment aux **vacances d'oxygène** présentes dans l'oxyde de zinc [21]. Ce pic n'est pas présent sur le spectre d'IRASCVD. Une explication de ce phénomène vient du fait que les vacances d'oxygène participent à la conduction. D'après les spectres de PL, la conductivité de l'échantillon de USCVD déposé à 450°C doit être plus faible que celle de l'échantillon déposé à 450°C avec IRASCVD. Au regard des valeurs de résistivité dans les tableaux V.1 et V.2, cette explication semble juste avec les résistivités de 53 $\Omega \cdot \text{cm}$ pour USCVD et 436 $\Omega \cdot \text{cm}$ pour IRASCVD.

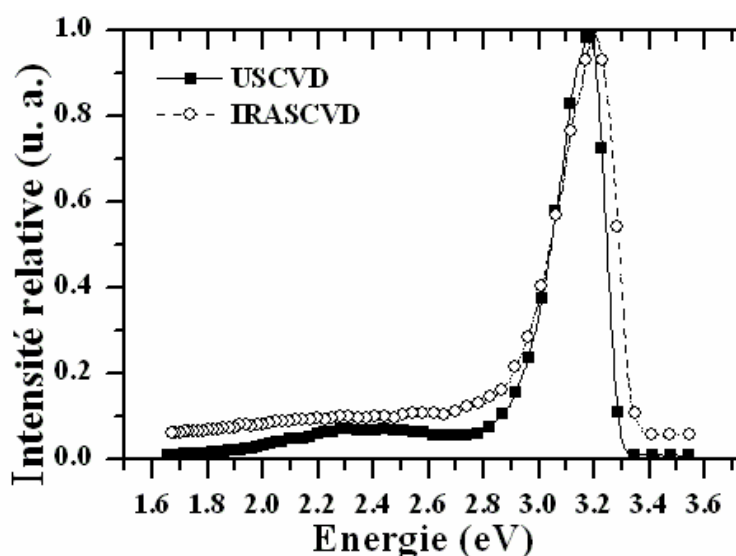


Figure V.7 : Spectres de photoluminescence des échantillons déposés à 450°C.

Propriétés électriques

Une remarque importante est à faire par rapport aux mesures électriques. Une attention particulière doit être portée aux mesures d'effet Hall car la résistivité est supérieure à $10^2 - 10^3 \Omega.cm$. Les mesures de mobilité et de concentration de porteurs ne peuvent donc être précises avec des échantillons aussi résistifs. La comparaison des données est douteuse et ne sera pas retenue ici. Les valeurs exploitables sont celles des échantillons IRASCVD déposés aux températures de 450°C à 550°C et celle de l'échantillon USCVD déposé à la température de 450°C.

D'après les données des propriétés électriques présentées dans les tableaux V.1 et V.2, les températures optimales correspondant à la plus basse valeur de résistivité sont de 500°C pour IRASCVD et de 450°C pour USCVD. L'échantillon déposé à 500°C avec **IRASCVD a une résistivité de $4.3 \times 10^{-2} \Omega.cm$** , une mobilité de $19 \text{ cm}^2/(V.s)$ et une concentration de porteurs de $7.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Pour l'échantillon déposé à 450°C par USCVD, sa résistivité est de $53.5 \Omega.cm$, une mobilité de $17 \text{ cm}^2/(V.s)$ et une concentration de porteurs de $6.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Le dépôt IRASCVD possède donc les meilleures propriétés électriques.

Une **corrélation** peut être faite entre la **résistivité et la vitesse de croissance**. En effet, pour chaque méthode de dépôt, la plus faible résistivité correspond à la vitesse la plus élevée.

V.1.2.c. Conclusion

L'étude de l'influence de la température a permis de connaître la température optimale de dépôt et de comparer deux modes de chauffage. Pour IRASCVD, la **température optimale sélectionnée est de 500°C** car les dépôts ont la plus faible résistivité de $4.3 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ et une bonne transparence 81 %. Pour USCVD, elle est de 450°C avec une résistivité de $53.5 \Omega \cdot \text{cm}$ et une transparence de 67.5 %.

Références	R_s ($\Omega/\square$)	T_{moy} (400nm-800nm)	Figure de mérite $\Phi_{\text{TC}} (\Omega^{-1})$
[17]	1.82×10^4	82 %	7.56×10^{-6}
[5]	2.86×10^4	76 %	2.25×10^{-6}
[22]	4.00×10^2	90 %	8.72×10^{-4}
IRASCVD	1.82×10^3	81.1 %	6.77×10^{-5}
USCVD	9.64×10^5	67.5 %	2.04×10^{-8}

Tableau V.3 : Comparaison des valeurs de figure de mérite Φ_{TC} de dépôts de ZnO non dopé déposé par spray pyrolyse.

Le dépôt IRASCVD a une figure de mérite correcte pour une couche mince d'oxyde de zinc non dopé. Sa valeur de $6.77 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$ se trouve dans les moyennes de dépôt par spray contrairement au dépôt USCVD où sa figure de mérite n'est que de $2.04 \times 10^{-8} \Omega^{-1}$.

Cette étude a permis d'apporter des informations sur l'influence du chauffage infrarouge :

- Une **réduction des effets thermophorétiques** à haute température grâce à une possible **absorption des infrarouges par le spray**.
- Une orientation préférentielle selon (002) des dépôts avec IRASCVD.
- De **meilleures propriétés électriques et optiques** des dépôts comparés à ceux du réacteur USCVD sans infrarouge.

V.2. Etude des couches minces de ZnO dopé Al

Avant de continuer d'étudier l'influence du rayonnement infrarouge des lampes sur les dépôts, nous avons envisagé d'optimiser les paramètres de dépôts. Après avoir fixé la **température optimale à 500°C**, plusieurs voies sont possibles pour améliorer les propriétés des dépôts.

Des études préalables ont été réalisées concernant le débit de gaz porteur et la concentration de précurseur. **Le débit de gaz** porteur a une très faible influence sur les propriétés du dépôt. Son augmentation affecte l'homogénéité d'épaisseur de la couche. Un maximum a été trouvé à **2.5 L/min**. Au-delà de cette valeur, le passage du spray est trop rapide. La croissance de la couche en est donc diminuée. Nous avons fait évoluer la concentration du précurseur de zinc pour déterminer si 0.1 mol/L était vraiment la meilleure concentration. Notre étude a montré que les meilleures propriétés des dépôts se trouvaient à la **concentration de 0.15 mol/L**.

La première optimisation concerne **le dopage** des couches. Le dopage des couches minces d'oxyde de zinc peut être réalisé avec un grand nombre d'éléments. Dans leur travail de synthèse sur la compréhension du ZnO, Özgür *et al.* présentent tous les différents dopants accessibles, avec les principaux dopages de type n : aluminium, gallium et indium [23]. Il est reconnu que **le dopage à l'aluminium** de l'oxyde de zinc est l'un des plus étudiés car ce dopage apporte de bonnes propriétés aux couches. De plus, cet élément est l'un des moins cher et est non toxique.

Le trichlorure d'aluminium (AlCl_3) est le précurseur le plus employé pour le dopage d'Al [16, 20, 24 - 25]. Dans notre cas, l'utilisation de produits chlorés est proscrite pour éviter toutes détériorations prématurées des pièces métalliques de la tête d'injection. Nous n'avons pas employé l'acétate d'aluminium car il est insoluble dans le méthanol. Notre choix s'est donc arrêté sur ce produit organique : **l'acétylacétonate d'aluminium** ($\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_3$), molécule soluble dans le méthanol. Ce précurseur, quoique moins employé, donne de bons résultats par la méthode de spray [26]. L'ajout de ce composé à notre solution complique sa chimie. Le composé peut aussi subir une solvation $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_3$ et les ions Al^{3+} peuvent ainsi participer à la formation d'un grand nombre de complexe.

Taux d'aluminium (%)	Épaisseur (nm)	Vitesse de croissance ($\text{\AA/s}$)	Concentration des porteurs (cm^{-3})	Mobilité ($\text{cm}^2/(\text{V.s})$)	Résistivité ($\Omega.\text{cm}$)
0	305	2.54	1.04×10^{19}	11.7	3.82×10^{-2}
1	290	2.42	4.13×10^{19}	9.4	1.61×10^{-2}
2	180	1.5	6.84×10^{19}	9.02	1.01×10^{-2}
2.75	235	1.96	9.57×10^{19}	9.11	7.16×10^{-3}
3	245	2.04	8.19×10^{19}	9.08	8.40×10^{-3}

Tableau V.4 : Caractéristiques électriques des dépôts de ZnO en fonction du taux d'Al.

Les résultats du dopage à l'aluminium sont présentés succinctement. Il s'agit ici de déterminer le dopage optimal afin de l'utiliser pour les différentes études présentées ci-après.

Pour connaître le taux d'aluminium incorporé à nos couches minces, nous avons réalisé des mesures EDS qui ne nous ont pas permis de connaître la quantité incorporée. S'il y

a incorporation dans nos couches, elle est très faible et non détectable par EDS. Cependant, l'ajout du précurseur d'aluminium à la solution permet l'amélioration des propriétés électriques des couches.

L'épaisseur ainsi que les propriétés électriques sont données dans le tableau V.4. D'après l'évolution de la vitesse de croissance, l'ajout de dopant dans la solution vient perturber la croissance et en diminue la vitesse. L'incorporation d'Al dans l'oxyde de zinc doit se faire par substitution du cation Zn^{2+} par Al^{3+} . La résistivité des couches diminue avec le taux de dopant dans la solution. Le meilleur échantillon avec une résistivité minimum est atteint avec l'échantillon présentant 2.75 % d'Al en masse dans la solution. Le même pourcentage optimal de dopant en solution est retrouvé par l'étude similaire de Mondragon-Suarez *et al.* [27] ou encore Lee *et al.* [28]. La faible mobilité autour de $10 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ peut s'expliquer par l'incorporation d'impuretés dans les couches pouvant provenir de carbone ou d'aluminium ne jouant pas le rôle de dopant. En effet, les rayons ioniques de Zn et Al étant différents : $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.074 \text{ nm}$ et $r_{\text{Al}^{3+}} = 0.054 \text{ nm}$, l'effet de l'incorporation peut être néfaste.

Une des voies que nous avons choisies pour améliorer les propriétés des dépôts est d'influer sur les paramètres du spray. Dans cette partie, deux études seront présentées :

- **Influence de l'introduction du spray** dans le réacteur par différentes géométries.
- **Variation de la quantité de spray** en changeant la fréquence d'ouverture de tête d'injection.

V.2.1. Etude de la géométrie interne du réacteur

V.2.1.a. Présentation de l'étude et des différentes géométries

Pour modifier l'introduction du spray dans le réacteur, nous avons fait varier la forme du **tube spray** défini à la section V.1.1.c. Les **quatre géométries** qui ont été retenues pour cette étude sont représentées schématiquement à la figure V.8. Elles présentent un changement de la distance d (définie à la section V.1.1.c). Pendant la sélection des géométries, nous nous sommes rendu compte que la réduction de cette distance à 0 mm (trait en pointillé sur la figure V.8) réduisait les pertes de spray et favorisait la croissance du dépôt.

L'introduction du spray dans le réacteur joue un rôle important dans la croissance des couches de ZnO. Il intervient dans le transfert de masse du précurseur, paramètre essentiel à un bon dépôt. Les formes du tube spray vont donc donner à celui-ci des parcours différents et influencer sur les propriétés. Les caractéristiques des couches minces de ZnO:Al ainsi déposées sont résumées dans le tableau V.5.

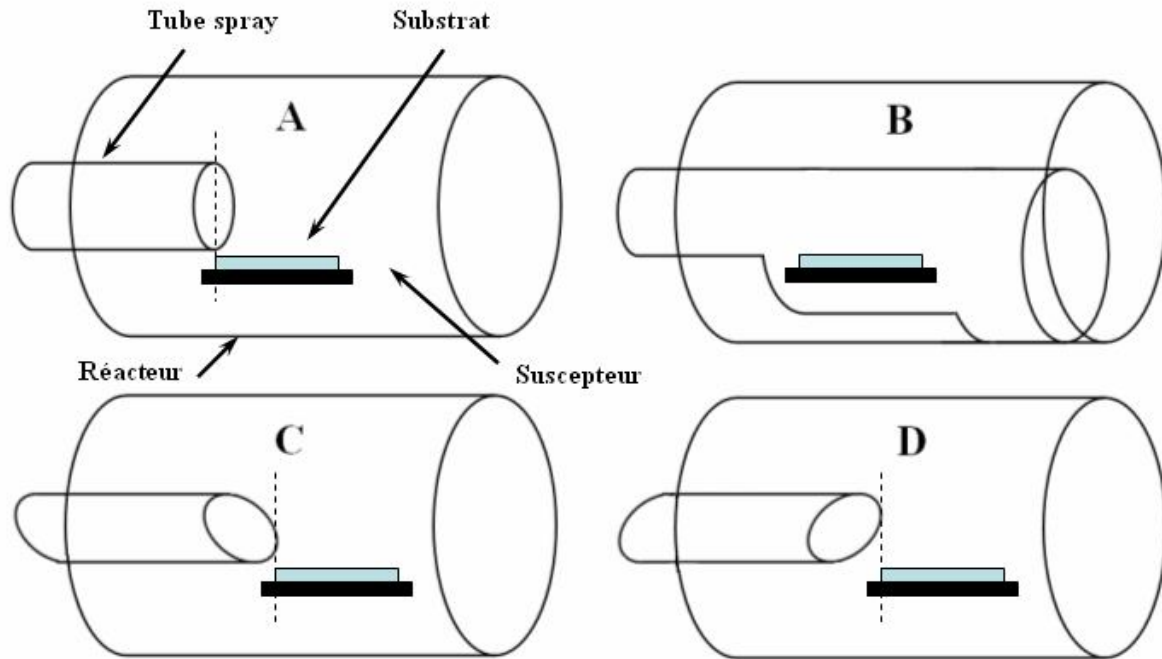


Figure V.8 : Les quatre géométries A, B, C et D testées pour améliorer les dépôts.

Vous trouverez ci-dessous une liste des paramètres fixes pour cette étude. Ils prennent en compte toutes les considérations précédentes :

- Configuration du mode de chauffage : IR-Top
- Température de dépôt : 500°C
- Débit de gaz porteur : 2.5 L/min de N₂.
- Temps de dépôt : 20 min.
- Solution : Zinc acétate dihydraté, solvant : méthanol.
- Concentration : [Zn-(Acétate)₂] = 0.15 mol/L.
- [Al] / [Zn] = 2.75 %
- Substrat : Lamé de verre borosilicaté
- Inclinaison du substrat : 5°.
- Fréquence d'ouverture de la source de spray, $f_o = 5$ Hz.
- Pression : 0.6 bars en sortie du réacteur (mesure prise juste avant la pompe).

V.2.1.b. Propriétés des dépôts

Géométries	Taille des grains (nm)	Épaisseur (nm)	Vitesse de croissance (Å/s)	Énergie du Gap (eV)	T_{moy} (%)	Coefficient d'absorption (cm ⁻¹)
A	23.7	311	2.59	3.229	80.6	6943
B	27.8	177	1.48	3.173	87.4	7613
C	-	207	1.73	-	-	-
D	35.9	360	3	3.238	81.6	5645

Géométries	Mobilité (cm ² /Vs)	Concentration (cm ⁻³)	Résistivité (Ω.cm)	R_s (Ω/□)	Figure de mérite (Ω ⁻¹)
A	9.3	1.05x10 ²⁰	6.04x10 ⁻³	194	5.96x10 ⁻⁴
B	7.5	8.29x10 ¹⁹	1.01x10 ⁻²	568	4.58x10 ⁻⁴
C	7.7	8.90x10 ¹⁹	9.08x10 ⁻³	439	-
D	8.5	1.40x10 ²⁰	5.44x10 ⁻³	151	8.68x10 ⁻⁴

Tableau V.5 : Caractéristiques des dépôts déposés avec quatre différentes géométries.

Vitesse de croissance

De faibles variations de la géométrie de sortie du tube spray perturbent la croissance du dépôt. En effet, pour les géométries A, B et C, les vitesses de dépôt diminuent. La géométrie D donne la plus grande vitesse de 3 Å/s et la géométrie B, la plus faible avec 1.48 Å/s. La forme de la géométrie D permet donc un plus grand apport de précurseur dans la zone chaude.

Pour expliquer ces différences importantes entre les géométries, nous avons calculé le nombre de Reynolds. Les formes des géométries influent sur la dynamique des fluides au sein du réacteur. Un calcul du **nombre de Reynolds** R_e permet de connaître le régime d'écoulement dans le réacteur : laminaire, transitoire ou turbulent. Le débit de gaz porteur est de $Q_{atm} = 2.5$ L/min d'Azote. La pression interne du réacteur est de 0.6 bars soit 6×10^4 Pa à cause de l'utilisation d'une pompe en sortie pour une meilleure évacuation. D'après la loi des gaz parfaits, $P.V=Cste$ soit $P.Q=Cste'$, nous obtenons la relation $P_{atm}.Q_{atm} = P_{réacteur}.Q_{réacteur}$. La résolution de la formule précédente donne $Q_{réacteur} = 4.17$ L/min = 6.95×10^{-5} m³/s. $Q_{réacteur}$ représente le débit réel de gaz porteur au sein du réacteur. A partir de ces considérations, il est possible de calculer le nombre de Reynolds R_e d'après la formule V.5 :

$$R_e = \frac{\rho VL}{\eta} = \frac{QD}{\nu S} \quad (V.6)$$

où : ρ : la masse volumique du fluide (kg/m³)
 V : vitesse (m/s)
 L : longueur caractéristique (m) qui est égale à D le diamètre (m)
 η : viscosité dynamique (Pa.s)
 Q : le débit du fluide (m³/s)
 ν : viscosité cinématique (m²/s)
 S : section (m²).

Les données suivantes concernant l'azote ont été utilisées dans le cadre du calcul de Re : la viscosité cinématique de l'azote de $1.589 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ et la masse volumique de 1.2506 kg/m^3 . Le diamètre du tube de quartz du réacteur est de 76 mm. Le diamètre du tube, appelé tube Spray (Cf. figure V.8), est de 18 mm. Le diamètre de la géométrie B entourant le susceptible est de 44 mm.

Diamètre (mm)	Surface (m ²)	Re	V (m/s)
18	2.545×10^{-4}	309	0.273
76	4.536×10^{-3}	73	0.015
44	1.521×10^{-3}	127	0.046

Tableau V.6 : Détail du calcul pour estimer Re .

Tous les nombres de Reynolds sont bien inférieurs à la valeur de 2000 (Tableau V.6). Par conséquent, l'**écoulement** du gaz dans le réacteur est de type **laminaire** car le nombre de Reynolds est inférieur à 2000.

La vitesse du gaz porteur peut être assimilée à celle du spray. A la sortie du tube, le spray est ralenti, ce qui est dû au plus grand diamètre du réacteur. Ce ralentissement est plus faible pour la géométrie B et se traduit par une baisse de la vitesse de croissance. Le temps de passage dans la zone chaude est trop rapide et une grande partie du précurseur n'a pas le temps de réagir.

Pour expliquer la faible vitesse de croissance obtenue avec la géométrie C, l'hypothèse retenue est que le spray « s'envole » au-dessus du substrat contrairement à la géométrie D où le spray est forcé de rentrer dans la zone chaude grâce à sa forme biseautée. Ce dernier phénomène est plus faible pour la géométrie A et engendre donc une épaisseur de 311 nm.

Diffraction X

Malgré des épaisseurs de dépôts différentes, les diagrammes de diffraction X montrent tous une structure polycristalline. La figure V.9 nous donne les diagrammes de diffraction X pour les échantillons préparés avec les différentes géométries. Une orientation préférentielle selon la réflexion (002) est présente dans tous les diagrammes de diffraction X. Des pics de faibles intensités apparaissent pour la géométrie D et B mais n'ont pas été identifiés.

Pour les géométries A et B, la taille de grains calculée à partir du pic (002) avec la formule de Scherrer nous donne respectivement 24 nm et 28 nm, contrairement à la géométrie D où le calcul donne 36 nm.

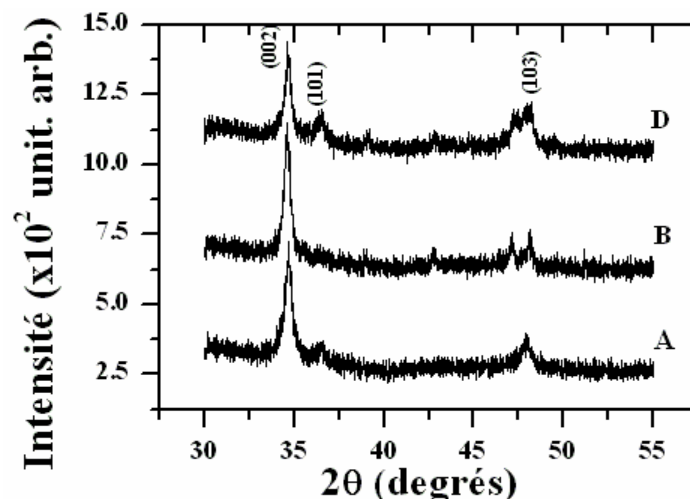


Figure V.9 : Diagrammes de diffraction X des différents échantillons déposés avec les géométries A, B et D.

Spectres de transmission

La plus grande transmission est obtenue pour la géométrie B avec $T_{\text{moy}} = 87 \%$. Cependant, quand les coefficients d'absorption moyens sont calculés, on remarque que l'échantillon D est le moins absorbant avec 5645 cm^{-1} contre 7613 cm^{-1} pour B. Sa transmission est juste un peu plus faible car l'épaisseur est plus élevée, l'échantillon déposé avec la géométrie D possède donc la meilleure qualité optique.

Propriétés électriques

Les propriétés électriques dépendent de l'introduction du spray dans le réacteur. En effet, la concentration de porteurs est de l'ordre de grandeur de 10^{19} cm^{-3} pour les géométries B et C et de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} pour les géométries A et D. Il y a donc une meilleure incorporation du dopant aluminium pour les deux dernières géométries. En ce qui concerne la mobilité, elle a une valeur constante pour toutes les géométries autour de $8 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$. Malgré des tailles de grains différentes, la mobilité n'évolue pas et est donc limitée par la diffusion d'impuretés dans les couches. Au vu des valeurs de résistivité pour les différents échantillons du tableau V.5, la couche mince déposée avec **la géométrie D présente la plus basse résistivité** de $5.44 \times 10^{-3} \Omega.\text{cm}$.

V.2.1.c. Conclusion

En prenant en compte les différents résultats des caractéristiques aussi bien optiques qu'électriques, la géométrie D permet de déposer des films minces de ZnO dopé Al de meilleure qualité que les trois autres géométries testées. L'introduction du spray dans le réacteur joue un rôle crucial pour des dépôts avec de bonnes propriétés.

De plus, avant de décrire l'étude suivante, nous avons réalisé un changement dans la géométrie D. Une différence d'homogénéité d'épaisseur existait entre les géométries. La géométrie A avait la meilleure homogénéité d'épaisseur. C'est pourquoi nous avons étudié l'influence de la distance d . Les tests ont confirmé qu'avec la géométrie D modifiée, présentée à la figure V.10, l'échantillon avait les bonnes propriétés de la géométries D et l'homogénéité d'épaisseur de A.

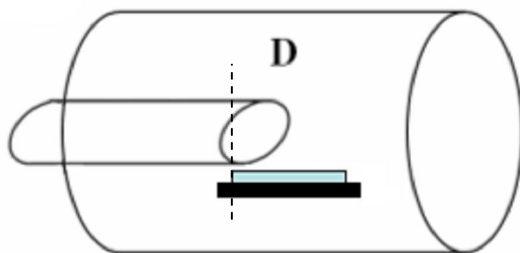


Figure V.10 : Meilleure géométrie pour un dépôt avec de meilleures propriétés,

Pour toutes les études suivantes, la géométrie D « améliorée » sera toujours utilisée. Ce paramètre est donc fixé pour tous les résultats présentés ci-après.

V.2.2. Etude de la fréquence d'ouverture f_o

V.2.2.a. Présentation de l'étude

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats relatifs à la variation de la fréquence d'ouverture f_o de la tête d'injection de l'Atokit. Ces travaux ont été réalisés avec les mêmes conditions données à la section V.2.1.a en y ajoutant l'utilisation de la géométrie de la figure V.10. Avant toute chose, il faut savoir que la variation de f_o est linéairement proportionnelle au débit massique de spray envoyé dans le réacteur, d'après les données du constructeur. En faisant varier la fréquence d'ouverture de 1 Hz à 10 Hz, le débit massique de spray se trouve approximativement entre 0.01 g/min et 0.7 g/min soit 0.167 mg/s et 11.7 mg/s, d'après les abaques de la tête Atokit (Cf. section II.2.2.c). Ces valeurs de débits massiques sont approximatives car les abaques ont été tracés avec des pressions d'utilisation plus élevées et un produit différent.

A titre de comparaison, l'injecteur ultrasonique utilisé dans le réacteur « maison » (Cf. section II.1.3.c) a un débit massique de 7 mg/s. Les deux types d'injection de spray sont équivalents. Ce débit massique correspondrait à une fréquence de 6 Hz dans l'injecteur Atokit.

L'influence de la fréquence d'ouverture a été étudiée à travers l'évolution des différentes caractéristiques décrites ci-dessous.

V.2.2.b. Propriétés des dépôts

Vitesse de croissance

Fréquence (Hz)	Épaisseur (nm)	Vitesse de croissance (Å/s)	Taille des grains (nm)	T_{moy} (%)	Énergie du gap (eV)	Coefficient d'absorption (cm ⁻¹)
1	118	0.98	27.6	87.3	3.236	11517
2.5	165	1.38	25.1	82.9	3.246	10749
5	360	3	35.9	81.6	3.238	5645
7.5	430	3.58	30.3	82.9	3.241	4351
10	425	3.54	19.4	77.7	3.238	5943

Tableau V.7 : Caractéristiques d'épaisseur, de tailles de grains et propriétés optiques en fonction de la fréquence d'ouverture.

Des mesures d'épaisseur, nous déduisons que la vitesse de dépôt augmente pour la gamme de fréquences de 1 Hz à 7.5 Hz de 0.98 Å/s à 3.58 Å/s. A partir de la fréquence de 10 Hz, la vitesse est limitée par la réaction de surface ce qui empêche tout le précurseur de réagir. La vitesse de dépôt ne croît plus et semble constante avec une valeur de 3.54 Å/s. En effet, la croissance ne peut pas être plus rapide et l'apport supplémentaire de précurseurs devient une gêne puisque les propriétés de ce dépôt se dégradent par rapport au dépôt à la fréquence de 7.5 Hz.

Comme expliqué précédemment, la fréquence est proportionnelle au débit massique de spray. De plus, à la température de dépôt de 500°C, nous nous trouvons dans la limitation de la croissance par la réaction de surface, *i.e.* plus grand est l'apport de masse, plus épais est le dépôt. Par conséquent, nous pouvons supposer que la vitesse de croissance est dépendante linéairement de la fréquence d'ouverture dans le régime inférieur à 10 Hz. Ce comportement est observé sur le graphique de la figure V.11. Sur cette figure, la régression linéaire qui en découle est représentée par la courbe en pointillé. La relation (V.6) entre la vitesse de dépôt V et la fréquence f_o est déduite des considérations précédentes :

$$V = 0.53 \times f_o \quad (V.7)$$

La droite en pointillé passe par l'origine car sans envoi de spray, il n'y a pas de dépôt.

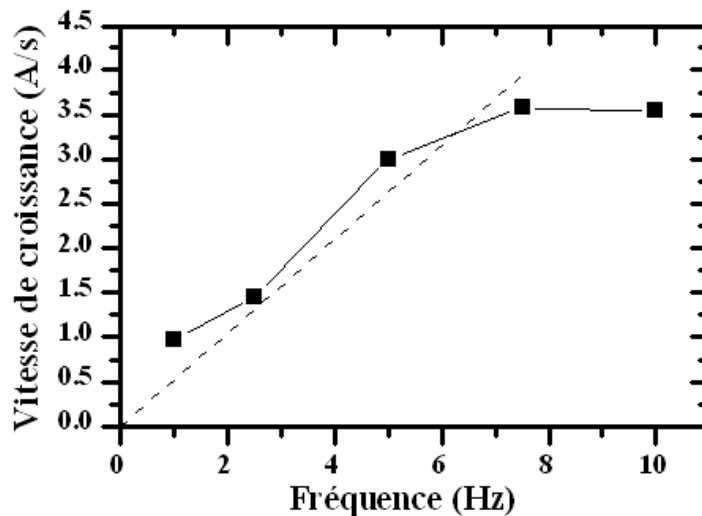


Figure V.11 : Vitesse de dépôt en fonction de la fréquence d'ouverture. La ligne droite en pointillé représente la formule V.6.

Diffraction X

Tous les diagrammes présentent la même structure polycristalline avec une orientation préférentielle selon (002). Deux pics secondaires (101) et (103) sont visibles devenant de plus en plus intenses avec l'accroissement de la fréquence. La figure V.12 représente les diagrammes de diffraction X pour les différentes fréquences. L'orientation préférentielle (002) croît avec la fréquence et atteint son maximum en intensité pour 7.5 Hz.

La taille des grains croît sensiblement avec la fréquence d'ouverture de 1 Hz avec 27 nm jusqu'à 35 nm avec la fréquence de 5 Hz. Mais la taille moyenne commence à diminuer à partir de 7.5 Hz avec 30 nm et s'écroule à 10 Hz avec 20 nm.

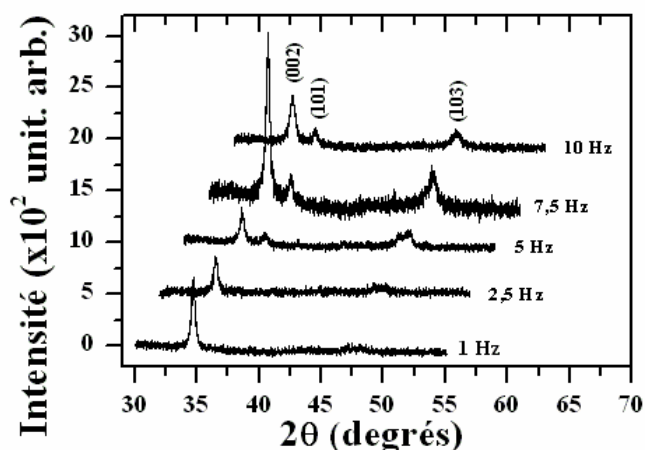


Figure V.12 : Diagrammes de diffraction X des échantillons pour les différentes fréquences d'ouverture étudiées.

Spectres de transmission

Les caractéristiques optiques données dans le tableau V.7 montrent que la transparence diminue avec la fréquence d'ouverture. En effet, T_{moy} est égale à 87.3 % pour 1 Hz et diminue à 78 % pour 10 Hz. Les spectres de transmission sont présentés à la figure V.13. Cependant, l'épaisseur des dépôts croît avec la fréquence d'ouverture ce qui en réduit donc la transmission. Afin d'obtenir une meilleure comparaison des dépôts, le coefficient d'absorption moyen est calculé. A 7.5 Hz, le film présente la plus faible absorption avec un coefficient de 4351 cm⁻¹.

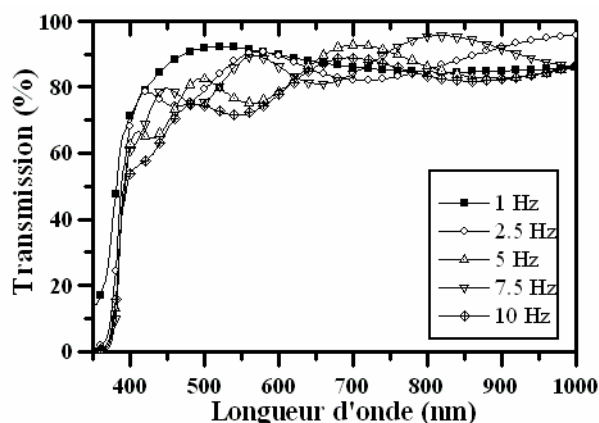


Figure V.13 : Spectres de transmission en fonction de la fréquence d'ouverture

D'après la formule III.3 et l'extrapolation de $(\alpha \cdot \hbar \omega)^2 = 0$, l'énergie de la bande interdite E_g a été calculée. La variation de la fréquence d'ouverture de 1 Hz à 10 Hz n'a pas d'influence sur la valeur du gap des échantillons avec $E_g = 3.24$ eV.

Propriétés électriques

Les propriétés électriques des dépôts en fonction de la fréquence d'ouverture sont présentées dans le tableau V.8. En ce qui concerne la mobilité, elle reste sensiblement constante de 1 Hz jusqu'à 7.5 Hz avec une valeur moyenne de $8 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$. Il y a une chute de la valeur à partir de 10 Hz. Cette réduction de la mobilité peut être d'une part due à l'incorporation d'un grand nombre d'impuretés et d'autre part lié à la réduction de la taille des grains qui tombent à 20 nm pour l'échantillon déposé avec 10 Hz.

Du point de vue de la résistivité, le minimum est situé à 7.5 Hz avec $3.85 \times 10^{-3} \Omega.\text{cm}$. Pour la concentration de porteurs, le comportement est différent. Elle diminue progressivement avec la fréquence d'ouverture avec un maximum de $1.82 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ pour 1 Hz jusqu'à $6.77 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour 10 Hz. L'incorporation du dopant semble être de plus en plus difficile pour des fréquences élevées, c'est-à-dire des vitesses de dépôt de plus en plus élevées.

Cependant, le meilleur dépôt considéré est celui déposé à la fréquence de 7.5 Hz car il présente une R_s de seulement $90 \Omega/\square$.

Fréquence (Hz)	Mobilité ($\text{cm}^2/(\text{V.s})$)	Concentration (cm^{-3})	Résistivité ($\Omega.\text{cm}$)	R_s ($\Omega/\square$)	Figure de mérite (Ω^{-1})
1	7.9	1.82×10^{20}	4.34×10^{-3}	368	6.99×10^{-4}
2.5	7.6	1.78×10^{20}	4.62×10^{-3}	280	5.47×10^{-4}
5	7.7	1.49×10^{20}	5.44×10^{-3}	151	8.67×10^{-4}
7.5	11.5	1.40×10^{20}	3.85×10^{-3}	90	1.70×10^{-3}
10	1.6	6.77×10^{19}	5.92×10^{-3}	139	5.77×10^{-4}

Tableau V.8 : Caractéristiques électriques et figure de mérite en fonction de la fréquence d'ouverture.

V.2.2.c. Conclusion

Grâce au contrôle précis de la tête d'injection, la variation du débit massique de spray a été étudiée en faisant varier la fréquence d'ouverture. Ce contrôle permet d'ajuster le débit massique de spray. Jusqu'à la limite de 7.5 Hz, la vitesse de dépôt est proportionnelle à la fréquence d'ouverture, elle-même proportionnelle au débit. En étudiant les caractéristiques de structure, optiques et électriques, l'échantillon déposé à la fréquence d'ouverture de 7.5 Hz possède les meilleures propriétés.

En conclusion des études précédentes, les paramètres suivants ont été déterminés comme les optimaux du point de vue des propriétés des couches minces de ZnO :

- La température de dépôt : 500°C
- Le dopage à l'aluminium : 2.75 %
- La géométrie : D modifiée (Cf. Figure V.10)
- La fréquence d'ouverture f_o : 7.5 Hz.

Le dépôt de ZnO:Al, réalisé avec les paramètres suivants a une figure de mérite de $1.7 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$. Dans le tableau V.9, nous avons regroupé différents résultats de dépôts de ZnO:Al par spray CVD. Nous notons que l'utilisation d'un chauffage infrarouge permet d'augmenter les performances d'un dépôt de ZnO dopé Al par rapport à un chauffage classique.

Références	R_s ($\Omega/\square$)	T_{moy} (400nm-800nm)	Figure de mérite Φ_{TC} ($\times 10^{-3} \Omega^{-1}$)
[15]	23200	80%	0.0046
[29]	367	88%	0.76
[26]	233	85%	0.84
[27]	217	85%	0.91
Notre travail	90	83%	1.7

Tableau V.9 : Comparaison des valeurs de figure de mérite Φ_{TC} de dépôts de ZnO dopé aluminium déposé par spray CVD.

Afin d'améliorer les propriétés de notre meilleur dépôt, nous avons envisagé d'effectuer différents types de recuit de nos couches minces.

V.2.3. Recuits des couches de ZnO:Al

Trois types de **traitements thermiques des films de ZnO:Al** ont été réalisés : **sous air**, **sous azote** et **sous vide**. Leurs résultats seront décrits dans cette partie. Les deux premiers ont été accomplis au sein du réacteur R&D avec les lampes infrarouges comme mode de chauffage. Le recuit sous vide, quant à lui, a été fait dans une enceinte sous vide avec une plaque chauffante comme mode de chauffage.

V.2.3.a. Recuit sous air

Dans un premier temps, nous avons voulu reproduire le même recuit sous air que les échantillons de SnO₂:F décrit à la section IV.2.3. Les résultats obtenus sur les couches minces d'oxyde de zinc n'ont pas permis d'exploiter ce type de recuit.

Les effets néfastes du recuit sous air, *i.e.* **l'oxydation de la couche**, se sont manifestés à partir de 150°C. A cette faible température et pour une durée de 20 min, la résistivité de ces échantillons a augmenté de 5 %, elle est donc passée de 3.85×10^{-3} à 4.04×10^{-3} $\Omega \cdot \text{cm}$ pour le meilleur échantillon de ZnO:Al.

Le phénomène de piégeage des électrons libres par adsorption de l'oxygène a déjà été détaillé à la section IV.2.3. Ce phénomène est aussi applicable à l'oxyde de zinc. En effet, Major *et al.* ont posé les bases d'un modèle de la chimisorption de l'oxygène aux joints de grains de l'oxyde de zinc recuit sous air. Ils démontrent que la mobilité de la couche est réduite par adsorption de l'oxygène [30]. Les recuits sous air promeuvent l'incorporation d'oxygène dans les films ce qui réduit les vacances d'oxygène V_O et donc la concentration des porteurs [29]. Ces deux phénomènes, réduction de la mobilité et de la concentration de porteurs, ont pour conséquence d'augmenter la résistivité ce que nous observons pour nos dépôts recuits sous air.

D'après nos mesures et ces considérations, **le phénomène d'adsorption de l'oxygène à la surface du ZnO n'a pas besoin de beaucoup d'énergie pour s'amorcer**. Le recuit sous air n'est donc pas un traitement utilisable pour améliorer les propriétés de nos dépôts d'oxyde de zinc.

V.2.3.b. Recuit sous azote

Le recuit sous air ne donnant pas de résultat satisfaisant, nous nous sommes tournés vers un recuit sous atmosphère inerte. Le choix de l'azote était naturel car nos films de ZnO:Al sont déposés sous ce gaz neutre. Les deux paramètres fondamentaux du recuit, la température et le temps ont donc fait l'objet de cette étude.

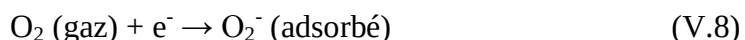
Dans un premier temps, la température de recuit a varié de 400 à 550°C par palier de 50°C et le temps a été fixé à 5 min. Les observations des résultats de ces recuits montrent que seule la température de 500°C apporte une diminution de R_S car le calcul de R_{Recuit} (Cf. IV.2.3.a)) donne -7%. Les résultats obtenus avec les autres températures sont opposés. Pour les températures de 400°C, 450°C et 550°C, R_{Recuit} augmente respectivement de +28%, +42% et +86 %. Nous observons que la seule température apportant une faible diminution de R_S correspond à la température de dépôt des échantillons.

La deuxième série de recuits réalisée fait varier le temps en fixant la température à 500°C. Les temps de 2, 5 et 10 min sont testés pour cette étude. Pour 2 min de recuit à 500°C, aucun changement n'a pu être mesuré. Pour 5 min, la valeur de -7% apparaît à nouveau. A partir de 10 min de recuit, la tendance s'est inversée et la valeur R_{Recuit} est de $+5\%$. Un recuit dépassant 5 min ne permet donc pas une amélioration des échantillons.

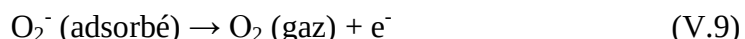
L'observation des données électriques montre que quelque soit la valeur des paramètres du recuit, du temps ou de la température, la mobilité diminue plus ou moins après chaque recuit. Nous pouvons en conclure qu'il n'y a pas de phénomène d'activation de dopant dans nos couches d'oxyde de zinc. Les résultats obtenus avec les recuits sous azote démontrent une faible influence de ce type de recuit sur nos couches minces d'oxyde de zinc dopé aluminium. Cependant, d'après les différentes sources bibliographiques, un recuit sous azote à 500°C aurait dû nettement améliorer nos dépôts [28].

V.2.3.c. Recuit sous vide

De nombreux travaux de recherches relatent la baisse de résistivité avec un simple recuit sous vide. Bouderbala *et al.*, par exemple, observent une diminution de la résistivité grâce à l'accroissement de la température de recuit sous vide. Ils expliquent essentiellement leurs résultats par les phénomènes de désorption – adsorption de l'oxygène [32]. En effet, le modèle le plus employé pour expliquer cette amélioration est la désabsorption de l'oxygène à la surface de l'oxyde de zinc. D'après Ghosh *et al.* [33] pour des couches d'oxyde de zinc, les molécules d'oxygène capturent les électrons libres du film suivant la réaction :



La conséquence de ce phénomène est une hausse de la résistivité des couches. Un recuit permet donc le phénomène inverse en désabsorbant les molécules d'oxygène à la surface et à l'interface des cristallites par la réaction :



Nous avons montré une grande aisance du ZnO à adsorber l'oxygène avec le recuit sous air. Un recuit sous vide devrait donc retirer cet oxygène excédentaire et améliorer la conductivité de la couche.

Les valeurs de R_{recuit} pour différents paramètres de recuit sous vide sont reportées dans le tableau V.11. La température optimale de recuit sous vide semble être de 400°C avec une baisse de R_s de 10% . Pour la même température avec un recuit six fois plus long, une dégradation des propriétés de la couche est constatée.

Le gaz résiduel étant de l'air, l'atmosphère dans l'enceinte sous vide est donc très oxydante avec l'oxygène résiduel de l'air. Ceci explique la dégradation observée pour de longs recuits sous vide.

Température (°C)	Temps (min)	R_{recuit} (%)
200	10	-3%
400	10	-10%
400	60	+24%
500	10	+35%

Tableau V.11 : Données de R_{recuit} après différents recuits sous vide.

Un exemple d'évolution de la température et de la pression pendant un recuit sous vide de 10 min à 400°C est représenté sur le graphique de la figure V.17. Le système de chauffage utilisé dans ce dispositif sous vide diffère de celui de l'As-micro. Le temps de montée en température est beaucoup plus long qu'avec des lampes infrarouges. Pour atteindre la température de 400°C, 18 minutes sont nécessaires contrairement avec des lampes infrarouges où moins d'une minute suffit. La pression minimale atteinte par ce système est de 4.5×10^{-6} torr (1 torr = 133.3 Pa). A l'allumage du chauffage la pression augmente rapidement jusqu'à 2.5×10^{-5} torr. Cette augmentation d'un ordre de grandeur est dû au dégazage des parois. Ce dégazage s'arrête quand la température est stabilisée à 400°C. De là, la pression diminue doucement jusqu'à 2×10^{-5} torr pendant les 10 minutes de recuit. Après une heure de refroidissement, la pression retrouve sa valeur de départ de 4.5×10^{-6} torr

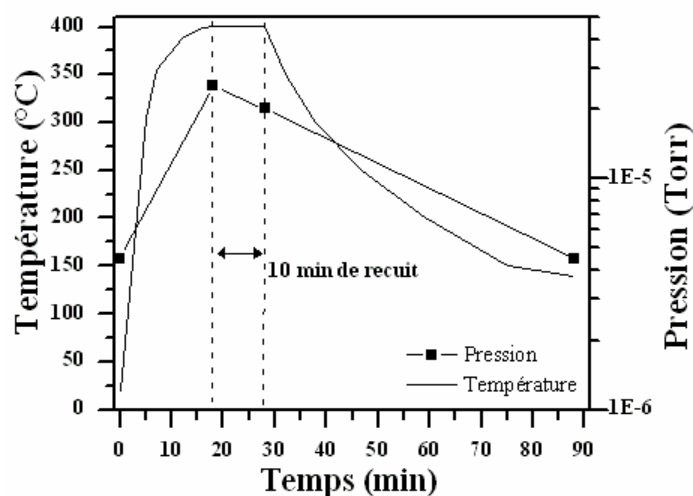


Figure V.17 : Evolution de la température et de la pression pour un recuit sous vide de 10 min à 400°C.

L'observation des résultats montre qu'aucune amélioration notable n'est provoquée par le recuit sous vide contrairement à ce que l'on pouvait attendre. Le modèle d'adsorption de l'oxygène doit correspondre aux faibles améliorations observées pour certains paramètres de recuit.

V.2.3.d. Conclusion

L'étude de différents recuits sur nos couches d'oxyde de zinc dopé aluminium nous apporte des informations sans pour autant les améliorer. Plusieurs explications permettent d'expliquer la très faible influence du recuit sous vide sur nos dépôts :

- D'après Huang *et al.*, la barrière de migration de Zn_i est très faible de l'ordre de 0.3 à 0.5 eV. La diffusion de Zn_i aurait lieu à de faibles températures [34]. Pour de hautes températures, les Zn_i pourraient diffuser dans la couche et ne plus participer à la conduction.
- La formation de AlO_x se produirait dans la couche de $ZnO:Al$ pendant le recuit ce qui réduirait la conductivité du film car l'oxyde d'aluminium est isolant [35].

De plus, il n'y a pas de phénomène d'activation de dopant dans nos couches. Les impuretés qui réduisent la mobilité de nos couches ne sont donc pas activables.

Au vu de ces différentes possibilités, nous pouvons conclure que **nos dépôts sont réalisés dans un environnement riche en zinc** donc faible en oxygène.

Le film présenté à la fin de l'étude de la fréquence d'ouverture est notre meilleur résultat avec $R_s = 90 \Omega/\square$ et $T_{moy} = 83\%$ pour l'oxyde de zinc dopé aluminium déposé avec le réacteur R&D. Nous nous servons donc de ces paramètres de dépôt pour étudier le rôle des infrarouges dans ce processus.

V.3. Etude du mode de chauffage

D'après la première étude sur la température optimale de dépôt, nous avons mis en évidence les effets bénéfiques dus aux infrarouges. Dans cette partie, nous analyserons les possibles influences en utilisant différents modes de chauffage. Comme expliqué au chapitre II, le réacteur As-micro modifié nous donne le choix de sélectionner différentes configurations d'utilisations des lampes infrarouges réparties autour du tube (Cf. section II.2.1) : IR-Top, IR-Bottom et IR-All. Ces résultats seront confrontés à ceux réalisés avec la plaque chauffante aussi décrite au chapitre II. La configuration avec la plaque chauffante a été notée HP.

V.3.1. Comparaison des différents modes de chauffages : les modes infrarouges et la plaque chauffante.

Les paramètres suivants ont été utilisés pour cette étude d'après les résultats précédents :

- Température de dépôt : 500°C.
- Débit de gaz porteur : 2.5 L/min de N₂.
- Temps de dépôt : 20 min.
- Concentration : [Zn-(Acétate)₂] = 0.15 mol/L.
- Dopage Al : [Al] / [Zn] = 2.75 %
- Substrat : Lame de verre borosilicaté.
- Inclinaison du substrat : 5°.
- Géométrie D modifiée
- Fréquence d'ouverture : $f_o = 7.5$ Hz.

V.3.1.a. Caractéristiques des dépôts

Les propriétés de structure, d'épaisseur et optiques sont rassemblées dans le tableau V.9.

Mode de chauffage	Epaisseur (nm)	Vitesse de dépôt (Å/s)	Taille des grains moyens (nm)	Eg (eV)	Transmission (%)	Coefficient d'absorption (cm ⁻¹)
HP	250	2.08	29.9	3.25	90.2	4127
IR-Bottom	275	2.29	34.1	3.251	84.1	6282
IR-All	310	2.58	33.3	3.257	82.1	6372
IR-Top	430	3.58	30.3	3.241	82.9	4351

Tableau V.12 : Caractéristiques de structure, d'épaisseur et optiques des dépôts en fonction du mode chauffage du suscepteur.

Vitesse de croissance

Malgré une température de dépôt identique, la vitesse de croissance est dépendante du mode de chauffage. La plus forte vitesse de dépôt est observée pour IR-Top avec 3.58 Å/s. Ensuite, la vitesse de croissance décroît pour tous les autres modes. Elle est presque divisée par un facteur 2 pour HP avec 2.08 Å/s. Nous voyons ici une corrélation entre le rayonnement infrarouge et la vitesse de croissance. Pour le mode IR-Top, la radiation infrarouge atteignant le substrat est maximale puis réduite pour IR-All, encore plus pour IR-Bottom et enfin inexistante avec HP.

Diffraction X

Tous les diagrammes présentent une structure polycristalline avec une orientation préférentielle selon (002). L'intensité du pic principal est croissante selon l'ordre suivant : HP, IR-Bottom, IR-All et IR-Top. Les pics secondaires (101) et (103) sont toujours présents. Hormis une influence de l'intensité des pics due aux différences d'épaisseur, il n'y a pas de changements notables dans la structure du ZnO:Al déposé.

La taille moyenne des grains a été calculée selon le pic (002) et a montré que le mode de chauffage n'influence que très peu leur diamètre. La taille des grains vaut 30 nm pour HP et IR-Top. Elle augmente légèrement pour IR-Bottom et IR-All avec respectivement 34 et 33 nm.

Propriétés optiques

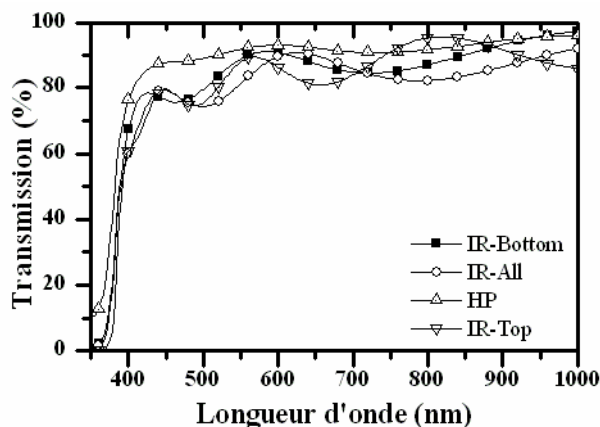


Figure V.15 : Spectres de transmission en fonction du mode de chauffage.

Tous les spectres de transmission présentés à la figure V.15 montrent une bonne transparence dans le domaine du visible. La transmission moyenne est supérieure à 80% pour tous les échantillons. Leurs caractéristiques optiques sont recensées dans le tableau V.12. A partir de ces valeurs, l'échantillon HP montre la plus grande T_{moy} avec 90 %. Mais en ce qui concerne le coefficient d'absorption, IR-Top et HP ont la même valeur d'environ 4200 cm^{-1} malgré une épaisseur différente. Ces deux matériaux sont donc de même qualité optique contrairement à IR-Bottom et IR-All qui sont de moins bonne qualité avec un coefficient d'absorption de 6300 cm^{-1} . Du point de vue du gap, le mode de chauffage n'influence pas cette propriété. Sa valeur reste inchangée d'un dépôt à l'autre avec $E_g = 3.25 \text{ eV}$.

Propriétés électriques

Mode de chauffage	Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Concentration (cm^{-3})	Mobilité ($\text{cm}^2/(\text{V.s})$)	R_s ($\Omega/\square$)
HP	3.4×10^{-3}	1.14×10^{20}	16	136
IR-Bottom	9.76×10^{-3}	1.73×10^{20}	3.7	355
IR-All	8.9×10^{-3}	1.41×10^{20}	4.9	287
IR- Top	3.85×10^{-3}	1.40×10^{20}	11.5	90

Tableau V.13 : Propriétés électriques en fonction du mode de chauffage.

Les valeurs des propriétés électriques des échantillons déposés avec les différents modes de chauffage sont présentées dans le tableau V.13. Malgré des conditions de dépôt plus éloignées, HP et IR-Top possèdent une résistivité équivalente, respectivement de $3.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ pour HP et $3.85 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ pour IR-Top. IR-Bottom et IR-All ont, au contraire, une résistivité plus élevée de l'ordre de $9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. La concentration des porteurs est la plus grande avec IR-Bottom, soit $1.73 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Le minimum est observé pour HP avec $1.14 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. La mobilité, quant à elle, suit l'évolution inverse de la concentration avec le maximum pour HP avec $16 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ et le minimum pour IR-Bottom avec $3.7 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$. Du point de vue de la résistance surfacique, IR-Top a la plus faible valeur $90 \Omega/\square$.

Rugosité & MEB

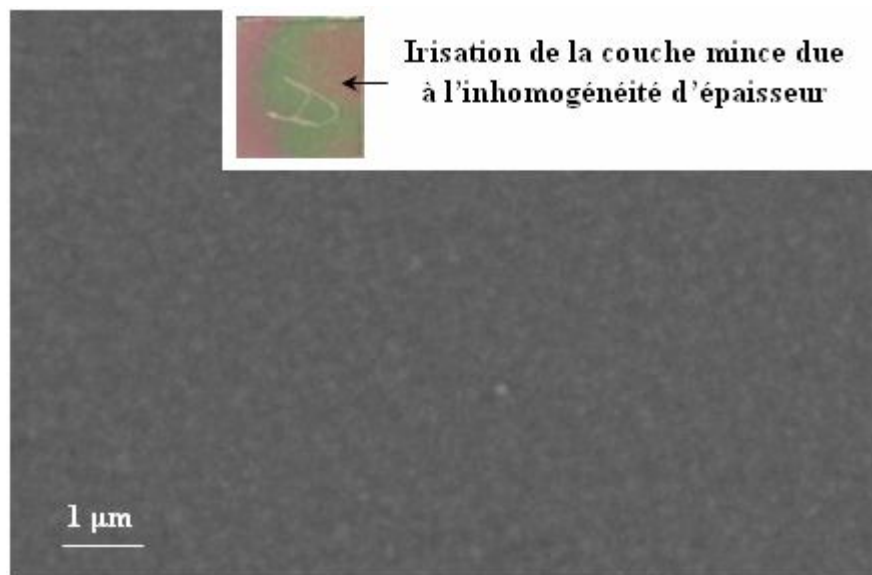


Figure V.16 : Image MEB de l'échantillon déposé avec le mode de chauffage IR-Top avec une photographie couleur de la surface de l'échantillon.

La rugosité des différentes couches a été mesurée. Les trois couches déposées avec un chauffage infrarouge ont une rugosité $R_a = 4 \text{ nm}$. Par contre, la rugosité de l'échantillon HP

est deux fois plus grande avec une rugosité $R_a = 8$ nm. Malgré des propriétés cristallines équivalentes, la morphologie de surface diffère de par sa rugosité.

Les images MEB de la surface des dépôts IR-Top et HP sont présentées respectivement aux figures V.16 et V.17. Nous observons que la surface de l'échantillon IR-Top est moins accidentée que la surface de HP. Cette différence de morphologie est confirmée par les mesures de rugosité précédentes.

Par conséquent, nous pouvons affirmer que les infrarouges permettent de déposer des couches moins rugueuses avec une vitesse de croissance élevée.

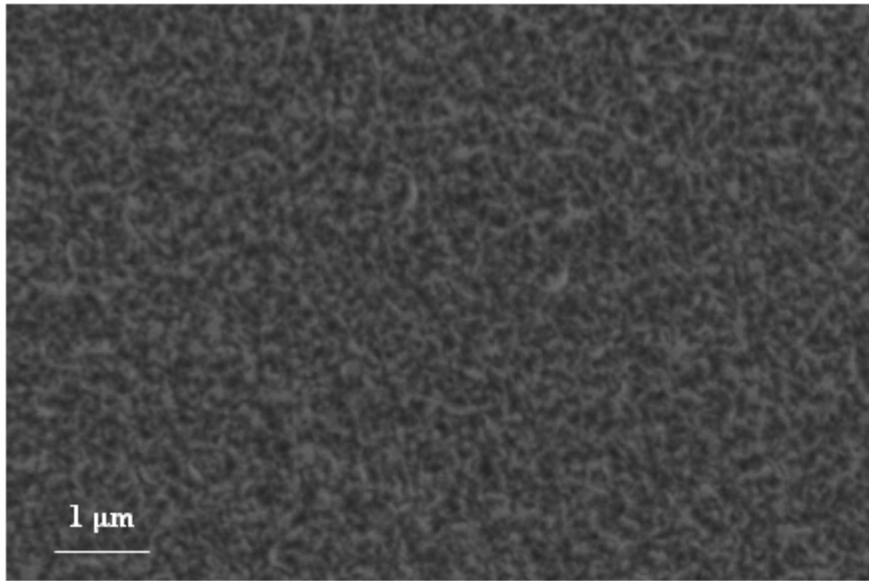


Figure V.17 : Image MEB de l'échantillon déposé avec le mode de chauffage HP.

V.3.1.b. Conclusion

La comparaison des propriétés des couches minces déposées avec différents modes de chauffage a montré une influence notable des infrarouges. L'écart des vitesses de croissance présume une température de surface qui varie d'un mode de chauffage à l'autre. Les raisons de cette différence seront discutées à la section suivante. Nous avons également observé que certaines propriétés n'étaient pas affectées par le changement de mode de chauffage telles que la structure et le gap. Néanmoins, comme la vitesse de dépôt, certaines propriétés sont divergentes d'un mode à l'autre. Concrètement, d'après les résultats obtenus, HP et IR-Top ont les plus basses résistivités et les plus bas coefficients d'absorption. Cependant, IR-Top a une épaisseur pratiquement double à celle de HP donnant lieu à une R_s plus faible pour IR-Top avec une valeur de $90 \Omega/\square$.

Par conséquent, l'échantillon déposé avec la configuration IR-Top possède les meilleures propriétés. La partie suivante exposera les raisons possibles de ces différences.

V.3.2. Discussions et théorie

Au vu des résultats présentés dans la partie précédente, cette section détaillera les phénomènes mis en jeu lors des dépôts utilisant les quatre modes de chauffage précédents. Quatre approches différentes sont exposées ci-dessous.

Influence de la longueur d'onde du rayonnement

Le maximum du rayonnement peut être estimé grâce aux données recueillies pendant les dépôts. De ces données, nous allons pouvoir estimer la longueur d'onde maximale émise par les lampes infrarouges. Les paramètres du réacteur sont rassemblés dans le tableau V.14. Elles correspondent aux valeurs prises pendant un dépôt à 500°C. Pour maintenir cette température, le système délivre seulement 26 % de la puissance totale avec la configuration des lampes IR-Top, 22 % avec IR-Bottom et seulement 9.2 % avec IR-All. L'asservissement de la puissance des lampes est assuré par le contrôle de la température du suscepteur.

Quand le système utilise les lampes du haut (IR-Top), le rayonnement infrarouge doit passer à travers le substrat avant d'atteindre le suscepteur. La présence du substrat de verre nécessitera une puissance plus grande pour IR-Top. En effet, les possibles réflexions et absorption par le substrat augmente la puissance nécessaire pour maintenir le suscepteur à 500°C. Par contre, quand la configuration IR-Bottom est utilisée, le rayonnement est directement absorbé par le suscepteur. Dans ce cas, le système ne délivre donc que 22 % de sa puissance comparée au 26 % de IR-Top. Finalement, quand le rayonnement vient des six lampes, IR-All, la puissance est apportée par trois lampes supplémentaires ce qui réduit considérablement la puissance pour maintenir le système à 500°C.

Mode de chauffage	%P (%)	I (A)	P_{max} (W)	R_{Lampe} (Ω)	T_{fil} (K)	λ_{max} (μm)
IR-Top	26 %	16.72	3600	30.17	2456	1.180
IR-All	9.20 %	12.84	7200	18.08	1605	1.806
IR-Bottom	22 %	15.57	3600	29.40	2405	1.210

Tableau V.14 : Paramètres du réacteur pour IR-Top, IR-Bottom et IR-All pendant un dépôt à 500°C.

où : %P : Pourcentage de puissance délivrée aux lampes pendant le dépôt

I : Courant traversant les lampes

P_{max} : Puissance totale d'un jeu de trois lampes. La puissance d'une seule lampe est de 1200 W.

R_{Lampe} : Résistance électrique du filament d'une lampe infrarouge

T_{fil} : Température du filament de tungstène d'une lampe

λ_{max} : Longueur d'onde maximale émise par le filament

Le calcul de la longueur d'onde maximale émise par les lampes pour les trois modes de chauffage comporte plusieurs étapes. Tout d'abord, d'après la puissance utilisée et le courant traversant les lampes, il est possible de calculer la résistance des lampes suivant la relation découlant de $P=RI^2$:

$$R_{Lampe} = \frac{\%P \times P_{\max}}{\left(\frac{I}{3}\right)^2} \quad (V.10)$$

Le courant I est divisé par un rapport de trois car le courant donné traverse un jeu de trois lampes. A partir de la résistance de la lampe, la température du filament de tungstène est calculée grâce à la formule (V.10) démontrée dans les travaux de Smithells [36] :

$$T_{fil} = \left(\frac{R_{Lampe} \cdot s_{fil}}{a \cdot l_{fil}} \right)^{\frac{1}{b}} \quad (V.11)$$

où : s_{fil} : la section du fil de tungstène valant $s_{fil} = \pi r^2 = 1.134 \times 10^{-7} \text{ m}^2$
 r : la rayon du filament valant $1.9 \times 10^{-4} \text{ m}$
 l_{fil} : la longueur du fil de tungstène valant $l_{fil} = 4.8 \text{ m}$
 a et b sont des constantes déterminées par Smithells et valent $a = 5.92 \times 10^{-11} \text{ } \Omega \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-b}$ et $b = 1.2036$.

Le fil de tungstène à l'intérieur d'une lampe est très long car il est enroulé sur lui-même, formant une spirale d'où une longueur de fil très grande. Les constantes a et b proviennent de la formule de l'évolution de la résistivité ρ du tungstène en fonction de la température : $\rho = aT_{fil}^b$. Ainsi, la longueur d'onde maximale émise par le filament est calculée grâce à la loi de déplacement de Wien, formule (V.11) :

$$\lambda_{\max} = \frac{\sigma_w}{T} \quad (V.12)$$

où : σ_w : la constante de la loi de Wien valant $2.9 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$.

Les valeurs calculées de ces longueurs d'onde sont reportées dans le tableau V.14. Nous pouvons les comparer au cas de l'utilisation d'une puissance maximale des lampes. Dans la configuration IR-Top, nous avons $\%P = 100 \%$ et $I_{\max} = 30 \text{ A}$ donnant une température $T_{fil} = 2845 \text{ K}$ et une longueur d'onde $\lambda_{\max} = 1.019 \text{ } \mu\text{m}$. Cette valeur de longueur d'onde correspond à celle donnée par le constructeur, à savoir que le spectre des lampes infrarouges est centré sur la longueur d'onde de $1 \text{ } \mu\text{m}$ (Cf. section II.1.2.b). Le graphique de la figure V.17 représente le spectre des lampes à 100% ainsi que celui à 26 % de la puissance maximale, *i.e.* en configuration IR-Top et enfin celui à 9.2 %, *i.e.* IR-All.

Au vu de l'allure du spectre IR-Top et IR-All, l'influence du spectre de IR-Top sera plus importante, contribuant à une température plus élevée du substrat ce qui donne lieu à une vitesse de croissance plus grande.

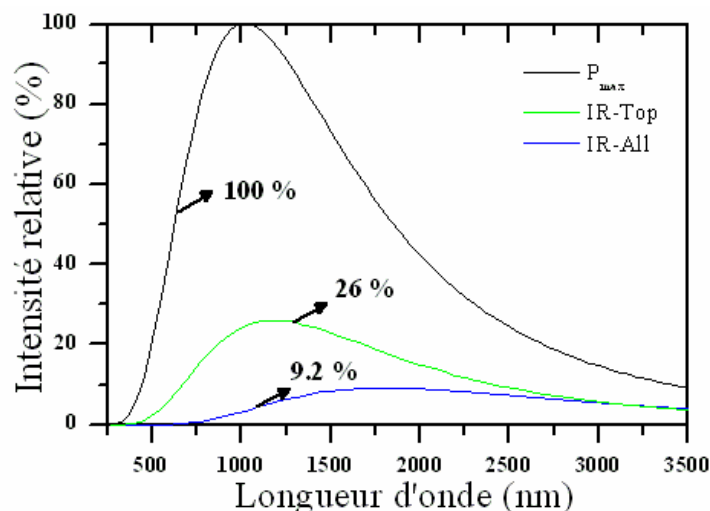


Figure V.17 : Spectres des lampes pour la configuration IR-Top et IR-All comparés au spectre à puissance maximale.

Les méthodes de dépôt avec HP et IR-Bottom sont considérées comme similaires car le chauffage se fait par « le dessous » par rapport au substrat.

La température de la surface du substrat étant un facteur dominant pour la vitesse de croissance, HP et IR-Bottom ont une valeur proche, respectivement 2.08 et 2.29 Å/s. La légère différence est due aux réflexions du spectre émis par les lampes du bas à hauteur de 75 % par le réflecteur en métal dans le domaine du visible [37]. La partie du spectre réfléchi augmentera faiblement la température du substrat par rapport à HP.

Pour le rayonnement émanant de la plaque chauffante, une estimation de sa longueur d'onde maximale est réalisée. La céramique en nitrure d'aluminium (AlN) composant la plaque chauffante a été considérée dans ce cas comme un corps noir. La plaque chauffante est portée à 500°C durant un dépôt. Elle émet donc, selon la formule de la loi de déplacement de Wien, un spectre du corps noir centré sur la longueur d'onde de 3.75 μm . Ce rayonnement est en grande partie absorbé par le substrat car une coupure opère aux environs de 3.5 μm . Cependant, l'intensité de ce rayonnement est très négligeable par rapport à celles des infrarouges. C'est pourquoi l'influence du rayonnement thermique émis par la plaque chauffante est très faible. Par conséquent, le chauffage du substrat est exclusivement dû à la transmission de chaleur par conduction.

Pour la suite de la comparaison, nous allons nous concentrer sur le mode IR-Top et le mode HP. Notre étude a pour but d'analyser l'influence des infrarouges. Nous allons donc comparer le mode le plus irradiant avec celui sans infrarouge. Une attention particulière sera portée à tous les phénomènes d'absorption pouvant influencer sur le dépôt.

Absorption du substrat

A l'aide d'un modèle simple de thermique en régime permanent développé au chapitre I, nous avons calculé pour le cas de la plaque chauffante une différence ΔT de 4°C entre le centre de la plaque où se trouve le thermocouple et la surface du substrat. Cependant, le calcul a été réalisé avec un coefficient de convection correspondant à une convection naturelle de 10 W.m⁻².K⁻¹. En réalité, sa valeur doit être supérieure en augmentant par la même occasion la différence ΔT . Le spray arrivant sur le substrat à température ambiante refroidit localement la surface de celui-ci. Ajoutée au gaz porteur également froid, ΔT peut prendre une valeur assez élevée de quelques dizaines de degrés.

En considérant les propriétés optiques du substrat, nous avons vu que 5.62 % du spectre émis par les lampes en configuration IR-Top, sont absorbés par celui-ci. Cette faible différence participe à l'augmentation de la température de surface et à la réduction de ΔT . La vitesse de croissance est en effet beaucoup plus grande avec IR-Top. Cependant, d'autres phénomènes entrent en jeu pour participer à ce doublement de la vitesse de croissance.

Absorption du spray

Nous pouvons également considérer l'absorption des infrarouges par le spray. Il est constitué de fines gouttelettes de solutions composées essentiellement de solvant, dans notre cas du méthanol. Ce composé possède un mode de vibration de la liaison O-H situé autour de la fréquence de 3700 cm⁻¹, *i.e.* 2.7 μ m [38]. Cette absorption engendre une élévation de la température des gouttes et accélère l'évaporation. Les deux schémas de la figure V.18 illustrent ce phénomène. D'un côté avec IR-Top, l'évaporation de la goutte se fait en amont du substrat grâce à l'absorption des infrarouges et de l'autre avec HP, l'évaporation se produit seulement dans la zone chaude de la plaque chauffante à l'approche de la surface du substrat. Pour la configuration IR-Top, l'évaporation plus rapide permet d'avoir plus de précurseurs en phase gazeuse et donc de favoriser la quantité de précurseurs pouvant réagir. Ceci s'observe par une vitesse de croissance accrue par rapport à HP.

Absorption du TCO

Les propriétés des TCO, décrites au chapitre I, nous ont appris qu'il existait un pic d'absorption des charges libres autour de la fréquence de plasma ω_p . Ce pic d'absorption dépend essentiellement de la concentration des porteurs libres et de leur mobilité [39]. Cette absorption peut provoquer une légère augmentation de la température de la couche de TCO et donc de la surface de réaction. La conséquence est une diminution de ΔT .

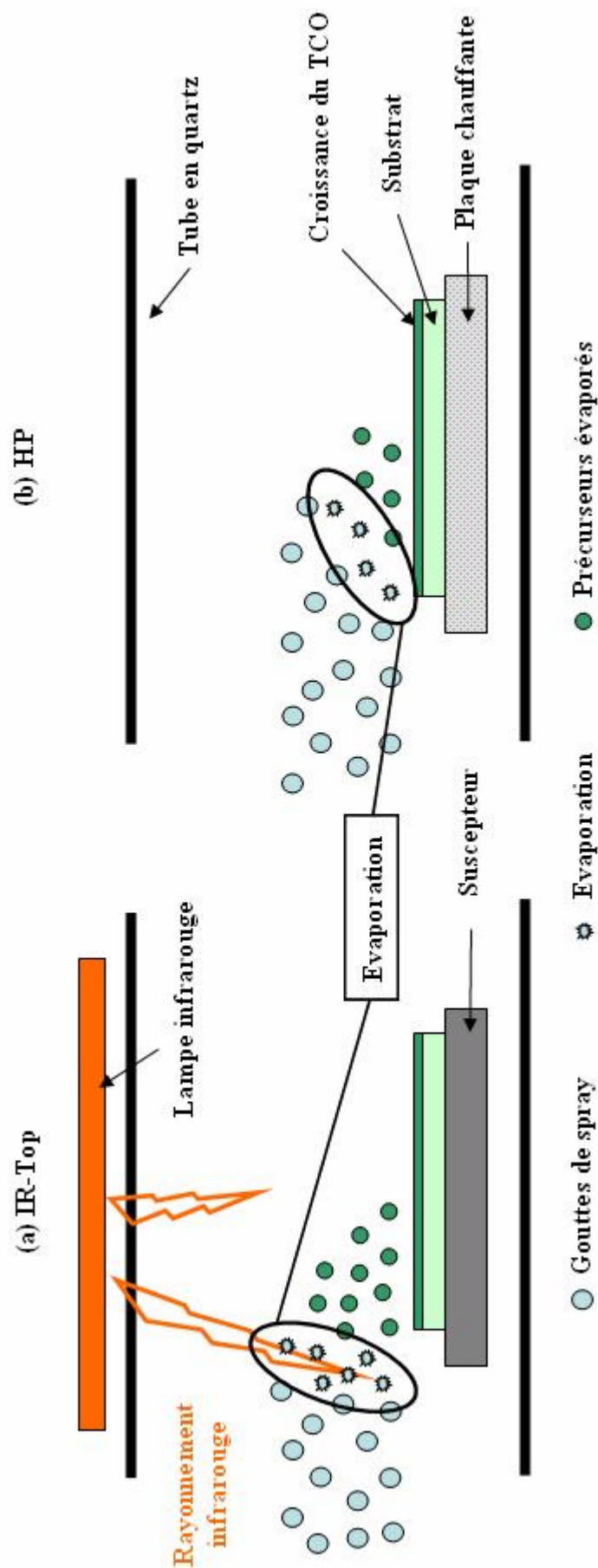


Figure V.18 : Zone d'évaporation (a) pour IR-Top et (b) HP.

Conclusion

Nous venons de voir que l'utilisation des infrarouges pour la réalisation des dépôts de TCO influence celui-ci. Plusieurs phénomènes tels que l'absorption du spray, l'absorption de la couche de TCO et les spectres des lampes, ont été exposés pour expliquer la différence entre les résultats de l'utilisation d'un mode de chauffage infrarouge et celui sans infrarouge (la plaque chauffante).

V.3.3. Evolution du temps de dépôt

Pour tenter d'approfondir cette étude, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la durée d'un dépôt. Depuis le début, nous avons posé le temps de dépôt à 20 min. Cette durée n'a jamais été optimisée pour notre étude et son influence peut avoir des conséquences sur les propriétés des couches minces de TCO. L'objectif de cette partie est donc de faire varier le temps de dépôt avec deux modes de chauffage différents : IR-Top et HP. L'étude a été menée avec **une durée de dépôt de 40 min.**

IR-Top

Pour un dépôt de 40 min, les propriétés de l'échantillon déposé avec les infrarouges sont de moins bonne qualité. Les propriétés électriques autant qu'optiques en sont affectées. La résistivité est augmentée d'un facteur supérieur à 2 et la transmission optique est en deçà de 70 % ce qui est du à la coloration marron de l'échantillon. Cette coloration peut être attribuée à une déficience d'oxygène de la couche. Dans des conditions de croissance rapide et riches en zinc, la réaction favorise l'introduction de défauts tels que Zn_i et engendre une déficience en oxygène [40].

Pour démontrer cette hypothèse, nous avons réalisé un recuit sous air de notre couche mince de coloration marron. L'accomplissement d'un recuit de 5 minutes à 500°C sous air permet l'incorporation d'oxygène dans la couche. Le résultat de ce recuit est visible sur la photographie de la figure V.19. Le recuit sous air redonne une haute transparence à l'échantillon, c'est-à-dire qu'il y a eu une incorporation d'oxygène dans la couche. Cependant, la résistivité de la couche n'a pas été améliorée. Le recuit sous air oxyde le film mince et accroît la résistivité.

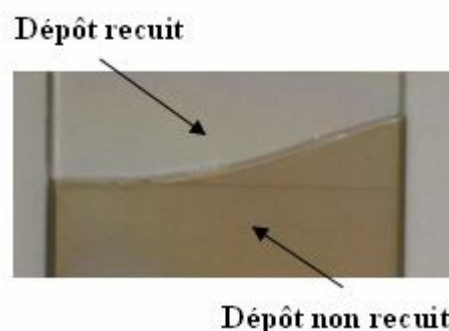


Figure V.19 : Echantillon présentant une coloration marron (partie du bas), même échantillon recuit sous air à 500°C (partie du haut).

HP

Les dépôts réalisés avec HP ont un tout autre comportement. D'une part les propriétés électriques sont améliorées en augmentant la durée de dépôt. Les différentes caractéristiques électriques sont reportées dans le tableau V.15. La résistivité diminue avec le temps de dépôt jusqu'à $1.02 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ pour 40 minutes. Comme l'épaisseur augmente avec le temps de dépôt, nous mesurons une R_s de seulement $18.6 \Omega/\square$. La concentration et la mobilité sont aussi améliorées avec l'allongement de la durée de dépôt. D'autre part, la transmission des couches déposées avec HP décroît avec le temps de dépôt. Les échantillons ont une surface qui devient de plus en plus brumeuse. Ce phénomène est expliqué par la diffusion de la lumière par une surface très accidentée. Les spectres de transmission présentés sur le graphique de la figure V.20 montrent bien la perte de transparence avec l'augmentation du temps de dépôt. Nous confirmons la cause de cette perte par les mesures de rugosité. Cette dernière passe de 8 nm pour 20 minutes à 20 nm pour 40 minutes. De plus, l'image MEB de la figure V.21 montre une morphologie très accidentée de la surface de l'échantillon déposé pendant 40 minutes. La photographie de cet échantillon insérée dans l'image de la figure V.21 illustre l'aspect brumeux de la couche.

Temps (min)	Epaisseur (nm)	Vitesse de dépôt ($\text{\AA}/\text{s}$)	R_s ($\Omega/\square$)	Transmission moyenne (%)
20	250	2.08	136	90.2
30	475	2.64	42.4	67.8
40	550	2.29	18.6	54.1

Temps (min)	Concentration (cm^{-3})	Mobilité (cm^2/Vs)	Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Rugosité Ra (nm)
20	1.14×10^{20}	16	3.4×10^{-3}	8
30	1.20×10^{20}	25.8	2.02×10^{-3}	11
40	2.08×10^{20}	29.4	1.02×10^{-3}	20

Tableau V.15 : Caractéristiques de dépôts avec HP en fonction du temps de dépôt.

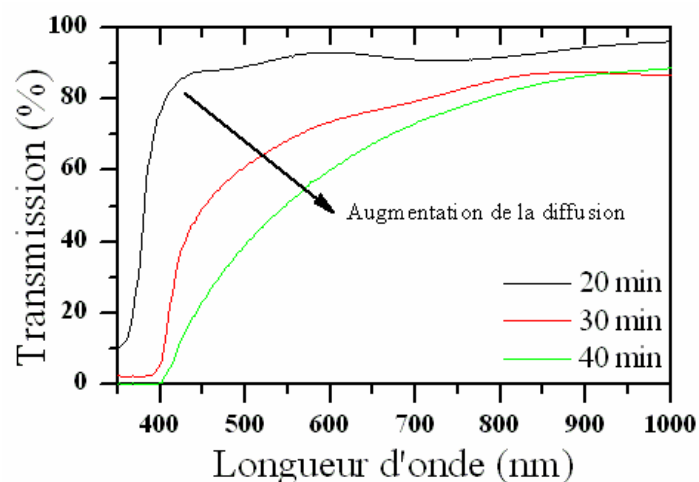


Figure V.20 : Spectres de transmission des échantillons HP en fonction du temps de dépôt.

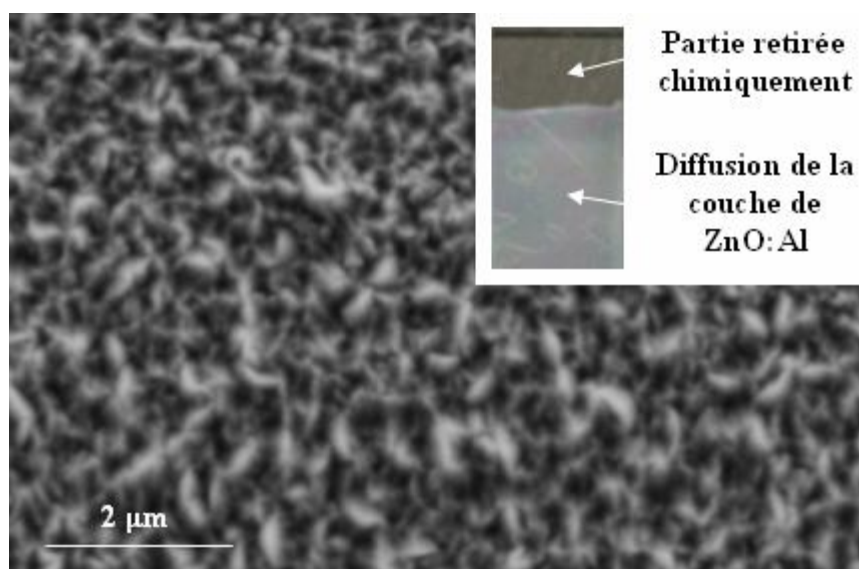


Figure V.21 : Image MEB de la surface de l'échantillon déposé avec HP pendant 40 min.

V.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous venons de décrire les résultats concernant les dépôts d'oxyde de zinc. Différentes études ont permis de **déterminer les paramètres optimaux pour notre réacteur de spray-CVD**. Nous avons ainsi identifié la température de dépôt à 500°C, le meilleur taux de dopage d'aluminium en solution à 2.75 %, la meilleure géométrie d'introduction du spray dans le réacteur et la fréquence d'ouverture de la tête d'injection à 7.5 Hz. Dans ces conditions, le dépôt d'oxyde de zinc dopé aluminium possède une résistivité de $3.85 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ et une T_{moy} de 83 %.

Le but principal de cette étude a été de **comprendre l'influence des infrarouges** sur les propriétés de dépôts. Au vu des résultats, les infrarouges chauffent plus la surface du substrat ce qui mène à une vitesse de croissance plus grande. La différence de température entre le centre du suscepteur où se trouve le thermocouple et la surface du substrat en est donc réduite. Cependant, pour de long dépôt supérieur à 30 min, l'oxyde de zinc déposé est déficient en oxygène ce qui réduit les propriétés de la couche. Les infrarouges permettent **un dépôt relativement court et de bonne qualité** mais ne permet pas de déposer des films très épais avec de meilleures propriétés.

La comparaison des dépôts IR-Top aux HP a mis en évidence des différences notables telles que la rugosité : **lisse avec IR-Top et rugueux pour HP**.

Références du chapitre V

- [1] S.A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, *Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution*, Journal of Applied Physics, 1998, 83(4), p. 2104-2111.
- [2] P. Singh, A. Kumar, Deepak, and D. Kaur, *Growth and characterization of ZnO nanocrystalline thin films and nanopowder via low-cost ultrasonic spray pyrolysis*, Journal of Crystal Growth, 2007, 306(2), p. 303-310.
- [3] C. Messaoudi, D. Sayah, and M. Abd-Lefdil, *Transparent conducting undoped and indium-doped zinc oxide films prepared by spray pyrolysis*, Physica Status Solidi (A) Applied Research, 1995, 151(1), p. 93-97.
- [4] A. Maldonado, M. de la Luz Olvera, S. Tirado Guerra, and R. Asomoza, *Indium-doped zinc oxide thin films deposited by chemical spray starting from zinc acetylacetonate: effect of the alcohol and substrate temperature*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2004, 82, p. 75–84.
- [5] M. Krunk and E. Melikov, *Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method*, Thin Solid Films, 1995, 270(1-2), p. 33-36.
- [6] F. Paraguay D., J. Morales, W. Estrada L., E. Andrade, and M. Miki-Yoshida, *Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants in the microstructure of zinc oxide thin films obtained by spray pyrolysis*, Thin Solid Films, 2000, 366(1-2), p. 16-27.
- [7] B.J. Lokhande and M.D. Uplane, *Structural, optical and electrical studies on spray deposited highly oriented ZnO films*, Applied Surface Science, 2000, 167(3), p. 243-246.
- [8] J. Ye, S. Gu, S. Zhu, S. Liu, W. Liu, X. Zhou, L. Hu, R. Zhang, Y. Shi, and Y. Zheng, *Comparative study of diethylzinc and dimethylzinc for the growth of ZnO*, Journal of Crystal Growth, 2005, 274(3-4), p. 489-494.
- [9] M.E. Fragala and G. Malandrino, *Characterization of ZnO and ZnO:Al films deposited by MOCVD on oriented and amorphous substrates*, Microelectronics Journal, 2009, 40(2), p. 381-384.
- [10] H. Sato, T. Minami, T. Miyata, S. Takata, and M. Ishii, *Transparent conducting ZnO thin films prepared on low temperature substrates by chemical vapour deposition using Zn(C₅H₇O₂)₂*, Thin Solid Films, 1994, 246(1-2), p. 65-70.
- [11] K. Haga, F. Katahira, and H. Watanabe, *Preparation of ZnO films by atmospheric pressure chemical-vapor deposition using zinc acetylacetonate and ozone.*, Thin Solid Films, 1999, 343-344, p. 145-147.
- [12] J. Nishino and Y. Nosaka, *Low temperature preparation of ZnO by a nearby vaporizing chemical vapor deposition method*, Journal of Crystal Growth, 2004, 268, p. 174–177.

- [13] E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimura, H. Imai, *Growth of layered basic zinc acetate in methanolic solutions and its pyrolytic transformation into porous zinc oxide films*, Journal of Colloid and Interface Science 272, 2004, p. 391–398
- [14] F. Paraguay D., W. Estrada L., D.R. Acosta N., E. Andrade, M. Miki-Yoshida, *Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis*, Thin Solid Films, 1999, 350, p. 192–202.
- [15] M.R. Waugh, G. Hyett, and I.P. Parkin, *Zinc oxide thin films grown by aerosol assisted CVD*, Chemical Vapor Deposition, 2008, 14(11-12), p. 369-372.
- [16] J.-H. Lee and B.-O. Park, *Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: Effects of Al doping and an annealing treatment*, Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology, 2004, 106(3), p. 242-245.
- [17] N. Kavasoglu and A. Sertap Kavasoglu, *Metal-semiconductor transition in undoped ZnO films deposited by spray pyrolysis*, Physica B: Condensed Matter, 2008, 403 (17), p. 2807-2810.
- [18] T. Prasada Rao and M.C. Santhoshkumar, *Highly oriented (1 0 0) ZnO thin films by spray pyrolysis*, Applied Surface Science, 2009, 255(16), p. 7212-7215.
- [19] S. Jain, T.T. Kodas, and M. Hampden-Smith, *Synthesis of ZnO Thin Films by Metal-Organic CVD of $Zn(CH_3COO)_2$* , Chemical Vapor Deposition, 1998, 4(2), p. 51-59.
- [20] A. Chakraborty, T. Mondal, S.K. Bera, S.K. Sen, R. Ghosh, and G.K. Paul, *Effects of aluminum and indium incorporation on the structural and optical properties of ZnO thin films synthesized by spray pyrolysis technique*, Materials Chemistry and Physics, 2008, 112(1), p. 162-166.
- [21] J.L. Zhao, X.M. Li, J.M. Bian, W.D. Yu, C.Y. Zhang, *Comparison of structural and photoluminescence properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition and ultrasonic spray pyrolysis*, Thin Solid Films, 2006, 515, p. 1763–1766.
- [22] R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen, and J.R. Ramos-Barrado, *Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon*, Journal of Crystal Growth, 2003, 247(3-4), p. 497-504.
- [23] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç, *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, Journal of Applied Physics, 2005, 98, p. 041301.
- [24] A.E. Jiménez-González, J.A. Soto Urueta, and R. Suárez-Parra, *Optical and electrical characteristics of aluminum-doped ZnO thin films prepared by solgel technique*, Journal of Crystal Growth, 1998, 192(3-4), p. 430-438.

- [25] V. Musat, B. Teixeira, E. Fortunato, R.C.C. Monteiro, and P. Vilarinho, *Al-doped ZnO thin films by sol-gel method*, Surface and Coatings Technology Proceedings of Symposium G on Protective Coatings and Thin Films-03, of the E-MRS 2003 Spring Conference, 2004, 180-181, p. 659-662.
- [26] M. De La L Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza, R. Castanedo-Perez, G. Torres-Delgado, and J. Canfetas-Ortega, *Conductive and transparent ZnO:Al thin films obtained by chemical spray*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2000, 11(5), p. 383-387.
- [27] H. Mondragon-Suarez, A. Maldonado, M.D.L.L. Olvera, A. Reyes, R. Castanedo-Perez, G. Torres-Delgado, and R. Asomoza, *ZnO:Al thin films obtained by chemical spray: Effect of the Al concentration*, Applied Surface Science, 2002, 193(1-4), p. 52-59.
- [28] J.-H. Lee and B.-O. Park, *Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: effects of Al doping and an annealing treatment*, Materials Science and Engineering B, 2004, 106(3), p. 242-245.
- [29] H. Gómez-Pozos, A. Maldonado, M. de la L. Olvera, *Effect of the [Al/Zn] ratio in the starting solution and deposition temperature on the physical properties of sprayed ZnO:Al thin films*, Materials Letters, 2007, 61, p. 1460–1464.
- [30] S. Major, A. Banerjee, and K.L. Chopra, *Annealing studies of undoped and indium-doped films of zinc oxide*, Thin Solid Films, 1984, 122(1), p. 31-43.
- [31] E. Bacaksiz, S. Yilmaz, M. Parlak, A. Varilci, and M. Altunbas, *Effects of annealing temperature on the structural and optical properties of ZnO hexagonal pyramids*, Journal of Alloys and Compounds, 2009, 478(1-2), p. 367-370.
- [32] M. Bouderbala, S. Hamzaoui, M. Adnane, T. Sahraoui, and M. Zerdali, *Annealing effect on properties of transparent and conducting ZnO thin films*, Thin Solid Films, 2009, 517(5), p. 1572-1576.
- [33] R. Ghosh, B. Mallik, S. Fujihara and D. Basak, *Photoluminescence and photoconductance in annealed ZnO thin films*, Chem. Phys. Lett., 2005, vol. 403, pp. 415-419.
- [34] G.-Y. Huang, C.-Y. Wang, and J.-T. Wang, *First-principles study of diffusion of zinc vacancies and interstitials in ZnO*, Solid State Communications, 2009, 149(5-6), p. 199-204.
- [35] S.-S. Lin, J.-L. Huang, and P. Sajgalik, *The properties of heavily Al-doped ZnO films before and after annealing in the different atmosphere*, Surface and Coatings Technology, 2004, 185(2-3), p. 254-263.
- [36] Smithells, C.J., 1953, Tungsten: Its Metallurgy, Properties and Applications, Chemical Publishing Compagny, New York. (<http://www.tungsten.com/mtstung.html>)
- [37] Palik, E.D. (1998), Handbook of Optical Constants of Solids, Academic Press, New York
- [38] E.K. Plyler, *Infrared Spectra of Methanol, Ethanol, and Propanol*, Journal of Research of the National Bureau of Standards, Vol. 48, No. 4, April 1952

[39] T.J. Coutts, D.L. Young, and X. Li, *Characterization of transparent conducting oxides*, MRS Bulletin, 2000, 25(8), p. 58-65.

[40] H. Zeng, W. Cai, J. Hu, G. Duan, P. Liu, and Y. Li, *Violet photoluminescence from shell layer of Zn/ZnO core-shell nanoparticles induced by laser ablation*, Applied Physics Letters, 2006, 88(17).

Conclusion générale et perspectives

L'**objectif fondamental** de nos travaux est de **déposer des couches minces de TCO à partir d'une technique de Spray CVD assisté infrarouge**. Afin d'atteindre notre but, notre démarche comporte deux points principaux. Le premier consiste à réaliser un réacteur expérimental de spray CVD assisté infrarouges et ensuite de déposer des TCO, ici de l'oxyde d'étain, avec ce dispositif. Les résultats présentés au chapitre IV, ont permis de valider cette méthode de dépôt et d'obtenir des propriétés de films minces correctes. En ce qui concerne le second point, il comprend l'utilisation d'un réacteur R&D qui de part la qualité de cet appareil, nous a permis une étude approfondie de l'influence des infrarouges sur les dépôts d'oxyde de zinc. Pour conclure ces travaux, deux aspects distincts se dégagent. Le premier est d'ordre pratique : **la géométrie du réacteur**, le deuxième est spécifique à notre technique : **l'influence des infrarouges** sur le dépôt de TCO.

Optimisation de la géométrie

Au cours de ces travaux, deux types de configurations du réacteur, soit les géométries du tube en quartz, ont été étudiés, l'une du réacteur expérimental et l'autre du réacteur R&D. Les deux montrent des avantages et des inconvénients. L'atout de la première est une sortie des gaz loin de la zone chaude et d'un diamètre plus grand. Cela permet d'éviter les problèmes liés à l'évacuation du spray excédentaire. Une des perspectives d'amélioration du réacteur R&D est de mettre la sortie des gaz dans la continuité de l'introduction du spray et du substrat comme dans le bâti expérimental et non pas de décaler la sortie en haut ou sur les cotés. La deuxième géométrie a l'avantage d'amener et de confiner le spray sur le substrat. L'étude de différentes géométries du tube d'introduction du spray a permis de sélectionner celui donnant les meilleurs résultats. Cette géométrie D est de forme cylindrique. L'épaisseur des dépôts en est donc affectée et l'homogénéité n'est pas optimisée. Une sortie de ce tube sur toute la largeur du substrat devrait éviter ce désagrément. Le schéma de la figure 1 montre l'évolution de la géométrie du tube d'introduction du spray afin d'améliorer le réacteur. Une étude sur l'homogénéité de l'épaisseur en étudiant le débit de gaz porteur, l'inclinaison du substrat, etc., devra confirmer le bien fondé de ces modifications avant d'envisager de les valider définitivement.

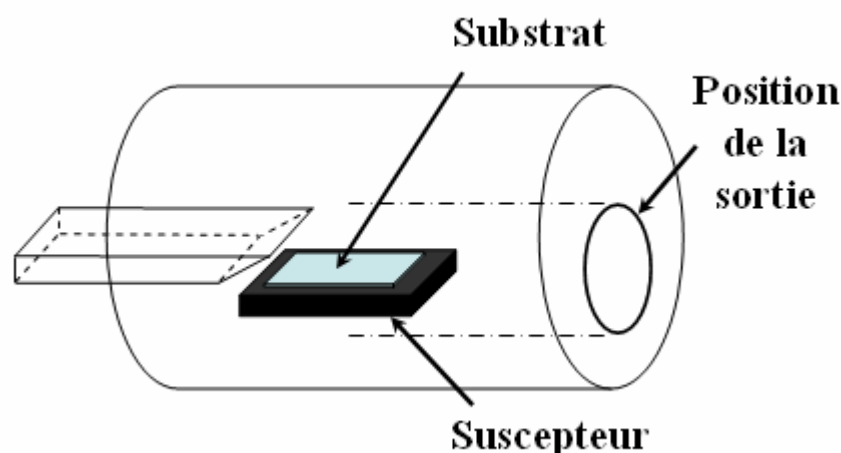


Figure 1 : Nouvelle optimisation de la géométrie D pour un dépôt plus uniforme et nouvelle position de la sortie des gaz.

La géométrie de la figure 1 influencerait aussi **l'homogénéité de l'épaisseur** de la couche. Préalablement, nous avons déterminé les différents paramètres agissant sur l'homogénéité. Evidemment, l'homogénéité de température du substrat est un paramètre clé qui, grâce à la grande inertie thermique du suscepteur, doit être très grande. Le débit de gaz porteur et l'inclinaison du substrat sont aussi des paramètres influents. Les études de ces paramètres devront être approfondies afin d'atteindre une homogénéité optimisée pour prévoir une extension industrielle du procédé.

Influence des infrarouges

La méthode de dépôt de Spray CVD a permis de déposer des couches minces de TCO de bonne qualité telles que l'oxyde d'étain et l'oxyde de zinc. Comparées à une technique de spray classique, les propriétés de nos couches sont très compétitives. Nous attribuons cette amélioration à **l'effet bénéfique de l'utilisation des infrarouges** qui favorise une bonne évaporation du spray.

En ce qui concerne le dépôt de ZnO dopé Aluminium, les résultats conjoints de l'impossibilité à améliorer les dépôts par un recuit sous vide et la présence de déficience d'oxygène dans les couches pour de longs dépôts prouvent que les conditions de dépôts sous infrarouge favorisent le manque d'oxygène. De plus, les résultats obtenus avec l'utilisation de la plaque chauffante s'avèrent différents.

Le fait de rajouter le dopant à la solution améliore les propriétés des dépôts. En comparant avec la littérature, notre système semble plus efficace pour l'incorporation du fluor dans l'oxyde d'étain alors qu'elle est la même pour l'aluminium dans l'oxyde de zinc. Cependant, pour confirmer cette hypothèse il faudra envisager des mesures plus précises du taux de dopant dans les couches telles que la spectroscopie SIMS.

Les hypothèses posées ci-dessous constituent les bases d'un modèle qu'il sera intéressant de prouver ou d'invalider par l'expérience :

Les résultats de l'oxyde d'étain semblent donc montrer une meilleure incorporation du fluor dans nos couches par rapport à la moyenne. Nous postulons que les infrarouges provoquant un manque d'oxygène, au regard des résultats sur l'oxyde de zinc, favorise donc le dopage au fluor. En effet, ce type de dopage est un dopage de substitution de l'anion, i.e. de l'oxygène. Ce dopage par substitution de l'oxygène dans l'oxyde de zinc permet de penser à une amélioration des performances par rapport au dopage à l'aluminium grâce à l'influence des infrarouges. Par exemple, des dépôts de ZnO dopé au fluor seraient un test possible pour affirmer le bien fondé des infrarouges. De plus, des études plus approfondies pourraient aussi être envisagées pour comprendre les raisons de ce phénomène telles que des spectres de photoluminescences pouvant aider à connaître les défauts présents dans les couches.

Un autre point fort de l'utilisation des infrarouges est la formation de couches non rugueuses d'oxyde de zinc réalisé avec la configuration IR-Top, qui est un élément essentiel pour avoir de bons rendements pour des cellules solaires organiques. Les dépôts réalisés avec la plaque chauffante d'une durée supérieure à 30 min présentent quant à eux une surface utile pour des cellules à bases de silicium i.e. une surface rugueuse et diffusant la lumière. Dans ce type de cellule, une surface diffusant la lumière est recherchée afin d'augmenter la quantité de lumière dans la couche active.

L'étude des dépôts de TCO par Spray-CVD assisté infrarouge a permis de poser les bases de la compréhension de cette technique. Au vu des résultats présentés dans ce manuscrit, **nous avons validé notre technique de dépôt**. Après optimisation des paramètres de dépôt suivant les propriétés des couches minces, nous avons déposé des TCO utilisables à des fins solaires, *i.e.* pour des cellules solaires organiques.

La faisabilité de la technique de dépôt des TCO jusqu'à l'application en électrodes transparentes de cellules solaires organiques a été démontrée. La prochaine étape sera d'étudier en profondeur les différents aspects de cette technique pour comprendre plus en détail ses mécanismes.

Glossaire

A	Constante
APCVD	Atmospheric pressure CVD
α	Coefficient d'absorption d'un matériau (cm^{-1}) avec α_{moy} sa valeur moyennée sur le domaine du visible (400 nm – 800 nm).
B	Champ magnétique (Tesla).
β	Largeur à mi hauteur (Full Width at Half Maximum, (FWHM)
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
CVD	Chemical Vapor Deposition
CdO	Oxyde de cadmium
D	Diamètre moyen des grains déduit de la formule de Scherrer.
D_{trans}	Diamètre du transducteur ultrasonique
Dm	Débit massique du spray
e	Epaisseur d'un film mince
e^-	Symbole de l'électron
E_A	Energie d'activation (J/mol)
E_g	Energie de la bande interdite ou gap exprimé en eV.
E_{amb}	Energie de la température ambiante
f_o	Fréquence d'ouverture de la tête d'injection (Hz).
γ_{lv}	Tension de surface de l'interface liquide – vapeur
γ_{sv}	Tension de surface de l'interface solide – vapeur
γ_{sl}	Tension de surface de l'interface solide – liquide
γ_s	Tension de surface d'un solide
γ_s^d	Partie dispersive de la tension de surface d'un solide
γ_s^p	Partie polaire de la tension de surface d'un solide
γ_l	Tension de surface d'un liquide
γ_l^d	Partie dispersive de la tension de surface d'un liquide
γ_l^p	Partie polaire de la tension de surface d'un liquide
h	Constante de Planck = $6.626068 \times 10^{-34} \text{ m}^2.\text{kg}.\text{s}^{-1}$
$\hbar$	Constante réduite de Planck = $\frac{h}{2.\pi} = 1.054571628 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

IRASCVD	InfraRed Assisted Spray Chemical Vapor Deposition
I	Courant électrique en ampère.
ITO	Oxyde d'indium dopé étain
k	Coefficient d'extinction (cm^{-1})
k_b	Constante de Boltzmann = $1.380658 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
l_0	Longueur du dernier maximum du champ acoustique
l	Libre parcours moyen des charges libres
λ	Longueur d'onde
L	Distance parcourue par une mesure profilométrique.
LED	Diode électroluminescente
LPCVD	Low Pressure CVD
n	Indice de réfraction
ν	Viscosité cinématique (m^2/s)
n_V	Concentration volumique des porteurs de charges (cm^{-3})
n_S	Concentration surfacique des porteurs de charges (cm^{-2})
MOS	Structure Métal – Oxyde – Semi-conducteur
μ	Mobilité des porteurs ($\text{cm}^2/(\text{V.s})$)
OLED	LED organique
P_{liq}	Pression de la ligne de liquide de la tête d'injection (bars).
P_{gaz}	Pression de la ligne de gaz de la tête d'injection (bars).
q	Charge électrique élémentaire de l'électron
Q_{trans}	Débit du transducteur ultrasonique
Q_{atm}	Débit mesuré du gaz porteur au débitmètre.
$Q_{\text{réacteur}}$	Débit de gaz porteur réel dans le réacteur.
RTCVD	Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition
RTP	Rapid Thermal Process
R_S	Résistance surfacique ($\Omega/\square$)
R	Coefficient de réflexion défini comme le rapport de l'intensité réfléchie sur celle incidente (%).
Re	Nombre de Reynolds
R_{Recuit}	Pourcentage du rapport des résistances surfaciques après recuit et avant recuit (%).
R_a	Rugosité arithmétique
R	Constante des gaz parfaits = $8.31451 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

ρ	Résistivité électrique en $\Omega.cm$.
ρ	Masse volumique
σ	Conductivité électrique $S.cm^{-1}$ ou $\Omega^{-1}.cm^{-1}$.
TCO	Oxyde transparent et conducteur
T	Coefficient de transmission défini comme le rapport de l'intensité transmise sur celle incidente (%).
T_{moy}	Transmission moyenne dans le domaine du visible (400 nm – 800 nm)
T	Température pouvant être exprimée en $^{\circ}C$ ou K.
t_{liq}	Temps d'ouverture du liquide de la tête d'injection (ms).
t_{gaz}	Temps d'ouverture du mélange de la tête d'injection (ms).
t_{off}	Temps de décalage de la tête d'injection (8 ms).
θ	Mesure d'angle en degré.
V	Volume
V	Vitesse de croissance ($\text{\AA}/s$) ou une vitesse classique (m/s)
USCVD	Ultrasonic Spray Chemical Vapor Deposition
U	Tension électrique
U_H	Tension de Hall
ω	Pulsation en $rad.s^{-1}$
ω_p	Pulsation de plasma en $rad.s^{-1}$
X_p	Polarité (%)
y	Valeur géométrique du dispositif d'effet Hall (m).

Listes des travaux

Publications

- “A comparison of different spray CVD methods for the production of undoped-ZnO thin films.” Jérôme Garnier, Anne Bouteville, Jeff Hamilton, Martyn E. Pemble, Ian M. Povey, *Thin Solid Films* 518 (2009), p. 1129–1135
- "Validation of a Rapid Thermal Processing model in steady-state", Logerais, P.O., Chapron, D., Garnier, J., Bouteville, A., *Microelectronic Engineering* 85 (2008), p. 2282-2289.

Présentations

Présentation Orale

- “Influence of the Heating Mode and the Spray Introduction on Chemically Vapour Deposited Aluminium Doped Zinc Oxide Thin Films.” Jérôme Garnier, Rajappan Achary Sreekumar et Anne Bouteville

Présentation orale à **EuroCVD-17** (www.eurocvd17.org)
Proceeding publié dans ECS Transactions.
Du 4 au 9 Octobre 2009, Vienne, AUTRICHE.

Présentations Posters

- “A comparison of different spray CVD methods for the production of undoped-ZnO thin films.” Jérôme Garnier, Anne Bouteville, Jeff Hamilton, Martyn E. Pemble, Ian M. Povey

2nd International Symposium on Transparent Conductive Oxides (**IS-TCO**)
Du 22 au 26 octobre 2008, Hersonissos, Crête, GRECE.

- “IR-Assisted-Spray-CVD for SnO₂ thin films deposition” Jérôme Garnier, David Chapron, Anne Bouteville

The 7th International Symposium on Advanced Organic Photonics (**ISAOP-7**)
Du 14 au 15 Juin 2007, Angers, FRANCE.

Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques

RESUME : Les oxydes métalliques sont des matériaux pouvant présenter la double propriété d'avoir une haute conductivité électrique et une bonne transparence dans le domaine du visible. Ils sont appelés « oxydes transparents et conducteurs », TCO. Le plus utilisé de ces matériaux est l'oxyde d'indium dopé étain (ITO). L'indium est un élément rare et cher qui avec la demande croissante de l'industrie des écrans plats en ITO, a vu son prix s'envoler. De nombreuses recherches sont basées sur le besoin de trouver un challenger. Des candidats tels que l'oxyde de zinc ou l'oxyde d'étain s'avèrent prometteurs. Pour déposer ces matériaux en couches minces, différentes techniques peuvent être utilisées. Nous avons choisi une technique appelée Spray-CVD car elle présente l'avantage d'avoir des dépôts de qualités avec la réaction de CVD et la facilité de manipulation des précurseurs avec le spray. Pour résumer, c'est une technique simple et économique. La particularité de cette étude est l'utilisation de lampes infrarouges comme chauffage de notre système. L'association de la technique de Spray-CVD et des lampes infrarouges est unique à notre connaissance. Nous avons appelé l'ensemble : IRASCVD (InfraRed Assisted Spray Chemical Vapor Deposition). Afin de déposer des couches compétitives de TCO avec notre technique, deux stratégies ont été déployées. La première consiste à la réalisation d'un réacteur expérimental de Spray-CVD au sein de notre laboratoire. Des films minces d'oxyde d'étain non dopé et dopé au fluor ont été étudiés ainsi que l'optimisation des paramètres de dépôts. Ces couches ont enfin été utilisées en tant qu'électrodes transparentes pour cellules solaires organiques. L'ensemble de cette étude a permis de valider les dépôts de TCO par IRASCVD. La deuxième partie de l'étude consiste à l'utilisation d'un réacteur R&D basé sur le même principe de Spray-CVD. Ce réacteur a permis le dépôt de films minces d'oxyde de zinc non dopé et dopé aluminium. Une attention particulière a été portée à l'influence des infrarouges sur les propriétés des TCO. Ces dépôts ont été comparés avec ceux réalisés avec un chauffage classique. Cette étude souligne l'impact des infrarouges sur les films minces de TCO.

Mots-clés : oxydes transparents et conducteurs, Spray CVD, chauffage infrarouge, oxyde d'étain, oxyde de zinc, cellules solaires organiques

Deposition of transparent conductive oxides thin films by infrared-assisted spray CVD for photovoltaic purposes

ABSTRACT: Materials like metallic oxides are both properties of electrical conductivity and good transparency in the visible range. They are called "Transparent Conductive Oxides", TCO. Nowadays, the most used of this material is the indium oxide doped with tin (ITO). Indium is scarce and expensive since the huge flat screen industries demand on ITO, his price is thus increasing a lot. Research is looking for a challenger like tin oxide or zinc oxide which are promising materials. Different techniques can be used to deposit such materials in thin films. We chose the method called Spray-CVD because association of good quality deposition from CVD reaction and facility to handle precursors by spray is advantageous. Thus, this technique is simple and economic. The special feature of this deposition method is used infrared lamps as heating mode. Association of Spray-CVD technique and infrared heating is unique as far as we know. We called this entire system: IRASCVD (InfraRed Assisted Spray Chemical Vapour Deposition). Two strategies are developed to deposit competitive TCO thin films with our technique. The first one consists in building an experimental reactor of Spray-CVD in our laboratory. Fluorine doped and undoped tin oxide thin films have been studied and parameters of IRASCVD reactor have been optimized. These films have been used as transparent electrodes for organic solar cells. This allows us to validate the technique of TCO deposition. The second strategy consists in using a R&D reactor based on the same principle. We deposited aluminium doped and undoped zinc oxide in this reactor. We focused our work on infrared influence on thin films properties. A comparison with films deposited with classical heating such as hot plate has been done. This study highlights infrared impact on TCO thin films.

Keywords: Transparent conductive oxides, Spray CVD, infrared heating, tin oxide, zinc oxide, organic solar cells