

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DE GENIE ELECTRIQUE ET D'INFORMATIQUE
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Electronique

Option : Micro-électronique

Présenté par :

MEDJNOUN kahina

Thème :

*Etude des propriétés de surface des TCO
par microscopie à champ proche*

Devant le jury d'examen composé de :

Mr	Mohammed	MEGHERBI	Maître de Conférences, UMMTO	Président
Mr	Med Said	BELKAID	Professeur, UMMTO	Rapporteur
Mr	Rezki	ZIANI	Maître de Conférences, UMMTO	Examineur
Mr	Mourad	LAGHROUCHE	Maître de Conférences, UMMTO	Examineur

Soutenu le : / / 2009

REMERCIEMENTS

Je remercie Dieu de m'avoir donné la santé, le courage et la volonté de faire ce présent travail.

Durant les années de préparation de ce mémoire, j'ai eu le plaisir de rencontrer et de côtoyer de nombreuses personnes que je tiens à remercier ici, car leur aide m'a été précieuse :

Un grand merci à Monsieur le Professeur Med Said Belkaid mon promoteur, pour toutes ses orientations et ses précieux conseils, qui m'ont permis d'accomplir ce travail, à qui j'exprime ma profonde gratitude et reconnaissance.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur Mouhamed Megherbi, Maître de Conférences à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou (UMMTO) d'avoir accepté la présidence de ce jury.

Je remercie également Monsieur Rezki Ziani et Monsieur Mourad Laghrouche, Maîtres de Conférences à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou (UMMTO), d'avoir bien voulu évaluer mon travail.

A tous les membres du *Laboratoire des Technologies Avancées du Génie Electrique (LATAGE)* , j'exprime ma reconnaissance pour leur amitié , et leur aide qu'il m'ont apportée.

A toutes celles et ceux qui, d'une façon ou d'une autre, ont participé à l'élaboration de ce travail, qu'ils trouvent ici mes remerciements les plus vifs.

Je dédie ce modeste travail à :

Ma mère et mon père

Mes grandes mères que Dieu me les garde

Mes frères et sœurs et belles sœurs

Tous mes proches de près ou de loin

Tous mes amis (es).

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre1 : Les oxydes semi-conducteurs transparent ou TCO (Transparent Conductive Oxide) : Propriétés et techniques d'élaboration.	
I- Les oxydes transparents conducteurs ou TCO (Transparent Conductive Oxide).....	3
I-1 Introduction.....	3
I-2 Critère de choix des oxydes transparents conducteurs.....	4
I-3 Propriétés électriques des TCO.....	5
I-4 Propriétés optiques.....	7
I-5 Autres propriétés.....	9
I-5-1 Travail de sortie.....	9
I-5-2 La stabilité.....	9
I-6 Choix des oxydes transparents conducteurs.....	9
I-7 Applications des oxydes transparents conducteurs.....	10
I-8 Oxyde d'indium dopé à l'étain	11
I-8-1 Structure cristalline de l'oxyde d'indium dopé à l'étain.....	11
I-8-2 Caractérisations de l'oxyde d'indium dopé étain.....	12
I-8-2-1 Propriétés électrique de l'ITO.....	12
I-8-2-2 Propriétés optiques de l'ITO.....	12
I-9 Oxyde d'étain SnO_2	12
I-9-1 Propriétés cristallographiques de l'oxyde d'étain.....	13
I-9-2 Caractéristiques de l'oxyde d'étain.....	13
I-9-2-1 Propriétés électriques de l'oxyde d'étain.....	13
I-9-2-2 Propriétés optiques de l'oxyde d'étain.....	14
I-10 Oxyde de zinc ZnO	15
I-10-1 Propriétés cristallographiques de l'oxyde de zinc.....	15
I-10-2 Caractéristiques de l'oxyde de zinc.....	17
I-10-2-1 Propriétés électriques de ZnO	17
I-10-2-2 Propriétés Optiques des couches minces de ZnO	17
II-1 Techniques d'élaboration des oxydes transparents conducteurs.....	18
II-1-1 La technique de dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition)	
.....	19

II-1-1-1 Le dépôt CVD sous pression atmosphérique (APCVD).....	21
II-1-1-2 Le dépôt CVD à basse pression (LPCVD).....	23
II-1-1-3 Le dépôt CVD assisté par plasma (PECVD).....	23
II-1-2 Influence des paramètres de dépôt de la technique CVD sur les propriétés des films TCO.....	24
II-1-2-1 Influence de la composition du précurseur.....	24
II-1-2-2 Influence de la température de substrat sur les propriétés électriques du TCO.....	24
II-1-2-3 Influence du flux d'oxygène.....	25
II-1-2-4 Influence de l'addition du méthanol.....	26
II-2 La technique spray pyrolyse.....	27
II-2-1 Influence des paramètres de dépôt de la technique spray pyrolyse sur les propriétés des films minces TCO.....	29
II-2-1-1 Influence de la température du substrat sur les propriétés électriques et optiques du TCO.....	29
II-2-1-2 Influence de la concentration du dopage en fluor sur les films TCO.....	32
II-3 Le procédé Sol- Gel ou CSD (Chemical Solution Deposition).....	37
II-3-1 Les TCO avec le procédé sol-gel.....	38
II-3-2 Influence des paramètres de déposition sur les films minces de TCO.....	40
II-3-2-1 Influence du dopage en aluminium et Fluor sur la taille des grains de ZnO.....	40
II-3-2-2 Effet du recuit thermique sur les propriétés structurales des films minces de ZnO.....	41
Références.....	43

Chapitre 2 : Techniques de caractérisations STM et AFM.

II-1 Introduction.....	48
II-2 La microscopie à effet tunnel ou STM (Scanning Tunneling Microscopy).....	51
II-2-1 L'effet tunnel.....	51
II-2-2 Principe de la microscopie à effet tunnel.....	53
II-2-3 Modes d'imagerie.....	54
II-2-3-1 Mode topographique à courant constant.....	54

II-2-3-2 Mode topographique à hauteur constante.....	54
II-2-3-3 Modes d'imagerie spectroscopiques.....	54
II-2-4 Résolution spatiale du microscope à effet tunnel.....	55
II-2-4 -1 La résolution verticale.....	55
II-2-4 -2 La résolution latérale.....	55
II-2-5 Eléments d'instrumentations du microscope à effet tunnel	56
II-2-5-1 Eléments piézoélectriques.....	56
II-2-5-2 Système antivibratoire.....	58
II-2-5-3 La pointe du STM.....	59
II-2-5-4 Le système d'approche.....	65
II-2-5-5 La boucle de régulation du STM.....	65
II-2-6 Le montage expérimental d'un microscope STM.....	65
II-3 La microscopie à force atomique AFM.....	68
II-3-2 Forces de surface mises en jeu en AFM.....	69
II-3-2-1 Nature des forces.....	69
II-3-2-2 Force entre une pointe et une surface neutre.....	71
II-3-3 Choix du mode de fonctionnement de l'AFM.....	72
II-3-3-1 Mode contact.....	72
II-3-3-2 Mode « tapping ».....	74
II-3-3-3 Mode non-contact.....	75
II-3-4 Aspects techniques du microscope à force atomique.....	76
II-3-4-1 Microlevier et pointe.....	76
II-3-4-2 Déplacement de l'échantillon.....	77
II-3-4-3 Système de détection.....	78
II-3-4-4 Acquisition de l'image.....	79
II-3-5 Exemple d'appareillage du microscope à force atomique.....	79
II-4 Champ d'applications de la microscopie à champ proche.....	81
Références.....	82

Chapitre 3 : Application de la microscopie à champ proche: étude de la morphologie de surface d'oxydes transparents conducteurs par STM et AFM.

Introduction.....	85
I -Notion sur l'étude de la surface d'un cristal.....	85
I -1 Introduction.....	85
I-1 Définition d'une surface.....	85
I-2 Propriétés spécifiques des surfaces.....	86
I-2-1 Energie superficielle.....	86
I-2-2 Adsorption et ségrégation.....	86
I-2-3 Réactivité des surfaces.....	86
I-2-4 Relaxation, ondulation et reconstruction de surface.....	87
I-3 Défauts de structure en surfaces.....	88
I-3-1 Les défauts ponctuels.....	88
I-3-2 Les défauts linéaires.....	89
I-3-3 Les défauts plans.....	90
II- Propriétés de surface des TCO : cas du SnO_2 , ZnO et In_2O_3	92
II-1 Morphologie de surface des oxydes TCO obtenus par pulvérisation cathodique réactive magnétron.....	92
II-1-2 Morphologie de surface des films TCO avant et après recuits.....	93
II-1-2-1 Morphologie de surface du SnO_2	94
II-1-2-2 Morphologie de surface des films de In_2O_3	94
II-1-2-3 Morphologie de surface des films du ZnO	94
III- Etude de la morphologie de surface du SnO_2 (110).....	97
III-1 Surfaces des échantillons du SnO_2 recuits sous oxygène.....	97
III-1-1 Morphologie de surface du SnO_2 recuit sous une haute concentration en Oxygène	97
III-1-2 Morphologie de surface du SnO_2 recuit sous une faible concentration en oxygène.....	98
III-2 Echantillons préparés sous vide.....	99
III-2-1 Régime de coexistence de c (2x2) et (4x1).....	99
III-2-2 Structure (4x1) de la surface SnO_2 (110).....	100
IV- Etude de la nanostructure du ZnO par STM.....	102
Références.....	104

Conclusion.....	105
-----------------	-----

Introduction générale

L'énergie solaire est la source d'énergie la plus prometteuse et la plus puissante des énergies renouvelables. En effet la puissance du rayonnement solaire arrivant au niveau du sol est d'environ 1000 watt/m^2 . La quantité totale d'énergie solaire reçue au niveau du sol pendant une semaine dépasse l'énergie produite par les réserves mondiales de pétrole, de carbone, de gaz et d'uranium.

L'électricité photovoltaïque est obtenue par la transformation directe de la lumière du soleil en électricité, au moyen de cellules photovoltaïques. La production de l'électricité photovoltaïque connaît une croissance importante depuis les années 1990-1995 pour dépasser 700 MWc [1]. Les chercheurs dans ce domaine prévoient une augmentation de l'ordre 3 GWc pour l'année 2010 et entre 9 et 21 GWc pour l'année 2020. Pour aller dans le sens de cette croissance, la recherche dans ce domaine s'oriente sur deux axes essentiels, qui sont : augmenter le rendement des cellules d'une part et diminuer les coûts de production d'autre part.

Dans ce domaine, les matériaux TCO (Oxydes Transparents Conducteurs pour Transparent Conductive Oxide) ont déjà démontré, sous forme de couches minces, leur efficacité comme éléments actifs dans des cellules photovoltaïques en raison de leurs très bonnes propriétés optiques et électriques. Dans le commerce, on trouve couramment des TCO ayant une résistivité électrique de l'ordre de $10^{-4} \Omega\text{cm}$ combinée à une transmission optique de l'ordre de 90 % [2].

La fabrication de ces matériaux avec des méthodes d'élaboration les moins coûteuses fait appel à des techniques de caractérisation les plus fiables possibles. Car ces dernières conditionnent les performances des matériaux réalisés.

De ce fait, la microscopie à champ proche s'avère être un outil intéressant à travers le microscope à effet tunnel ou Scanning Tunneling Microscopy (STM) et le microscope à force atomique AFM (Atomic Force Microscopy). Le microscope à effet tunnel est basé sur le passage d'un courant tunnel entre la pointe et l'échantillon, qui de ce fait doit être conducteur. Cette technique de caractérisation permet d'obtenir des résolutions verticale et

latérale de l'ordre de l'angström et donc de visualiser la position des atomes en surface. Mais vu son principe, la STM limite sont champ d'observation aux métaux et aux semi-conducteurs. Cette restriction est levée en microscopie à force atomique, qui peut être pratique sur toutes sortes de matériaux, indépendamment de leurs propriétés électriques.

L'objectif de notre travail consiste en l'étude des propriétés de surfaces des TCO par microscopie à champ proche.

Le premier chapitre est consacré à l'étude des propriétés structurales, électriques et optiques ainsi que les méthodes de fabrication les moins coûteuses des oxydes transparents conducteurs TCO.

Dans le deuxième chapitre, nous étudions le principe de fonctionnement des deux techniques de caractérisation STM et AFM ainsi que les différents modes d'imageries utilisés dans ces deux techniques (suivant la nature de la surface à étudier) et leurs principaux aspects techniques relatifs à la construction de ces microscopes.

Le chapitre trois, décrit la caractérisation des oxydes transparents conducteurs notamment le SnO_2 et le ZnO , obtenus par différentes méthodes d'élaboration, par les deux techniques de caractérisation STM et AFM. Ceci devra permettre de caractériser les différents sites de surfaces de ces TCO, et notamment de déterminer si les oxydes transparents conducteurs présentent ou non des défauts de surface et montrer la nature de ces défauts. L'avantage de ces techniques de caractérisation est que, nous pouvons observer la surface à l'échelle atomique, ce qui permet de discerner même la reconstruction de cette surface.

Chapitre I :

*Les oxydes semi-conducteurs transparents ou TCO
(Transparent Conductive Oxide): Propriétés et
techniques d'élaboration*

Dans ce chapitre nous présenterons l'état de l'art sur les matériaux oxydes semiconducteurs transparents en couches minces. Nous nous intéresserons à leurs propriétés structurales et optoélectroniques ainsi qu'aux techniques permettant leur élaboration.

I- Les oxydes transparents conducteurs ou TCO (Transparent Conductive Oxide)

I-1 Introduction

La découverte des TCO remonte au début du vingtième siècle, quant Badeker [1,2] a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge luminescente étaient à la fois conductrices et transparentes. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. De nombreux matériaux TCO sont apparus ensuite, ceux qui sont formés par des composants binaires comme : l'oxyde d'étain SnO_2 , l'oxyde d'indium In_2O_3 , l'oxyde de zinc ZnO , l'oxyde d'indium dopé à l'étain $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ou ITO (Indium Tin Oxide), $\text{ZnO}:\text{Al}:\text{F}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}:\text{Cd}:\text{Al}:\text{F}$ et des composants ternaires tels que le Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 , CdSnO_3 , CdInO_4 , ZnSnO_3 , $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$etc. [1,3,4,5].

Une bonne qualité d'un TCO est définie par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible.

En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée et à la taille des grains ; la taille des grains dépend dans une certaine mesure de l'épaisseur des films lors de la croissance de ces derniers.

Les TCO sont des semi conducteurs dégénérés, leur niveau de Fermi se situe proche de la bande de conduction, voire même à l'intérieur de celle-ci pour des TCO fortement dopés. Cela signifie que leur bande de conduction est déjà remplie même à température ambiante, ce qui les rend conducteurs.

Par ailleurs, ils possèdent un gap élevé, de l'ordre de 3 à 4 eV [6-7], ce qui les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce gap et deviennent donc transparents vis-à-vis du rayonnement visible.

Les TCO les plus utilisés en pratique sont des semi conducteurs dégénérés de type n qui consiste en des oxydes métalliques. La figure 1 donne une représentation schématique des oxydes les plus couramment utilisés [5-6]. Au sommet on retrouve les composés binaires et sur les arrêtes les multi-composés obtenus par combinaison de ces derniers.

Chapitre1 : Les oxydes semi-conducteurs transparent ou TCO (Transparent Conductive Oxide) : Propriétés et techniques d'élaboration

L'avantage des composés binaires tels que le SnO_2 , l' In_2O_3 et le ZnO est la simplicité de contrôler leur composition chimique par rapport aux composés ternaires ou aux multicomposés ($\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$, ZnSnO_4 , $\text{InSn}_3\text{O}_{12}$,.....) [3,5]. L'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important.

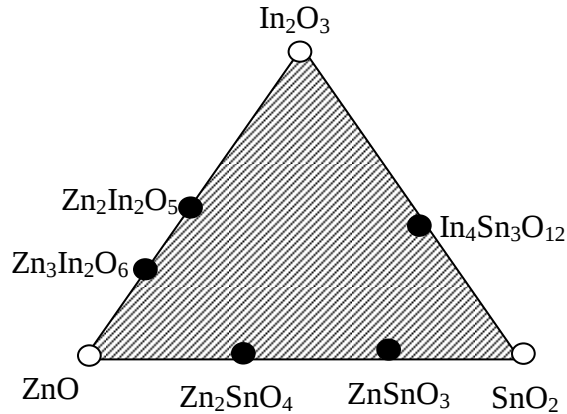


Figure 1 : les TCO les plus couramment utilisés comme électrodes transparentes pour les cellules solaires.

I-2 – Critère de choix des oxydes transparents conducteurs

Des essais d'évaluation quantitatifs de la qualité d'un TCO ont été proposés sous forme de facteur de qualité Q (ou figure de mérite) qui est défini comme le rapport de la conductivité électrique σ sur l'absorbance optique A [1,4].

$$Q = \frac{\sigma}{A} = \{R_{\square} \ln(T + R)\}^{-1}$$

où :

- $R_{\square}$ est la résistance par carré ($\Omega/\square$)
- T est la transmission totale dans le visible
- R est la réflectivité totale dans le visible

Chapitre1 : Les oxydes semi-conducteurs transparent ou TCO (Transparent Conductive Oxide) : Propriétés et techniques d'élaboration

Le tableau ci-dessous résume quelques facteurs de qualité pour les TCO obtenus par CVD [1]. Nous remarquons que l'oxyde de zinc dopé au fluor (ZnO : F) et Cd_2SnO_4 présentent les meilleurs facteurs de qualité.

Matériaux	Résistance par carré ($\Omega/\square$)	Absorbance dans le visible : A	Facteur de qualité Q (Ω^{-1})
ZnO : F	5	0,03	7
Cd_2SnO_4	7,2	0,02	7
ZnO : AL	3,8	0,05	5
In_2O_3 : Sn	6	0,04	4
SnO_2 : F	8	0,04	3
ZnO : Ga	3	0,12	3
ZnO : B	8	0,06	2
SnO_2 : Sb	20	0,12	0,4
ZnO : In	20	0,12	0,2

Tableau I-1 : facteur de qualité σ/A pour quelques TCO [1, 4].

La diversité des TCO et leurs applications correspond au fait que le critère de choix d'un TCO ne dépend pas uniquement du facteur de qualité. D'autres paramètres, tels que les stabilités thermique, chimique et mécanique, ou encore la toxicité, le faible coût de préparation, les contraintes de mise en œuvre, jouent un rôle clé dans le choix des TCO.

I-3 Propriétés électriques des TCO

Dans le commerce, on trouve couramment des TCO ayant une résistivité électrique de l'ordre de quelques $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ combinée à une transmission optique de l'ordre de 90 %. La figure 2 montre la résistivité des TCO binaires de 1972 jusqu'à présent. Les TCO dopés sont préparés sur substrats en verre, sous conditions de dépositions variables et par différentes techniques.

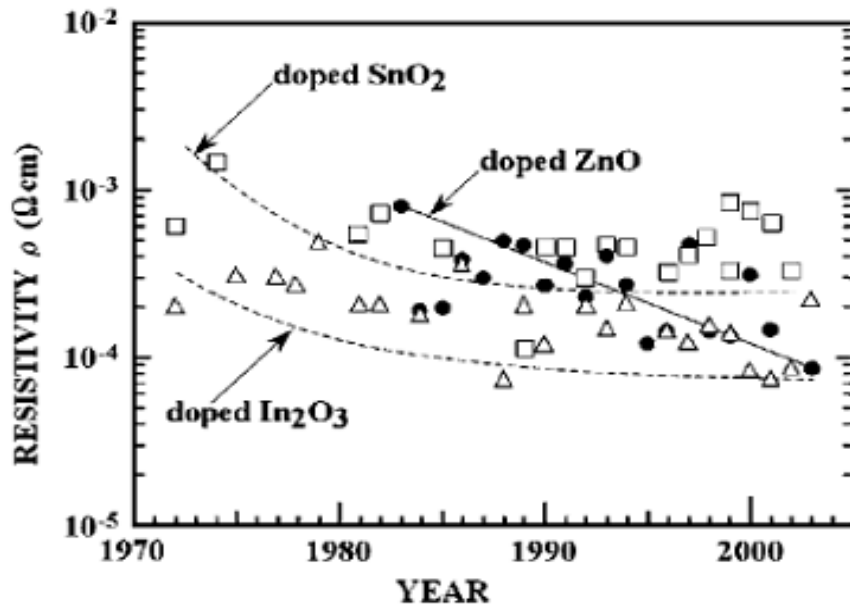


Figure 2 : les valeurs minimales de résistivité du ZnO (●) , SnO₂ (□), et In₂O₃ (Δ) dopés pour les trois dernières décennies [8].

- Dispersion des joints de grains

La plupart des films utilisés pour des applications pratiques sont polycristallines ; cependant la dispersion des joints de grains pourrait être un mécanisme dominant de dispersion. Ces joints de grains présentent le défaut- induit emprisonnant les états qui vont capturer les électrons et mener à la formation d'une barrière de potentiel. L'accumulation de charge négative et l'existence de la barrière de potentiel aux joints de grains mèneront à la dispersion des électrons de conduction impliquant ainsi une diminution de la mobilité. Le changement de la mobilité est donné par l'équation suivante :

$$\mu_g = \mu_0 \exp\left(\frac{-\phi_b}{KT}\right)$$

avec :

$$\mu_0 = \left(L^2 \frac{e^2}{2\pi m^* KT}\right)^{\frac{1}{2}}$$

L : la taille des grains

Φ_b : la barrière de potentiel

Certains additionnels dispersant le mécanisme tels que des défauts (dislocations) les interactions électron- électron, les interactions électrons- impuretés et la dispersion neutre d'impuretés sont également parfois considérées pour analyser les propriétés électriques observées des films de TCO. La plupart de ces mécanismes tendent à affecter les propriétés des TCO à des basses températures et en tant que tels avoir peu d'effets sur le mécanisme de conductivité aux températures élevées.

I-4 Propriétés optiques

Les propriétés optiques sont étudiées sur une large gamme de longueur d'onde (UV- IR) afin d'observer la dépendance de ces propriétés en fonction de la fréquence. Le spectre typique de la transmittance d'un film de TCO est représenté sur la figure ci-dessous, qui montre trois régions distinctes : absorption, transmission et réflexion [8].

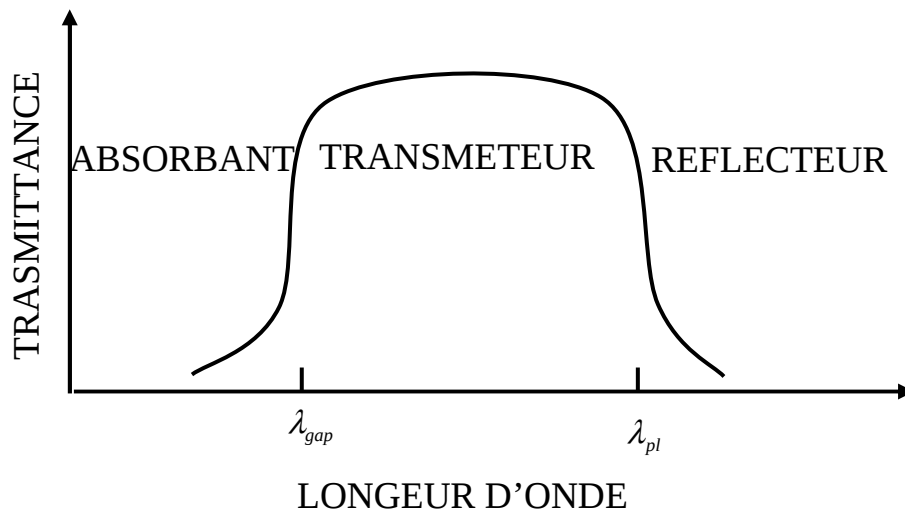


Figure 3 : dépendance spectrale d'un conducteur transparent typique avec λ_{gap} et λ_{pl} indiquant la longueur d'onde d'absorption du gap et l'absorption de plasma d'électron libre, respectivement.

La variation des propriétés électriques tend à affecter les propriétés optiques. Avec l'augmentation de la concentration en porteurs, la limite d'absorption décale vers les plus petites longueurs d'onde (énergies plus élevées), qui indique une augmentation du gap. L'augmentation du gap est normalement attribuée à l'effet de Burstein-Moss qui suggère le

remplissage des plus bas états dans la bande de conduction. Lorsque la concentration en porteurs excède la concentration critique $n_e = n_c$, les plus bas états de la bande de conduction sont remplis, menant à un élargissement efficace du gap. La figure 4 montre schématiquement la structure proposée de bande d'un TCO et l'élargissement du gap dû au remplissage des états. Les dispersions des bandes de conduction et de valence dans le matériau dopé sont données [8] :

$$E_v^0(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_v^*}$$

$$E_c^0(k) = E_{g_0} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*}$$

Le changement du gap est dû au dopage ; l'augmentation du gap résultant de la concentration en porteurs, se traduit par l'expression :

$$E_g^0 = E_{g_0} + \Delta E_g^{BM}$$

avec

E_{g_0} : le gap original (correspond au matériau non dopé)

ΔE_g^{BM} : Le décalage du gap (quantité positive) dû à l'effet Burstein-Moss

0 : indice inférieure et indice supérieur caractérise la nature non perturbée des bandes.

La valeur de ΔE_g^{BM} est donnée par la théorie de Burstein-Moss par la relation :

$$\Delta E_g^{BM} = \frac{\hbar^2}{(2m_{vc}^*)(3\pi^2 n_e)^{2/3}}$$

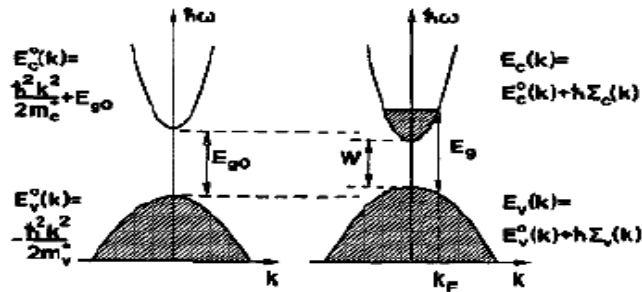


Figure 4 : schéma de la structure de bandes proposée d'un TCO et décalage du gap dû au dopage.

I-5 Autres propriétés

I-5-1 Travail de sortie

Le travail de sortie des TCO est défini, du fait de leur aspect dégénéré, comme étant l'énergie minimale requise pour le déplacement d'un électron de la bande de conduction vers le vide. Quelques travaux de sorties sont résumés sur le tableau ci-dessous.

Matériaux	Travail de sortie (eV)	Concentration des électrons (cm ⁻³)
ZnO : F	4,2	2×10^{20}
ZnO	4,5	7×10^{19}
In ₂ O ₃ : Sn	4,8	$> 10^{20}$
SnO ₂ : F	4,9	4×10^{20}
ZnSnO ₃	5,3	6×10^{19}

Tableau I-2 : travaux de sortie de quelques oxydes transparents [4].

I-5-2 la stabilité

Les températures de stabilité pour ZnO, SnO₂ et Cd₂SnO₄ sont respectivement de 250, 500, 700 °C ; au dessus de ces températures la qualité des films commence à se dégrader par décomposition thermique [8].

Relativement au SnO₂, le ZnO présente une meilleure stabilité lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène.

I-6 choix des oxydes transparents conducteurs

Le choix d'un TCO, vu leur diversité et celle de leurs propriétés, est fait en fonction de son application. Le tableau I-3 résume quelques domaines d'applications spécifiques de TCO en fonction de leurs propriétés correspondantes.

Chapitre1 : Les oxydes semi-conducteurs transparent ou TCO (Transparent Conductive Oxide) : Propriétés et techniques d'élaboration

Propriétés	Matériaux
Haute transparence	ZnO : F ; Cd ₂ SnO ₄
Haute conductivité	In ₂ O ₃ : Sn
Faible fréquence de plasma	SnO ₂ : F ; ZnO : F
Haute fréquence de plasma	In ₂ O ₃ : Sn
Travail de sortie important, bon contact avec p-Si	SnO ₂ : F ; ZnSnO ₃
Faible travail de sortie, bon contact avec n-Si	ZnO : F
Très bonne stabilité thermique	SnO ₂ : F ; Cd ₂ SnO ₂
Très bonne dureté mécanique	SnO ₂ : F
Très bonne dureté chimique	ZnO : F
Très bonne résistance au plasma d'hydrogène	ZnO : F
Faible température de déposition	In ₂ O ₃ : Sn ; ZnO : B : AG
faible toxicité	ZnO : F ; SnO ₂ : F
faible coût	SnO ₂ : F

Tableau I.3 : choix des oxydes transparents [4].

I-7 Applications des oxydes transparents conducteurs

Les TCO sont des matériaux très utilisés, car beaucoup d'applications recherchent la combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique. Quelques unes de ces applications sont listées ci-dessous.

- écran plat
- fenêtre antigel
- fenêtre réfléchissant la chaleur (bâtiment, fours.....)
- miroirs et fenêtres électrochromiques
- écran de contrôle tactile
- protection électromagnétique.
- dissipation des charges électrostatiques.
- cellule solaire : comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer afin d'entrer dans la cellule solaire (fenêtre optique).

I-8 Oxyde d'indium dopé à l'étain

L'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) est l'un des TCO le plus « pratique ». Toutefois, l'indium est un élément assez rare dans la croûte terrestre et son prix pourrait devenir un inconvénient si la demande augmentait drastiquement [9].

L'ITO est un excellent TCO au vu de sa haute transmission dans la gamme visible et de sa très bonne conductivité électrique. Il convient à diverses applications ; il est utilisé dans la conception des afficheurs à cristaux liquides, dans les dispositifs optoélectroniques tels que les électrodes transparentes et dans les contacts transparents.

I-8-1 Structure cristalline de l'oxyde d'indium dopé à l'étain

La figure 5 représente la structure cristalline de l'oxyde d'indium.

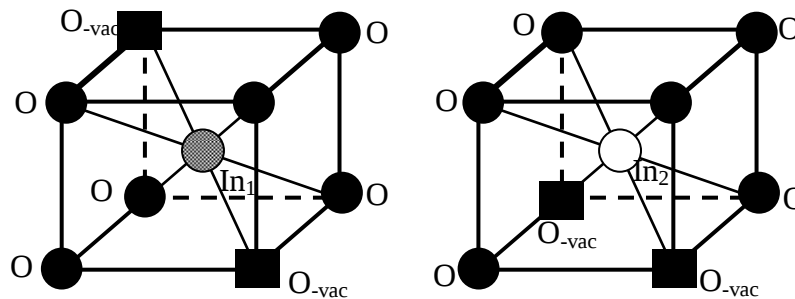


Figure 5 : représentation schématique de la structure cristalline de l'oxyde d'indium ; les carrés noirs représentant les lacunes d'oxygène, les dopants étains pouvant remplacer un atome d'indium ou se placer dans un interstitiel.

L'ITO est un oxyde d'indium non stœchiométrique dopé à l'étain c.à.d $\text{In}_2\text{O}_{3-x}:\text{Sn}$. La structure de l'ITO est donc très proche de la structure de l'oxyde d'indium. Ce dernier cristallise dans une structure bixbyte [1] avec des lacunes d'oxygène. Cette maille est très proche de la fluorite CaF_2 [10] (cations aux nœuds du réseau cubique face centrée, anions occupant tout site interstitiel). La structure bixbyte est similaire, mis à part que le groupe de coordination est MO_8 , l'oxygène se positionne aux coins du cube tandis que le métal est situé au centre. L'absence de deux atomes d'oxygène de la coordination MO_8 forme la coordination MO_6 qui induit le déplacement du cation au centre du cube. En conséquence

l'indium se distribue dans deux sites non équivalents In_1 et In_2 . Le paramètre de maille est $a = 1,012 \text{ nm}$ [9].

I-8-2 Caractérisations de l'oxyde d'indium dopé étain

I-8-2-1 Propriétés électrique de l'ITO

L'ITO est un semi-conducteur fortement dégénéré de type n qui a une faible résistivité. Cette dernière est liée à une forte concentration de porteurs car le niveau de Fermi est situé au dessus de la bande de conduction. La dégénérescence est causée par à la fois les lacunes d'oxygène et par le dopage en étain. La conductivité est donc assurée par les atomes d'étain et surtout les lacunes d'oxygène, la concentration en porteurs libres est dans la gamme 10^{19} - 10^{21} cm^{-3} [10,12] et la mobilité de Hall est comprise entre 2 et $50 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [10]. La résistivité des couches d'ITO peut descendre jusqu'à 10^{-4} ohm.cm [10,13] pour les meilleurs ITO mais pouvant excéder 5.10^{-3} ohm.cm pour des ITO de moins bonne qualité [13].

I-8-2-2 Propriétés optiques de l'ITO

L'ITO est un semi-conducteur à large bande interdite directe (gap direct) variant entre (3,5 et 4,3 eV) [1,10], offrant ainsi une bonne transmission ($> 85\%$) [10] dans le spectre visible et infrarouge. En fait la transmission est importante dans la gamme $0,2 < \lambda < 8 \mu\text{m}$. La forte décroissance pour $\lambda < 0,4 \mu\text{m}$ est liée à l'absorption dans le gap du semi-conducteur. Un accroissement du dopage en Sn cause une augmentation de la réflectance [10] et parallèlement une diminution de la transmission dans l'infrarouge, par ailleurs au delà $10^{18} \text{ porteur/cm}^3$, le gap augmente, c'est l'effet Brustein Moss [10]

I-9 Oxyde d'étain SnO_2

Les couches minces d'oxyde d'étain connaissent depuis de nombreuses années un intérêt industriel et de recherche du fait de leurs propriétés chimiques, électriques et optiques particulières. Ces propriétés physico-chimiques sont liées aux procédés de fabrication et aux conditions opératoires [14,15]. Pour améliorer ces propriétés, actuellement des études sur SnO_2 sont basées sur les effets de la taille des joints de grains de SnO_2 [15]. Le contrôle des propriétés du film est donc un paramètre clef afin de pouvoir utiliser ces couches minces dans les différents domaines d'application que sont l'optique, les capteurs chimiques ou bien encore les applications photovoltaïques. Dans les dispositifs

photovoltaïques, le SnO_2 est utilisé pour sa forte conductivité électrique, sa transmission optique élevée et sa bonne résistance aux agents chimiques.

I-9-1 Propriétés cristallographiques de l'oxyde d'étain

L'oxyde d'étain présent à l'état naturel sous forme de cassitérite, cristallise avec une structure tétragonale de type rutile (c.à.d oxyde naturel de TiO_2) [14,16], les paramètres du réseau cristallin sont les suivant : $a = b = 4,737 \text{ \AA}$; $c = 3,185 \text{ \AA}$ [16].

La maille élémentaire de l'oxyde d'étain représentée à la figure 6, contient deux molécules, c.à.d 2 atomes d'étain et 4 atomes d'oxygène. La description de l'orientation cristallographique de la maille varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain [17].

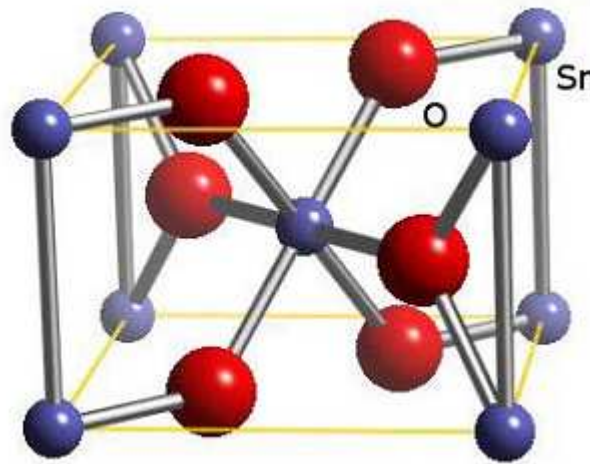


Figure 6 : maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type rutile).

La plupart des auteurs signalent une orientation préférentielle en [101] ou [110] en tenant compte que l'orientation cristallographique des couches dépend de la température d'élaboration. Ainsi, les films déposés à des températures inférieures à 375°C sont amorphes [14].

I-9-2 Caractéristiques de l'oxyde d'étain

I-9-2-1 Propriétés électriques de l'oxyde d'étain

Du fait de l'existence de lacunes d'oxygène au sein de la maille de l'oxyde d'étain, les couches minces de SnO_2 non dopées sont des semi-conducteurs dégénérés de type n [18-20]. Donc la conductivité électrique de l'oxyde d'étain résulte des liaisons vacantes de l'oxygène ou de l'existence des atomes interstitiels de l'étain.

Les propriétés de conduction de l'oxyde d'étain peuvent être améliorées par un dopage qui peut se faire par l'autimoine (Sb), le niobium (Nb), l'indium (In), le fluor (F) ou le chlore (Cl). [17,19]. La figure 8 montre la variation de la résistivité, de la densité et de la mobilité des porteurs de charges en fonction du taux de dopage [14].

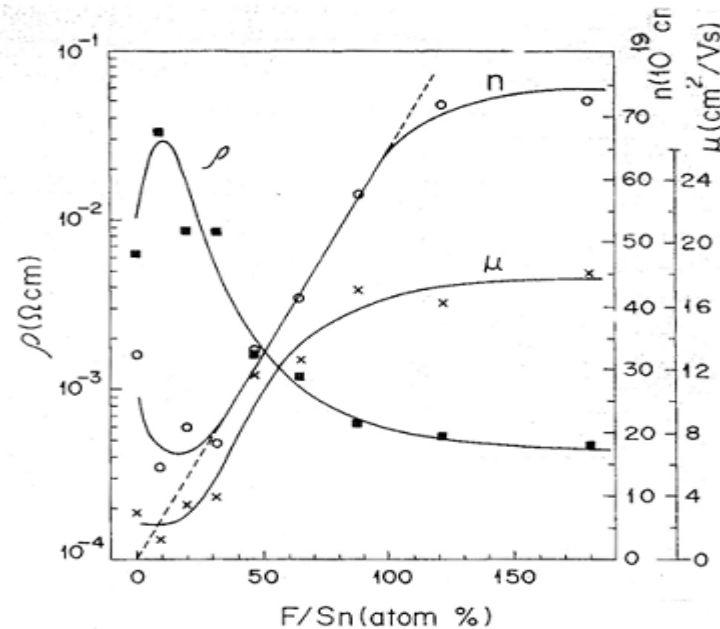


Figure 8 : variation de la résistivité (ρ), de la densité (n) et de la mobilité (μ) ; influence du taux de dopage [14].

I-9-2-2 Propriétés optiques de l'oxyde d'étain

L'oxyde d'étain présente une large transmittance (85%) [21] dans la gamme spectrale visible vu la valeur de sa bande interdite qui se situe entre 3,5 et 4,2 eV, une transparence dans la gamme des longueurs d'ondes d'environ 400 à 2000 nm. Même dans la gamme infrarouge du spectre, les films de SnO_2 ne deviennent très réfléchissants qu'à partir d'une longueur d'onde $\lambda > 8\mu\text{m}$ [18] ; d'où l'idée d'utiliser l'oxyde d'étain pour aider à la transformation de l'énergie du spectre situé dans l'infrarouge en énergie solaire.

Lorsque l'oxyde d'étain est dopé au fluor F, il garde une bonne transmittance dans la gamme du visible et une partie de l'infrarouge. Les figures 9,10 représentent respectivement la transmittance et la réflectance du film SnO_2 dopé F mesurées par les deux techniques d'ellipsométrie et de radiométrie.

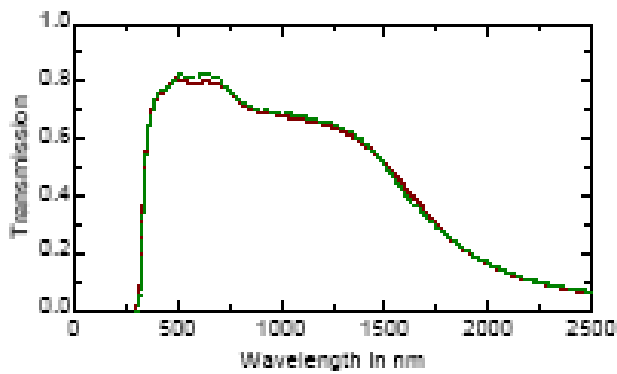


Figure 8 Transmittance d'un film SnO_2 dopé F [17]

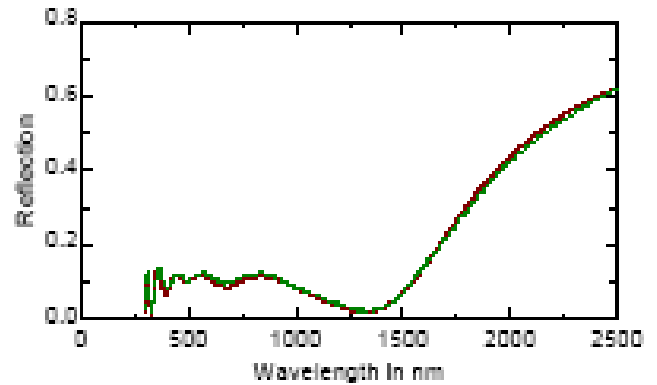


Fig. 9 Réflectance d'un film SnO_2 dopé F [17]

I-10 Oxyde de zinc ZnO

Récemment, l'oxyde de zinc est apparu en tant que concurrent sérieux pour les matériaux TCO, tels que le SnO_2 (pur ou dopé) et ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain) [22]. L'oxyde de zinc est un matériau qui pendant longtemps n'a été utilisé que pour des applications chimiques et pharmaceutique [23]. Dans le domaine des applications électriques, il est mieux connu par ses propriétés piézoélectriques. Ses propriétés en tant que TCO pour des applications dans le domaine photovoltaïque n'ont commencé à être exploitées que récemment.

Parmi les avantages du ZnO on a [24] :

- une faible absorption dans UV
- une haute stabilité dans le plasma d'hydrogène
- non toxicité des éléments qui le constitue
- son faible coût par rapport à l'indium qui est le constituant principal de l'ITO
- sa disponibilité plus élevée sur la croûte terrestre
- ses bonnes propriétés mécaniques.

I-10-1 Propriétés cristallographiques de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel se cristallise suivant trois structures différentes qui sont : l'hexagonale wurtzite qui la plus stable thermodynamiquement est principalement utilisée dans l'industrie des films minces comme TCO, la cubique zinc blende (qui peut être stabilisée en croissance sur un substrat cubique) et la cubique rocksalt (structure NaCl) est plus connue par les géologues [18, 23,25].

Chapitre1 : Les oxydes semi-conducteurs transparent ou TCO (Transparent Conductive Oxide) : Propriétés et techniques d'élaboration

La structure wurtzite la plus utilisée dans les TCO présente des empilements hexagonaux compacts enchevêtrés de zinc et d'oxygène (figure 10). Le zinc se situe au centre d'un site tétraédrique dont les extrémités sont les oxygènes : il se trouve donc en coordinance 4 [26]. La maille hexagonale de la structure wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau a , c , u ; a étant le côté d'un losange constituant la base, c le côté parallèle à l'axe Oz et u une longueur de la liaison Zn-O.

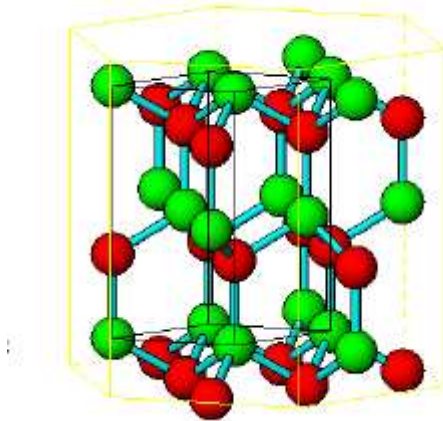


Figure 10 : structure schématique de la wurtzite.

Les valeurs des paramètres de maille sont les suivantes [26] : $a=3,253\text{\AA}$, $c= 5,12\text{\AA}$, $u=0,375$.

La notation du système hexagonal comporte 4 indices ($hkil$) : h correspond à l'axe $\vec{a}$, k correspond à l'axe $\vec{b}$, l correspond à l'axe $\vec{c}$ et l'indice i est égale à $-(h+k)$. Dans la littérature, deux types de plans sont souvent identifiés sur les différents spectres de diffraction, il s'agit des plans (0002) et $(11\bar{2}0)$ [6]. Le plus fréquent étant l'orientation (0002) . La figure11 représente ces deux plans dans le système hexagonal.

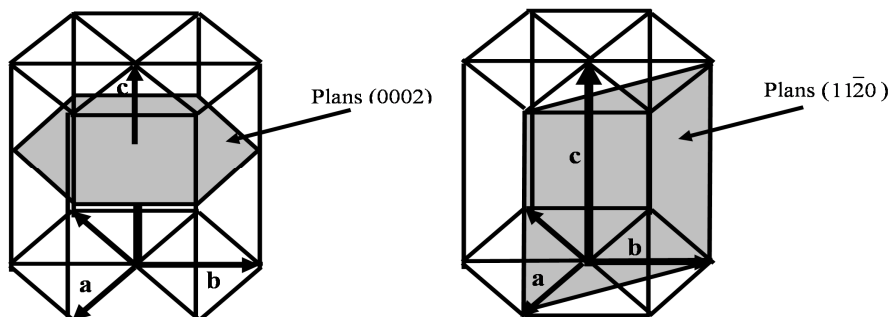


Figure11 : (a) représentation des plans (0002) dans le système hexagonal compact
(b) représentation des plans $(11\bar{2}0)$ dans le système hexagonal compact.

I-10-2 Caractéristiques de l'oxyde de zinc

I-10-2-1 Propriétés électriques de ZnO

Le ZnO est un semi-conducteur dégénéré à conductivité de type n, due notamment à un excès de zinc en position interstitielle, aux lacunes d'oxygène et au dopage [27]. Afin d'améliorer encore la conductivité des couches de ZnO, deux mécanismes de dopage sont possible : soit substitutionnels soit interstitiels. Le type de dopant utilisé peut appartenir au groupe III ou IV du tableau périodique des éléments (B, Al, Ga, In, Ge ...). Dans ce cas, les atomes dopants vont, dans le cas du dopage substitutionnel, remplacer les atomes de zinc du réseau atomique ZnO. Mais on peut également utiliser des dopants appartenant au groupe VII du tableau périodique des éléments, tel que le fluor. Dans ce cas les atomes dopants vont remplacer les atomes d'oxygène du réseau atomique ZnO [6].

Une conductivité élevée ($> 5.10^3 \Omega^{-1}cm^{-1}$) est possible dans le ZnO type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [23]. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 $cm^2/V.s$. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de 200 $cm^2/V.s$. La concentration des porteurs dans les couches de ZnO varie entre 10^{18} à $10^{20}/cm^3$ [28].

La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aoki et al. en 2001 [23]. L'obtention de ce dopage est possible en utilisant les éléments du groupe I (Ag, Cu, Li) et du groupe V (N, P, As). Malgré le développement des techniques d'élaboration ce type de conductivité n'est pas encore maîtrisé.

En plus du dopage, les propriétés électriques des films de ZnO dépendent des conditions de déposition ; la conductivité, la mobilité et la concentration des porteurs sont affectées par les paramètres propres de la technique utilisée.

I-10-2-2 Propriétés Optiques des couches minces de ZnO

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [25]. Sous forme de couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction à une valeur qui varie entre 1,90 à 2,20 suivant les auteurs [25]. Le ZnO présente d'intéressantes propriétés optiques qui lui permettent de larges applications. Le ZnO est un semi-conducteur à large bande interdite directe, E_g , égale à 3,3 eV [24]. Tandis que la

réflectivité de la lumière dans le domaine IR est grande, dans tout le spectre visible et proche infrarouge, le ZnO présente une très bonne transparence (0,4- 2,5 μm) [28].

A partir de la courbe de transmission d'une couche mince en fonction de la longueur d'onde, on peut calculer le coefficient d'absorption α par la formule ci-dessous [14].

$$T = (1 - R) \exp(-\alpha d)$$

avec :

T : la transmission (%)

R : le coefficient de réflexion (%)

d : l'épaisseur de la couche (nm)

Sachant le coefficient d'absorption α , on peut déterminer le gap optique (E_g) en utilisant la relation suivante : $\alpha(h\nu)^2 = A^*(h\nu - E_g)$

A^* : constante

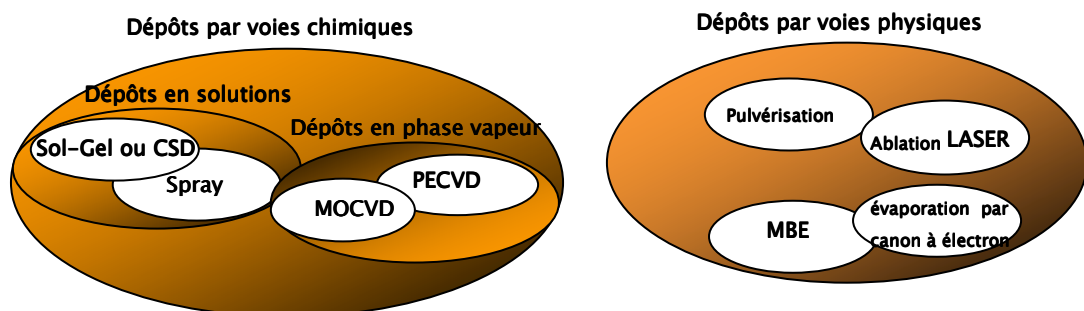
ν : fréquence d'absorption

II-1 Techniques d'élaboration des oxydes transparents conducteurs

Les propriétés physiques d'un TCO ne dépendent pas uniquement de sa composition chimique, mais aussi de la méthode utilisée pour sa préparation. Les méthodes d'élaboration des couches minces de TCO se divisent en deux groupes, à savoir les dépôts par voie chimique ou les dépôts par voie physique (voir figure ci-dessous).

Parmi ces méthodes, le spray, sol-gel et la CVD sont les plus utilisées pour leur simplicité à mettre en œuvre, leur grande vitesse de déposition et leur faible coût.

Quels que soient les modes d'élaboration utilisés, les propriétés des films sont influencées par les paramètres suivants:



- le milieu environnant (gaz, liquide,.....)
- les réactifs utilisés (nature, concentration, pureté,.....)
- le substrat (nature, température)
- recuit éventuels des couches
- les paramètres spécifiques de la technique utilisée.

II-1-1 La technique de dépôt chimique en phase vapeur (chemical vapor deposition)

Elle est considérée comme une méthode standard. Le dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre un composé volatile du matériau à déposer en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface en question, de façon à provoquer une réaction chimique donnant un composé solide [9]. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique. La figure 12 donne une représentation schématique des différentes étapes rencontrées lors d'un dépôt CVD [18]. Ces étapes sont comme suit :

- 1) génération des réactants gazeux.
- 2) transport des espèces gazeuses dans la chambre de réaction.
- 3) réactions chimiques dans la phase gazeuse qui font apparaître des nouvelles espèces de réactifs intermédiaires ;
(3a): à des température au dessus de la température de décomposition des espèces intermédiaires, une réaction en phase gazeuse homogène peut avoir lieu où ses espèces vont subir des décompositions successives, formant ainsi des poudres et d'autres produits volatiles. La poudre sera collectée sur la surface du substrat, et les produits résiduels sont évacués vers l'extérieur.
(3b) : à des température en dessous de la température de dissociation des espèces intermédiaires, une diffusion de ces espèces a lieu sur la surface du substrat.
- 4) absorption des réactants gazeux sur le substrat chauffé ; la réaction hétérogène a lieu à l'interface gaz -solide, ce qui produit les espèces constitutives du film à déposer et d'autres produits résiduels sous forme de gaz.
- 5) diffusion des espèces adsorbées le long du substrat chauffé, formant ainsi des centres de cristallisation et de croissance du film.
- 6) les gaz issus des réactions sont transportés par diffusion.

- 7) les précurseurs gazeux non réactifs et les gaz résultant des réactions sont transportés de la chambre de dépôt vers l'extérieur.

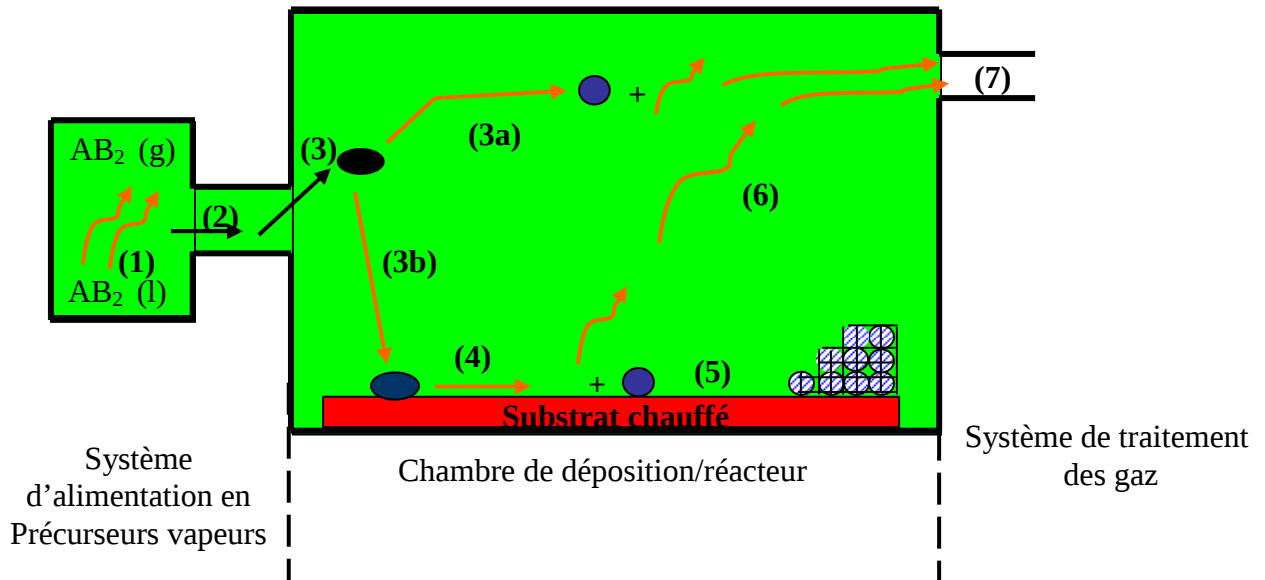


Figure 12 : schéma illustratif des étapes de la CVD

Les précurseurs utilisés pour les différents TCO

Cas due l' ITO

Dans le cas de l'oxyde d'indium dopé à l'étain ITO, les précurseurs utilisés sont [9] :

- Indium et étain acétyle- acétates.
- Acétate d'indium et di-acétate d'étain.
- $InCl_3$ et $SnCl_2$.
- Indium tri-methyle.
- Indium II ethylexanoate et chlorite d'étain (IV).

Cas du SnO_2

Dans le cas de l'oxyde d'étain SnO_2 , on utilise soit des précurseurs organométalliques soit des chlorures d'étain. Les plus utilisés sont [18] :

- Monobutyl trichloride d'étain (MBTC) : $\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Cl}_3$.
- Tétraméthyl d'étain (TMT : $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$.
- Tétrachlorure d'étain (TTC) : SnCl_4 .
- Dichlorure d'étain : SnCl_2 .

Cas du ZnO

Dans le cas de l'oxyde de zinc ZnO , les précurseurs utilisés sont :

- Acetyl-acetonate de zinc [$\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$].
- Chlorure de zinc [ZnCl_2].
- Diméthyl de zinc [$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$].
- Diethyl de zinc [$\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$].

Différentes formes de CVD ont été utilisées jusqu'à présent pour la déposition de couches TCO. On distingue : la CVD à pression atmosphérique (Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition ou APCVD), la CVD à basse pression (Low Pressure Chemical Vapor Deposition ou LPCVD), et la CVD assistée par plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition ou PECVD).

La diversité de ces techniques vise à diminuer la température de dépôt et à croître la vitesse de croissance.

II-1-1-1 Le dépôt CVD sous pression atmosphérique (APCVD)

Cette technique nécessite un appareillage simple. Le principe de cette méthode de dépôt dans le cas du réacteur à paroi chaude est présenté dans la figure 13. Ce dépôt est réalisé selon les étapes suivantes [29] :

- préparation du substrat.
- dans le four électrique régulé en température, on introduit le tube en verre pyrex ou en quartz pour les températures élevées sur lequel sont branchées les arrivées des vapeurs des gaz transporteurs (argon ou azote) et les précurseurs, puis on place le substrat dans le tube.

- l'ensemble est mis dans une enceinte contenant une hotte chimique qui permet l'évacuation des gaz (nocifs) lors du dépôt.

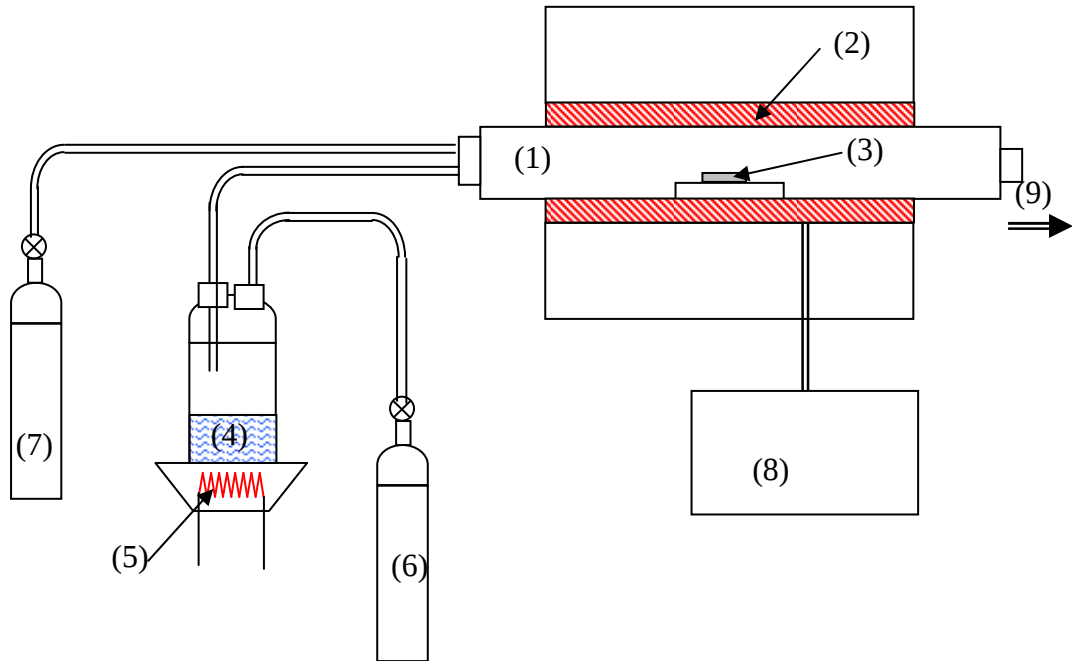
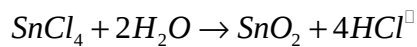
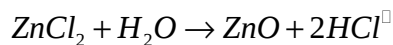


Figure 13 : représentation schématique d'un système de dépôt par APCVD. (1) réacteur de dépôt. (2) élément chauffant. (3) substrat. (4) solution contenant les réactants. (5) élément chauffant du vaporisateur. (6) gaz d'oxygène. (7) gaz porteur. (8) mesure et contrôle de température. (9) échappement des gaz dégagé par les réactions.

- le SnO_2 s'obtient par la réaction chimique suivante :



- dans le cas du ZnO , sa formation par CVD peu être illustrée par les exemples suivants



Cette technique présente plusieurs avantages dont des dépôts uniformes et des vitesses de dépôt très importantes, mais souvent mal contrôlées. Le point faible de cette technique et la contamination dans les films le fait de travailler à pression atmosphérique.

II-1-1-2 Le dépôt CVD à basse pression (LPCVD)

Un moyen d'abaisser la température de dépôt est de baisser la pression dans la chambre de dépôt. C'est avec le procédé LPCVD qu'on peut obtenir des films uniformes et reproductibles en épaisseur. Les couches minces de TCO déposées par la méthode LPCVD sont transparentes et conductrices, et présentent aussi la capacité de diffuser la lumière, mais la génération d'un grand nombre d'espèces contenant du carbone et d'hydrogène présente un inconvénient dans cette technique. Par ailleurs l'utilisation du vide augmente le prix de la mise en œuvre globale de cette technique ; ceci peut être vu comme un inconvénient du fait qu'elle s'intègre alors plus difficilement dans une chaîne industrielle.

II-1-1-3 Le dépôt CVD assisté par plasma (PECVD)

Cette technique, représentée par le schéma de la figure 14, consiste en une autre méthode pour la réalisation des TCO à basses températures ($T < 250\text{ }^{\circ}\text{C}$). Dans ce cas la décomposition du gaz réactif est favorisée par l'utilisation d'un plasma. Le principal avantage de ce procédé par rapport au procédé non assisté est la possibilité de déposer des couches minces à des températures basses sur des substrats qui ne supportent pas des grandes températures, généralement les polymères. En effet, l'énergie thermique nécessaire aux réactions chimiques dans le cas du procédé non assisté est remplacée par celle apportée par les électrons et les ions énergétiques du plasma.

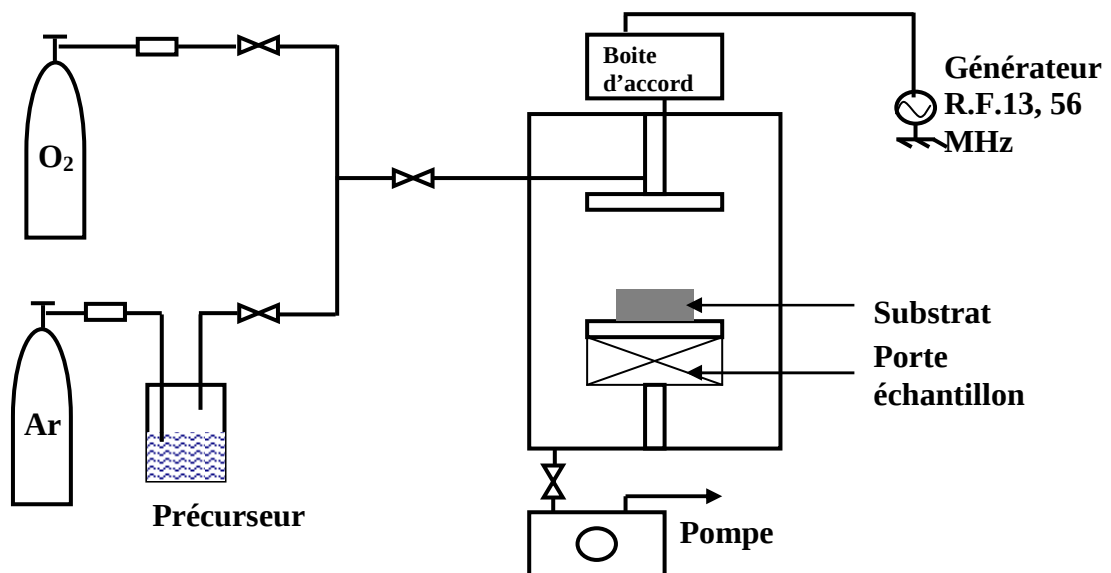


Figure 14 : Schéma d'une installation de PECVD

II-1-2 Influence des paramètres de dépôt de la technique CVD sur les propriétés des films TCO.

Les propriétés électriques et optiques des films de TCO élaborés par CVD dépendent des paramètres de dépôts de cette technique.

II-1-2-1 Influence de la composition du précurseur

La présence du chlore dans les précurseurs provoque la possibilité de l'incorporation de ce dernier dans le film à déposer. Si l'atome de chlore remplace l'atome de l'oxygène, il y aura génération des porteurs libres ce qui diminue la résistivité du film. Par contre si le chlore occupe une autre position dans le réseau, il sera alors un piège à électrons, donc la résistivité du film augmente.

Un autre inconvénient des précurseurs contenant du chlore, c'est la formation du cristal NaCl dans les joints des grains dans le cas où le substrat est le verre.

II-1-2-2 Influence de la température de substrat sur les propriétés électriques du TCO

A des basses températures de dépôt la résistivité des films SnO_2 et ZnO est élevée. Elle diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre une valeur minimum entre 400 et 500°C [17,30] puis elle augmente à nouveau (voir figure 15,16). La résistivité diminue initialement avec l'augmentation de la température parce que la taille des grains des films déposés augmente. Aude là de 500°C la résistivité des dépôts augmente à cause de l'oxydation élevée. Les sites vacants des films sont occupés par l'oxygène. D'autre part, la transmittance dans la gamme du visible a la même évolution que la résistivité en fonction de la température.

Généralement la mobilité des films croît avec l'augmentation de la température du substrat et ce, jusqu'à la température de 500°C [30] ; au-delà de cette température la mobilité et la concentration des électrons commencent à décroître.

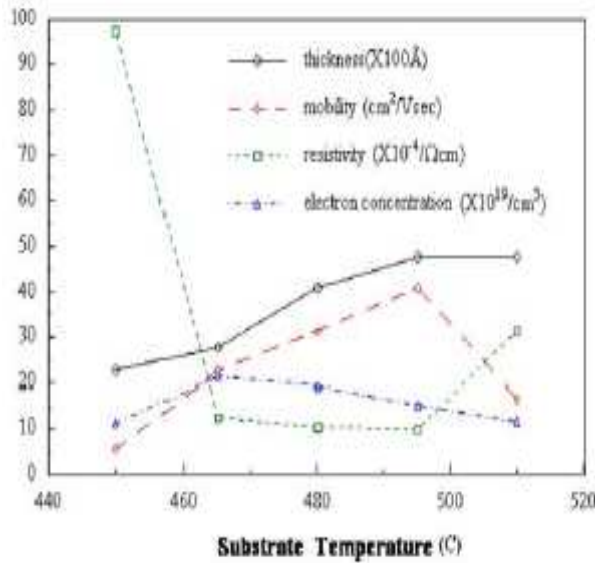


Figure 15: propriétés électriques du ZnO : F en fonction de la température du substrat [30]

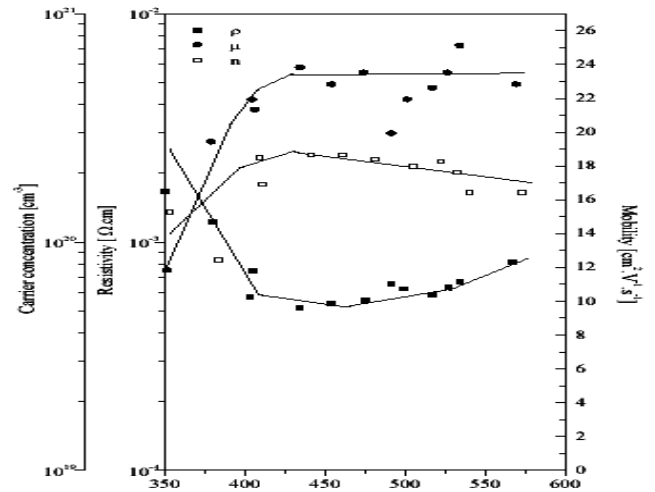


Figure 16 : influence de la température du substrat sur les propriétés électriques d'un film SnO₂ [17].

II-1-2-3 Influence du flux d'oxygène

La figure 17 nous montre la variation de la résistivité, de la résistance carrée et de la transmittance d'un film obtenu à partir du SnCl₂ et O₂ en fonction du flux d'oxygène. La résistivité du film décroît jusqu'à atteindre le minimum pour un flux de 1,15 L / min puis croît avec l'augmentation du flux d'oxygène.

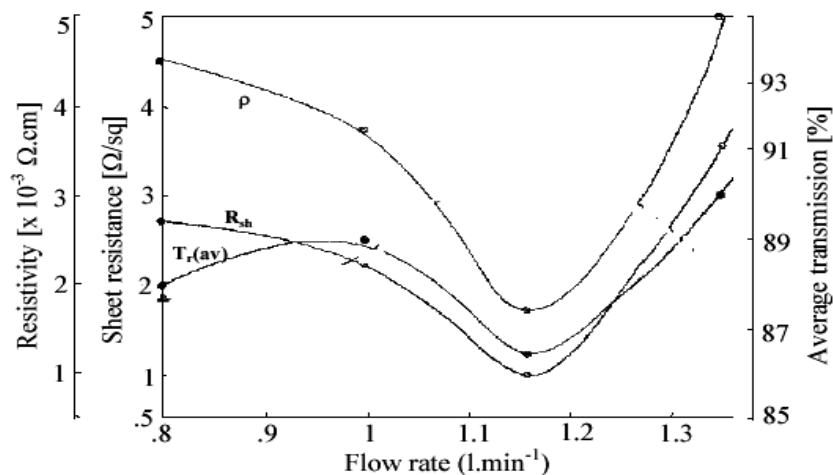


Figure 17 : variation de la résistance carrée, de la résistivité, et de la transmittance en fonction du flux d'oxygène [17].

L'augmentation de la résistivité est causée par la saturation des sites vacants d'oxygène lorsque le flux devient élevé. Cette courbe confirme bien que la transmittance varie dans le même sens que la résistivité.

Les figures (18, 19,20) nous montrent la variation des propriétés électriques de ZnO non dopé préparé par la méthode CVD en utilisant différentes sources d'oxygène : air, H₂O et H₂O₂ [31].

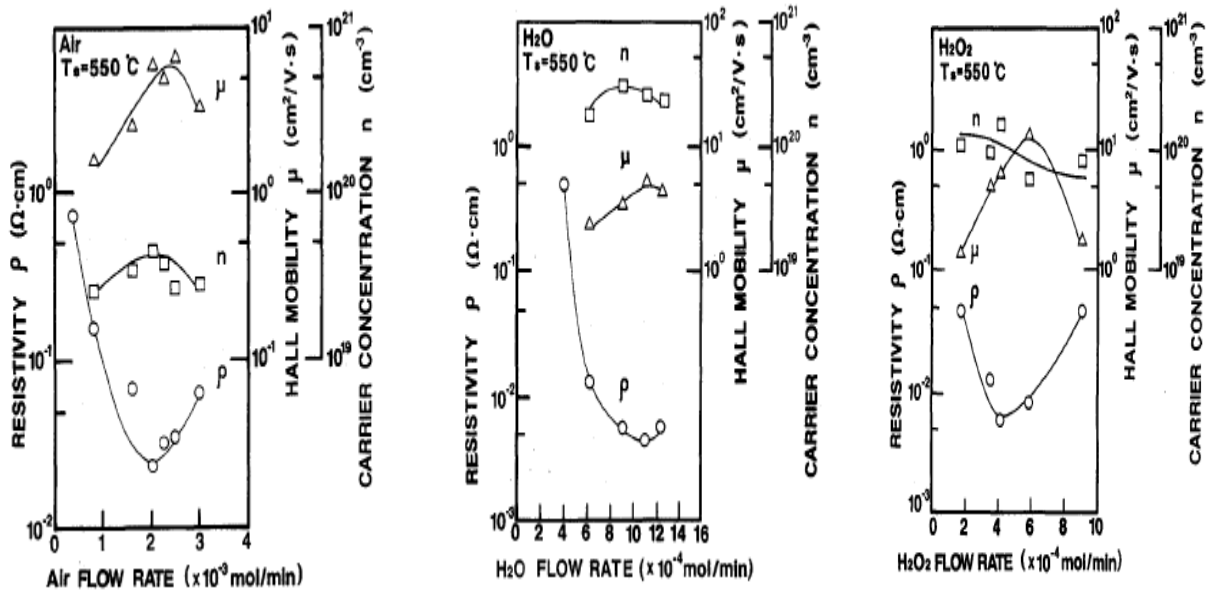


Figure 18 : variation des propriétés électriques du ZnO non dopé préparé par la méthode CVD en utilisant différentes sources d'oxygène [31].

Le minimum de la résistivité du film de ZnO préparé par le flux d'air ($\rho = 2,4 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$ pour un flux de $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/min}$) est supérieur à ceux des films de ZnO préparé par H₂O ($\rho = 4,6 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ pour un flux de $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/min}$) et H₂O₂ ($\rho = 6 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ pour un flux de $4,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/min}$).

Nous remarquons encore que la nature du flux d'oxygène influe sur la mobilité et la concentration des porteurs des films de ZnO. On déduit que les meilleures sources pour l'oxygène sont celles qui contiennent de l'hydrogène (H₂O et H₂O₂).

II-1-2-4 Influence de l'addition du méthanol

L'augmentation de la conductivité peut être obtenue par l'addition du méthanol qui réagit avec les différent gaz.

Chapitre1 : Les oxydes semi-conducteurs transparent ou TCO (Transparent Conductive Oxide) : Propriétés et techniques d'élaboration

Le méthanol est un élément réducteur qui permet l'augmentation de la concentration des porteurs libres. La formation de CH_3Cl et HCl supprime l'incorporation du chlore dans les joints de grains.

Le tableau ci-dessous résume les différentes propriétés des couches TCO telles que ZnO , ITO et SnO_2 déposées par CVD

Couches TCO	Type de La CVD	Epaisseur [nm]	Mobilité de hall $\mu_h [cm^2 / VS]$	Densité n $[10^{+20} cm^{-3}]$	Résistivité $[10^{-4} \Omega cm]$	Références
ITO	CVD	-	43	9	16-18	[1]
$\text{SnO}_2 : \text{F}$	APCVD	800	38	1,7	10	[29]
SnO_2	LPCVD	-	-	-	200	[29]
$\text{ZnO} : \text{Al}$	APCVD	-	35	8,8	3,03	[29]
$\text{ZnO} : \text{Ga}$	APCVD	-	25	10,6	2,9	[29]
$\text{ZnO} : \text{B}$	Photo MOCVD	253	50	1,8	6,8	[29]
ZnO	MOCVD	253,7	51,6	0,86	22	[29]
$\text{ZnO} : \text{F}$	APCVD	1200	20	1,2	16	[29]

II-2 La technique spray pyrolyse

Le spray pyrolyse est une technique qui permet le dépôt des couches minces conductrices et transparentes sur des substrats à larges surfaces. L'intérêt de cette technique est la simplicité de sa mise en œuvre et son faible coût matériel. Le principe de cette technique repose sur la projection d'une solution contenant les éléments que l'on veut déposer sur un substrat chauffé. La solution arrive sur le substrat sous forme de gouttelettes où elles se décomposent pour former une couche.

La figure 19 représente le schéma du système spray pyrolyse. Le processus de cette technique est le suivant :

- le substrat est placé sur une plaquette régulée en température.
- le porte substrat peut être statique ou animé d'un mouvement permettant d'améliorer l'uniformité des couches déposées.

Chapitre1 : Les oxydes semi-conducteurs transparent ou TCO (Transparent Conductive Oxide) : Propriétés et techniques d'élaboration

- les gaz porteurs utilisés sont de l'air sec comprimé ou de l'oxygène pour l'élaboration des oxydes métalliques et de l'azote ou un gaz inerte dans le cas des autres composés.
- la solution spray actionnée par le gaz porteur arrive vers l'orifice du jet et se projette sur le substrat.
- la température du substrat est mesurée par un thermocouple. La plage de mesure de la température est située entre 300°C et 600°C [17].

Les paramètres technologiques qui influent sur les propriétés des couches TCO déposées par spray sont : la température du substrat, la pression d'atomisation, la distance substrat-jet et la nature de solution initiale (nature et concentration des dopants, nature du solvant).

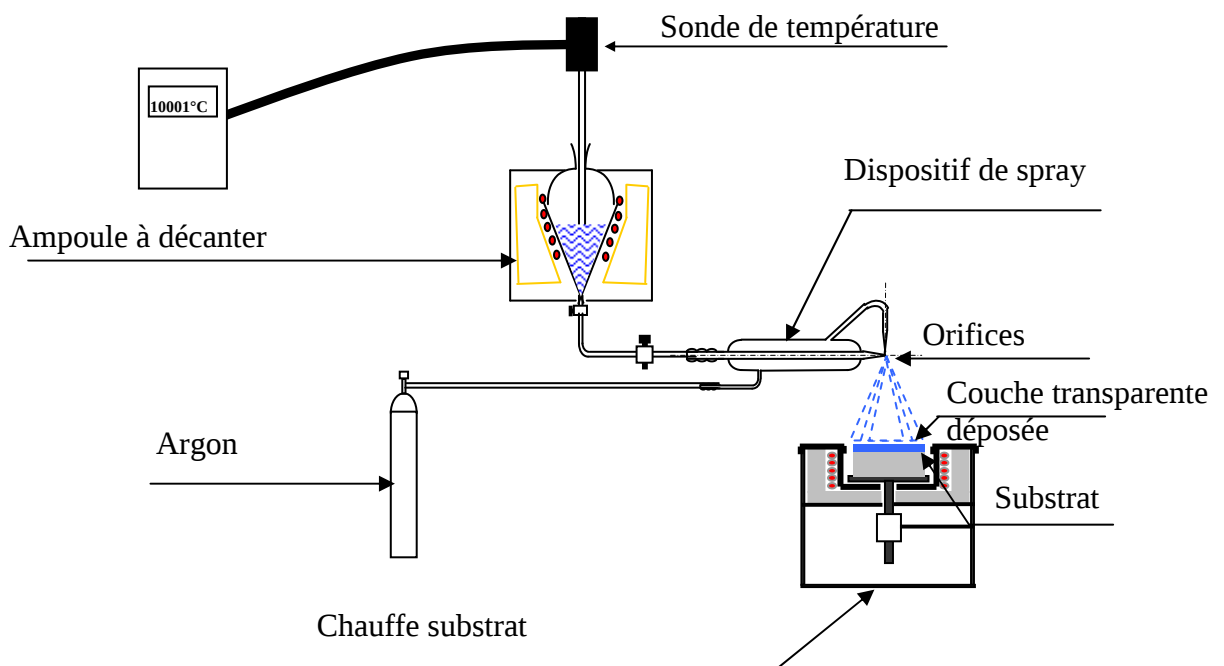
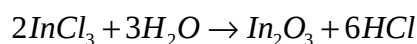
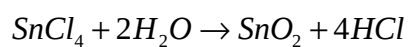


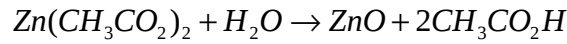
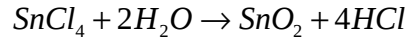
Figure 19 : schéma du dispositif spray

L'ITO s'obtient par la combinaison des deux réactions chimiques suivantes:



Chapitre1 : Les oxydes semi-conducteurs transparent ou TCO (Transparent Conductive Oxide) : Propriétés et techniques d'élaboration

Le SnO₂ et le ZnO s'obtiennent par les deux équations ci-dessous:



Le tableau ci-dessous résume les différentes propriétés des couches TCO telles que ZnO, SnO₂ et ITO déposées par spray pyrolyse

Couches TCO	Epaisseur [Å]	Mobilité $\mu [cm^2 / VS]$	Densité $n[10^{20} cm^{-3}]$	Résistivité $\rho [10^{-4} \Omega.cm]$	Transmittance Tr [%]	Référence
ITO	300	45	5.	3.1	85	[29]
ITO	1890	40	18	1,9	81	[32]
ZnO	1450	0,33	0,16	-	90	[32]
ZnO : Ga	-	2	7-9	90	85	[18]
ZnO : F	-	5	1,5-5,7	200	75-90	[34]
ZnO : Al	-	1	6	130	85	[18]
SnO ₂	2500	-	-	-	94-99,9	[34]
SnO ₂ : Sb	-	10-26	2-8	30-3	-	[18]
SnO ₂ : F	4200	28	3,8	5,8	92	[35]
SnO ₂ : F	2500 à 3000	2 18	3 8	7000 70	90	[14]

II-2-1 Influence des paramètres de dépôt de la technique spray pyrolyse sur les propriétés des films minces TCO.

II-2-1-1 Influence de la température du substrat sur les propriétés électriques et optiques du TCO

1) sur les propriétés électriques des TCO

Les figures 20 et 21 nous montrent la variation de la résistivité, de la mobilité et de la concentration en porteurs en fonction de la température du substrat pour le ZnO : F. Dans les conditions optimales, la résistivité, la mobilité et la concentration des porteurs des

films de ZnO : F déposés à la température du substrat $T = 475^{\circ}\text{C}$ sont respectivement de l'ordre de $1,5 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$, $6 \text{ cm}^2/\text{VS}$ et $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Les trois facteurs principaux qui influent sur les propriétés électriques sont la température du substrat, l'acidité et le vieillissement de la solution spray. Les faibles valeurs de la mobilité sont attribuées à la dispersion des joints de grains [34].

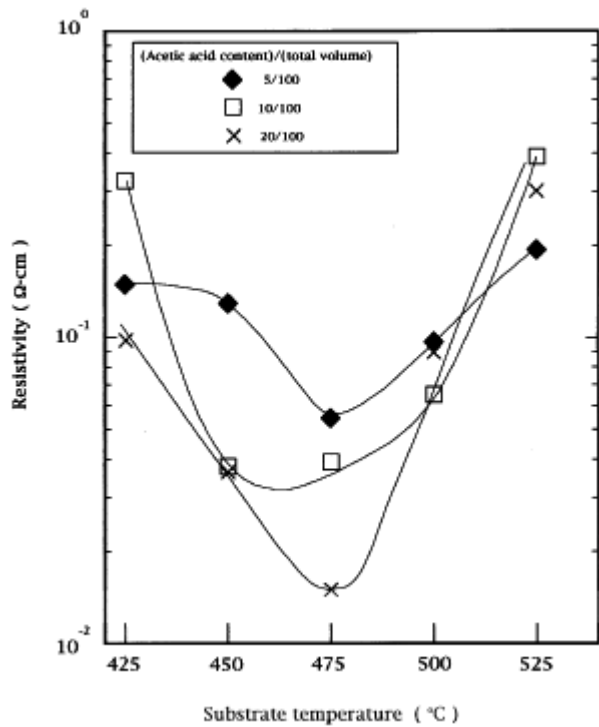


Figure 19 : résistivité électrique des films minces de ZnO : F en fonction de la température du substrat pour les trois différents volumes d'acide acétique dans la solution à spray

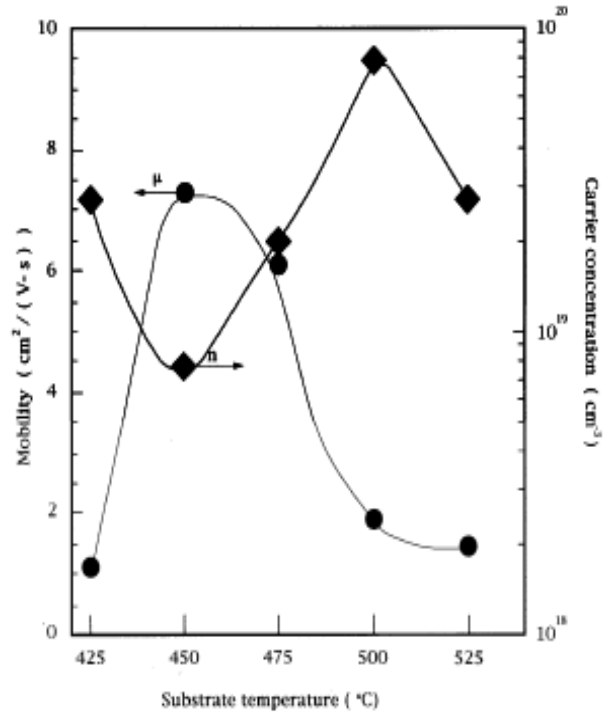


Figure 21 : mobilité et concentration en porteurs des films de ZnO : F en fonction de la température du substrat pour un volume de 20/100 d'acide acétique

La figure 22 nous montre la décroissance de la résistivité du SnO_2 avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre une valeur minimale à $T = 450^{\circ}\text{C}$; au delà de cette température elles commencent à diminuer. L'augmentation de la mobilité et de la concentration des porteurs est due à l'amélioration de la cristallinité du SnO_2 . La diminution de la concentration des porteurs à des très hautes températures est due principalement à la décroissance des sites vacants d'oxygène [36].

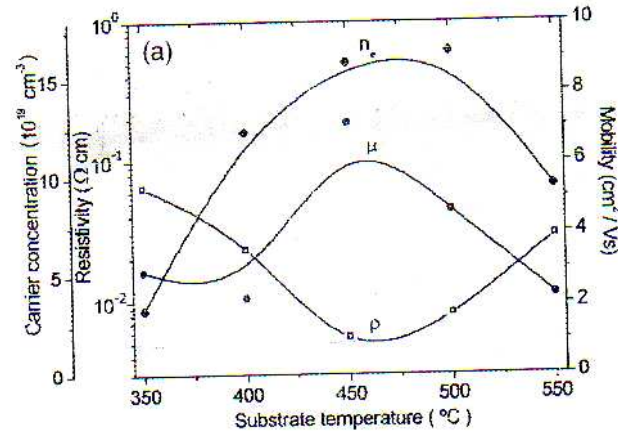


Figure 22 : propriétés électriques (ρ , μ , n) en fonction de la température du substrat pour les films de SnO_2 [36] .

2) sur les propriétés optiques des TCO

Une haute transmittance de l'ordre de 85-90 % est obtenue pour des films de $\text{ZnO} : \text{F}$ déposés sur des substrats à différentes températures. Dans le spectre visible, la transmittance augmente approximativement de 5% lorsque la température du substrat croît de 425 à 475°C (voir figure23). Dans ce spectre, l'énergie du gap peut être déduite. La figure 24 montre la variation de l'énergie du gap en fonction de la température du substrat, pour les films de $\text{ZnO} : \text{F}$ obtenus pour une molarité de zinc (0,2 M), l'augmentation de E_g est expliquée par l'effet de remplissage de bande qui mène à l'élargissement du gap optique observé sur la figure 23 [37].

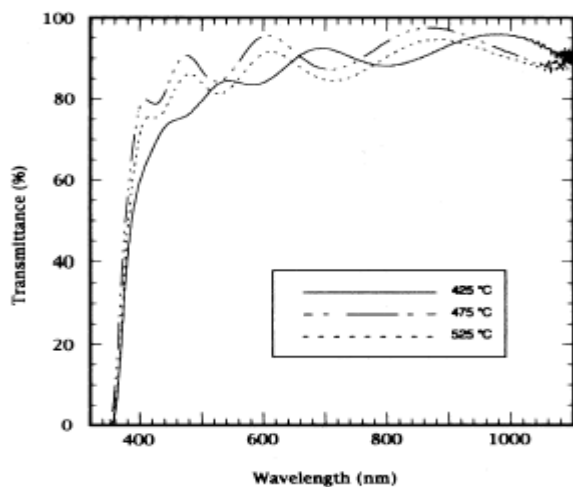


Figure23 : variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde [37].

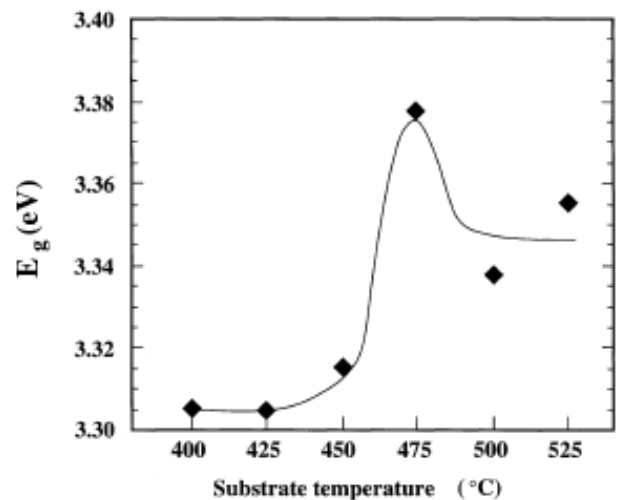


Figure24 : valeurs du gap optique en fonction de la température du substrat [37].

3) Propriétés optiques du SnO₂

La figure 25 nous montre la moyenne de la transmittance optique dans le spectre visible (400-800 nm). La transmission optique montre une augmentation à $T_s = 450^\circ\text{C}$ comparativement aux faibles valeurs de la transmission pour les autres films de SnO₂ déposés à des températures en dessous de $T_s = 450^\circ\text{C}$. L'augmentation de la transmission optique peut être due à la bonne cristallinité des films de SnO₂ [36]. A partir du graphe $\alpha^2 = f(h\nu)$, les valeurs de l'énergie du gap optique sont obtenues par extrapolation de la portion linéaire de la courbe représentée à l'intérieure de la figure 25. Les énergies du gap optique trouvées sont situées entre 3,51 et 4,10 eV (voir figure 25).

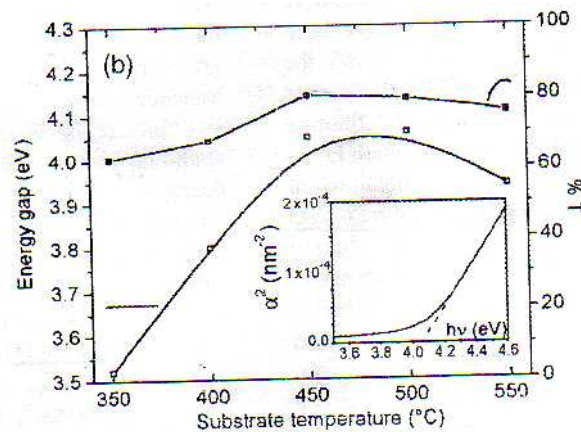


Figure 25 : variation de la transmittance optique et du gap optique des films de SnO₂ en fonction de la température du substrat. A l'intérieure de la figure, le coefficient d'absorption au carré en fonction de l'énergie du photon [36].

II-2-1-2 Influence de la concentration du dopage en fluor sur les films TCO.

1) propriétés électriques du ZnO : F

La figure 26 montre la variation de la résistivité en fonction de la concentration du dopage en fluor. Pour déposer les films de ZnO : F, deux types de solutions ont été utilisées l'une fraîche, l'autre âgée. Dans les deux cas la résistivité diminue initialement avec l'augmentation de la concentration du dopage en fluor jusqu'à atteindre une valeur minimale du rapport $[F]/[Zn]$ à 20% pour les films déposés avec la solution âgée et à $[F]/[Zn] = 30\%$ pour les films déposés avec la solution fraîche. Pour des concentrations

inférieures à 30 % les films de ZnO : F déposés avec la solution fraîche présentent une haute résistivité par rapport à ceux déposés avec une solution âgée. Cela peut être dû à l'augmentation de l'incorporation du fluor F dans la matrice du ZnO dans le cas de la solution âgée [38].

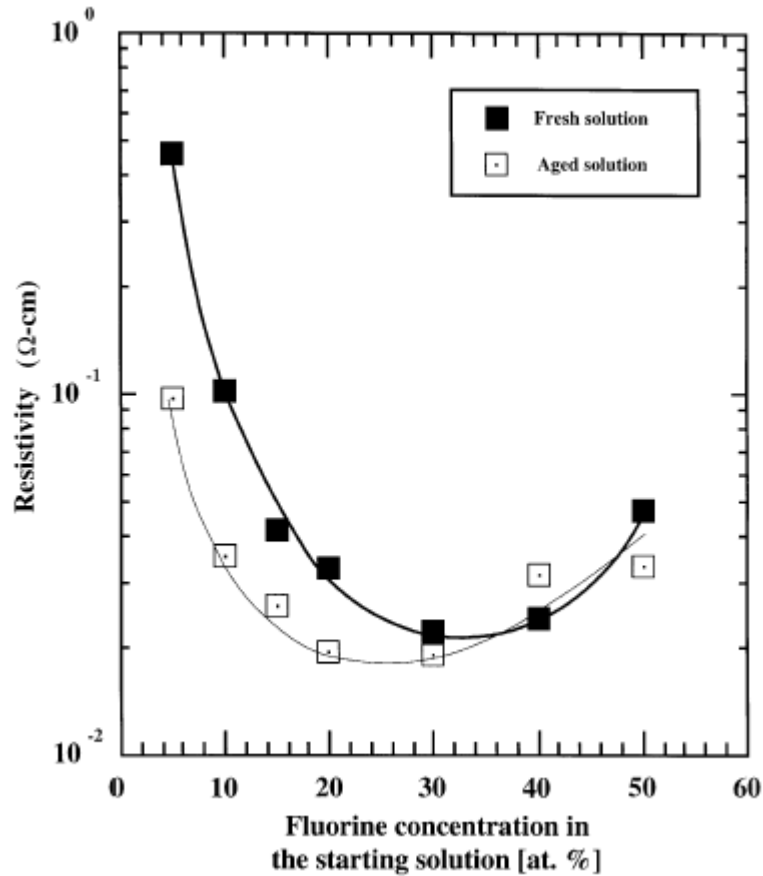


Figure 26 : résistivité électrique en fonction de la concentration en fluor dans la solution initiale pour le ZnO :F [38].

La variation de la mobilité et de la concentration en porteurs des films de ZnO : F déposés à $T_s=500^\circ\text{C}$ avec une solution âgée sont représentés à la figure 27.

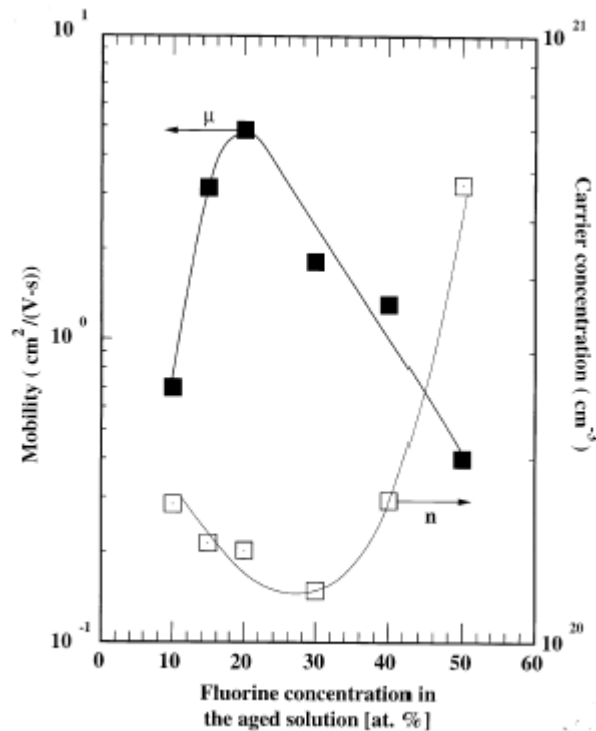


Figure 27: la mobilité et la concentration en porteurs en fonction de la concentration en fluor dans la solution initiale pour le ZnO :F [38].

Des faibles valeurs de mobilité ont été attribuées est cela est dû probablement à la dispersion des impuretés ionisées et les joints des grains causés par la réaction rapide de pyrolyse [38]. En raison de ce résultat, nous considérons que la concentration joue un rôle fondamental en abaissant la résistivité.

2) Propriétés optiques de ZnO : F

La figure 28 montre les spectres de transmission des films déposés à $T = 500^\circ\text{C}$ avec un rapport $[\text{F}]/[\text{Zn}]$ de 10%, 20% et 40% dans la solution initiale. La variation du rapport $[\text{F}]/[\text{Zn}]$ n'affecte pas nettement les propriétés optiques. En fait, pour un rapport supérieur à 10% une haute transmittance est obtenue, elle est de l'ordre de 75-80 % pour une longueur d'onde $\lambda = 550 \text{ nm}$. En dessous de ce rapport une certaine brume se présente, cela peut être dû à l'évaporation du solvant au moment où la gouttelette se dépose sur le substrat [38].

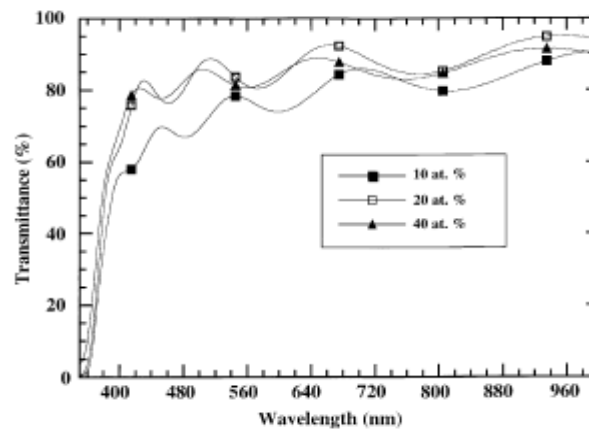


Figure 28 : spectres de transmittance pour les trois films minces de ZnO : F déposés à partir d'une vieille solution avec différents rapports $[F]/[Zn]$

3) Propriétés électrique de $SnO_2 : F$

D'après les résultats illustrés par la figure 29, les propriétés électriques (ρ , μ , n) des films de $SnO_2 : F$ dépendent fortement de la concentration du dopage en fluor. La résistivité diminue avec l'augmentation de la concentration du dopage en fluor jusqu'à atteindre son minimum pour un rapport $[F]/[Sn]$ de 45% (dans la solution), cela est dû à l'incorporation des ions du fluor dans la structure des films SnO_2 [36]. L'augmentation de la mobilité dans le cas des films $SnO_2 : F$ comparée par rapport aux films de SnO_2 non dopés peut être dû à l'augmentation de la taille des grains, la diminution du potentiel des joints de grains et l'amélioration de l'orientation des grains [36].

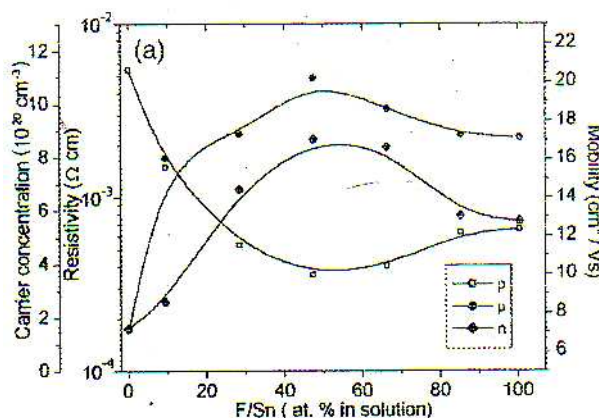


Figure 29 : variation des paramètres électriques (ρ , μ , n) en fonction du rapport de dopage $[F]/[Sn]$ dans la solution initiale pour $SnO_2 : F$ à $T_s=450^\circ C$.

4) Propriétés optiques de SnO₂ : F

La valeur de la transmission optique diminue avec l'augmentation de la concentration en fluor, ce comportement est dû à l'augmentation de la concentration n_e avec l'augmentation en fluor (voir figure 30). Les valeurs du gap optique obtenues des films de SnO₂ : F déposés sur le saphir varient entre 4,1 et 4,47 eV (voir figure 32) ; cela est dû à l'effet de Burstein- Moss [36], $E_g = E_{g0} + \Delta E_{BM}$ où E_{g0} est l'énergie du gap

intrinsèque, $\Delta E_g^{BM} = \frac{h^2}{(2m_{vc}^*)(3\pi^2 n_e)^{2/3}}$ est la valeur donnée par Burstein -Moss et E_g est

l'énergie du gap mesurée. A l'intérieur de la figure 30 (petit encadré) il est montré l'effet de Burstein- Moss, le tracé obtenu est l'énergie du gap optique des films minces en fonction de la concentration en porteurs $n^{2/3}$.

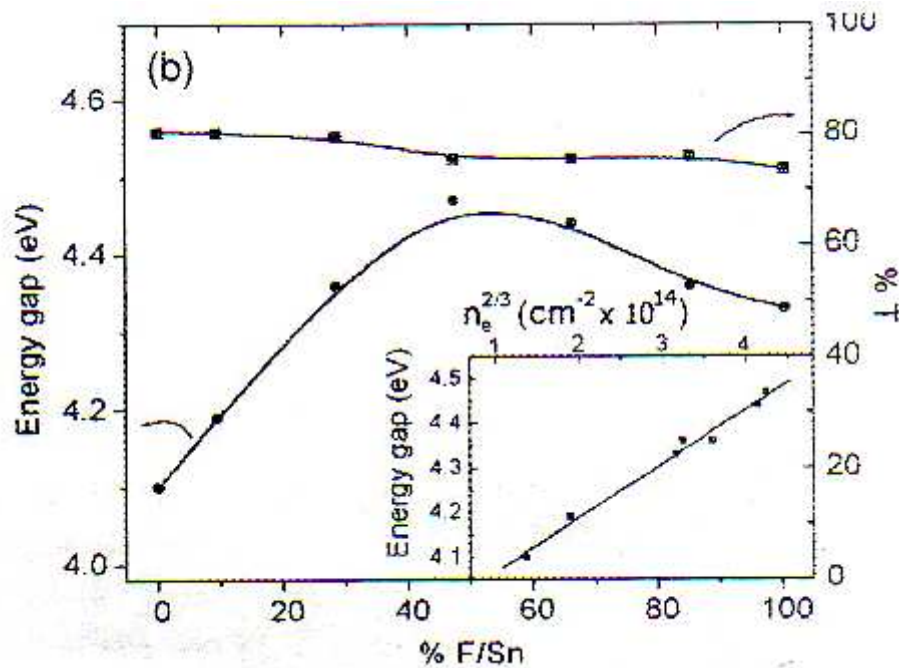


Figure 30 : variation de l'énergie du gap optique et valeurs de la transmission optique en fonction du rapport de dopage [F]/ [Sn] dans la solution initiale. Le petit encadré montre la variation de l'énergie du gap optique avec la concentration en porteurs $n^{2/3}$ [36].

II-3 Le procédé Sol- Gel ou CSD (Chemical Solution Deposition)

Le procédé sol-gel est une méthode très intéressante pour fabriquer des matériaux céramiques, des poudres, des fibres et des films minces. Il consiste en une simultanéité de l'hydrolyse et de la condensation des précurseurs chimiques.

L'idée de base du procédé sol-gel est simple : un mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide pour une réaction chimique de type polymérisation à basse température. Deux types de méthodes peuvent être mises en œuvre, conduisant soit à des gels colloïdaux, soit à des gels polymériques (voir figure 31). Les précurseurs utilisés sont soit des sels inorganiques (chlorures, nitrates, etc.....) soit des composés moléculaires (alcoolates, acétates, etc....). Ils sont dissous dans un solvant approprié. La solution obtenue est hydrolysée. On obtient soit une suspension colloïdale de fines particules, soit la formation d'un réseau de type polymère. L'hydrolyse mène à un gel qui après dessiccation conduit à un solide (xérogel). Celui-ci peut être transformé en un matériau pulvérulent, fibre, film ou verre par un traitement thermique approprié.

Cette nouvelle voie de synthèse par procédé sol-gel a été souvent utilisée pour les avantages qu'elle a pu offrir :

- l'emploi d'équipement simple.
- faible coût énergétique.
- grande pureté et meilleure homogénéité à température ambiante.

La figure 31 donne un schéma sommaire et général des étapes nécessaires à l'obtention d'un verre ou d'un matériau organique ou inorganique.

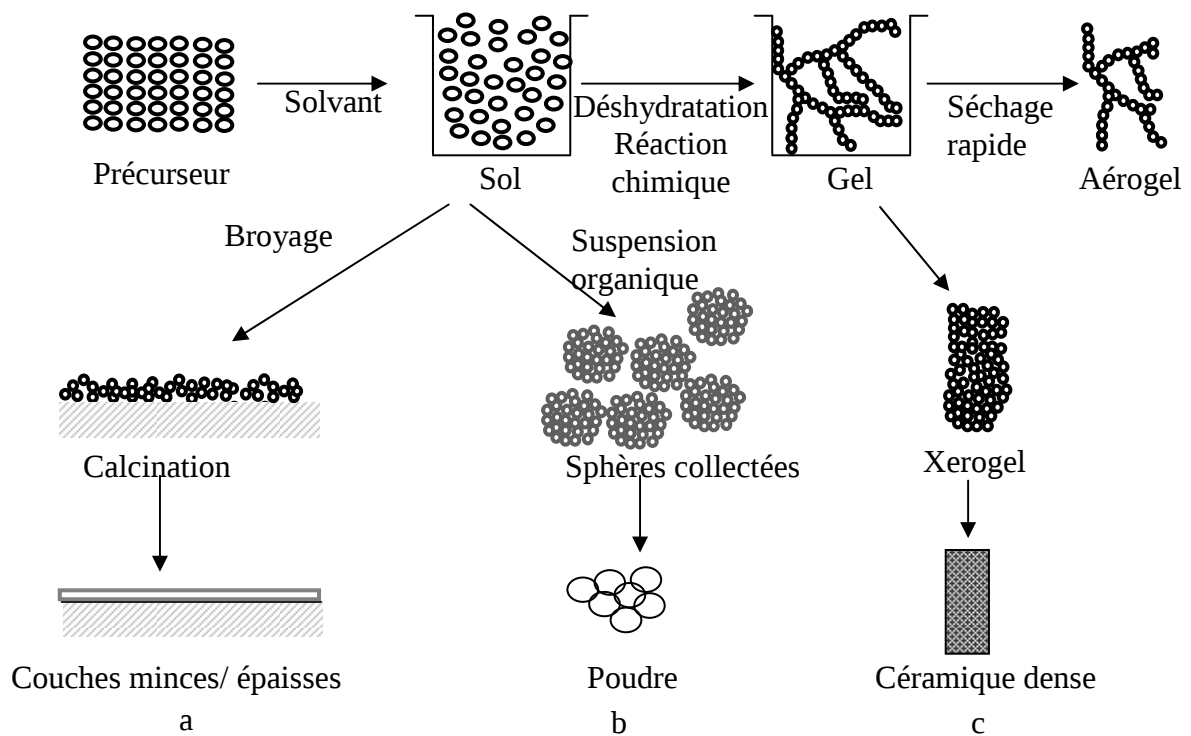


Figure31 : schéma sommaire et général des étapes suivies pour obtenir :

a- un matériau inorganique b- un matériau organique c- un verre ou un céramique

II-3-1 Les TCO avec le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel utilisé pour l'élaboration des TCO consiste en l'hydrolyse des composés métalliques dans des solutions alcooliques. Ces composés sont convertis en oxydes par hydrolyse puis par polycondensation durant et après le contact du substrat avec la solution déposée. Cette voie de chimie douce (basse température) conduit à des produits de haute pureté en partant des précurseurs purs, ainsi qu'une bonne homogénéité de dépôt sur des surfaces larges. Elle permet aussi un bon contrôle dû au taux de dopage. Les précurseurs utilisés pour l'élaboration des TCO par voie sol-gel sont [9,39 40] :

- **Pour l'oxyde d'indium dopé à l'étain**
 - InCl_3 et SnCl_4
 - Acétyl Acétonate d'Indium et d'Etain
 - Acétate d'Indium et Acétylate d'Etain

▪ **Pour l'oxyde de Zinc et l'oxyde d'étain**

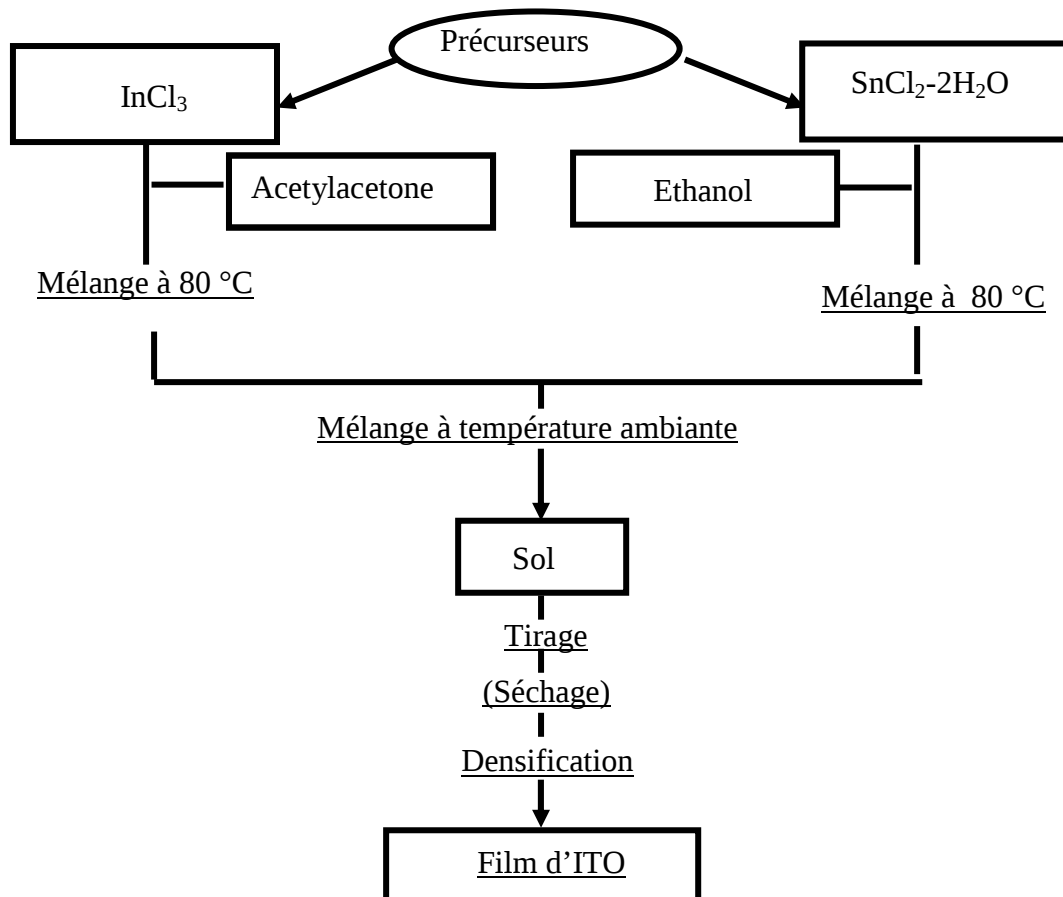
- $\text{SnCl}_4 : 5\text{H}_2\text{O}$ (Chlorure d'Etain Stannique Pentahydraté)
- $\text{SnCl}_2 : 2\text{H}_2\text{O}$ (Chlorure d'Etain Hydraté)
- $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} : 2\text{H}_2\text{O}]$ (Acétate de Zinc Déshydraté)

Les différentes étapes du procédé sol-gel sont comme suit :

- préparation chimique de la solution pour obtenir le liquide : sol
- nettoyage du substrat
- tirage sur le substrat, puis recuit pour aboutir au matériau densifié : gel

Pour la densification et la cristallisation des films de TCO sol-gel, différents essais ont été faits en modifiant l'atmosphère de recuit (à l'air, sous vide, ou sous gaz inerte) [9,41]. Les meilleures propriétés électriques et optiques sont obtenues pour des recuits sous atmosphère inerte. Les températures de recuit s'échelonnent de 400°C à 700°C.

L'organigramme ci-dessous présente la procédure de préparation des couches minces d'ITO.



II-3-2 Influence des paramètres de déposition sur les films minces de TCO

II-3-2-1 Influence du dopage en aluminium et Fluor sur la taille des grains de ZnO.

La nature de l'atmosphère de recuit (sous air ou sous atmosphère de N_2) n'influe pas trop sur la taille des grains de ZnO, par contre le type et la concentration du dopage jouent un rôle très important sur les films minces de ZnO. Ainsi les films minces de ZnO : Al présentent des petits grains par rapport à ceux de ZnO : F. Pour ce dernier, de plus grandes valeurs de la taille des grains sont obtenues pour des concentrations en dopage variant entre 0,5 et 4 %. D'autre part la taille des grains pour les films de ZnO : Al diminue, rapidement, de 275 à 100 Å au fur et à mesure que la concentration d'aluminium augmente en solution. Cela est dû probablement à la formation des agrégats de Al_2O_3 aux joints des grains de ZnO. La taille des grains des films de ZnO : F : Al à la concentration de 0,25% est 265 Å (voir figure 34).

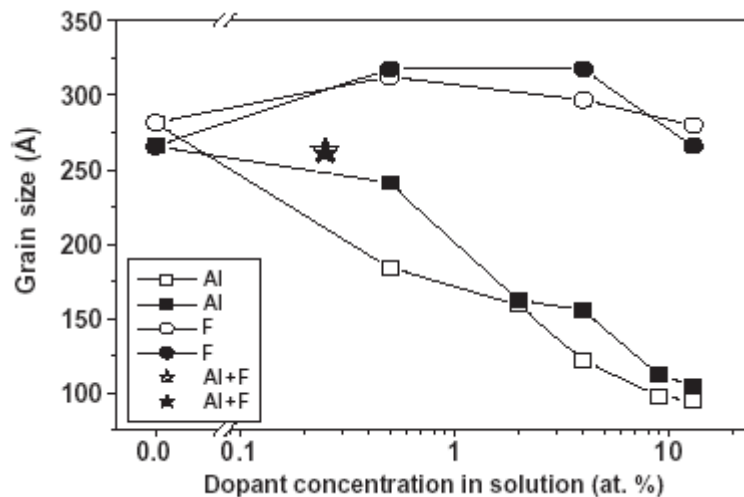


Figure 34: taille des grains des films minces de ZnO : Al, F et ZnO : Al : F, recuits sous atmosphère ouverte (□, ○, ☆), et sous atmosphère ouverte + 96 : 4 N₂/H₂ (■, ●, ★), en fonction de la concentration du dopage en solution.

II-3-2-2 Effet du recuit thermique sur les propriétés structurales des films minces de ZnO

En général, les recuits thermiques ont pour but d'améliorer les propriétés des couches minces. R.ghosh et al.[6] ont étudié l'effet des différentes atmosphères de recuits (sous vide, sous air et sous atmosphère de N₂) sur les propriétés des couches de ZnO déposés par sol-gel. Ils ont observé que les couches de ZnO recuites sous air présentent une orientation préférentielle (002) tandis que celles recuites sous vide et sous atmosphère de N₂ restent toujours polycristallines avec des orientations aléatoires comme le montrent les spectres de diffraction de la figure 33.

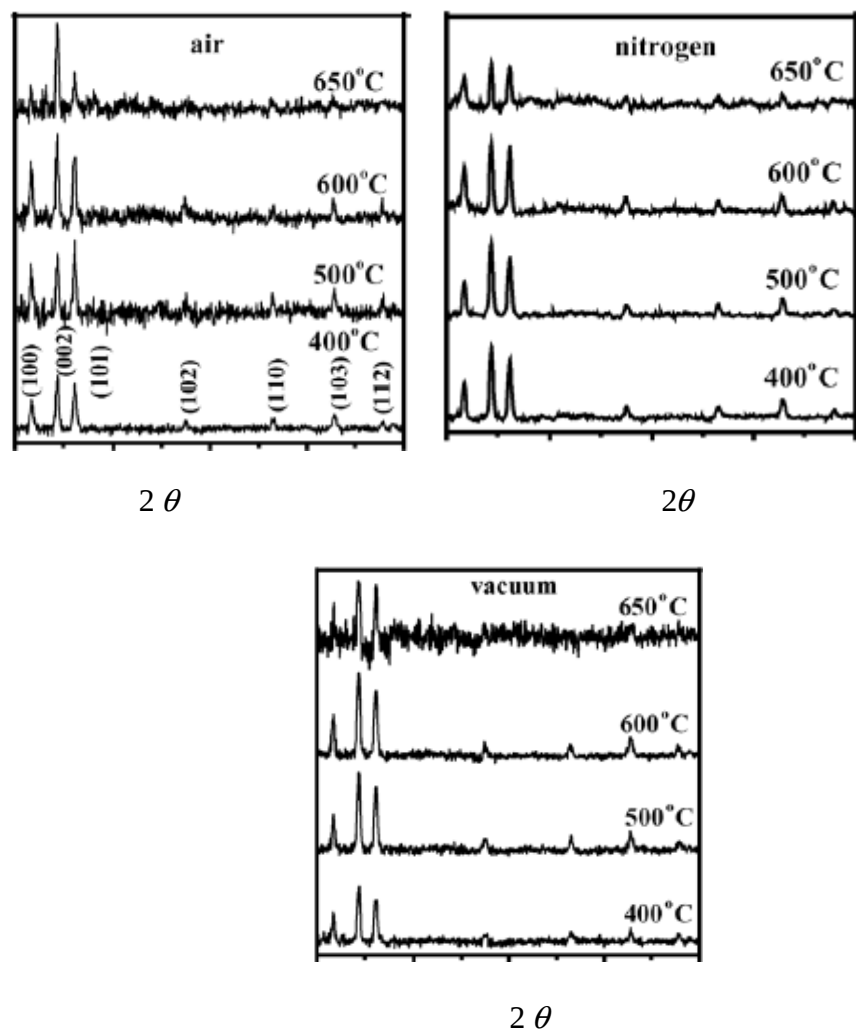


Figure33 : spectres RDX des couches de ZnO obtenues par Sol gel recuites sous différentes atmosphères.

Chapitre1 : Les oxydes semi-conducteurs transparent ou TCO (Transparent Conductive Oxide) : Propriétés et techniques d'élaboration

Le tableau ci-dessous résume les différentes propriétés des couches TCO telles que ZnO, SnO₂ et ITO déposées par technique sol-gel.

Couche minces	Epaisseur [nm]	Mobilité μ [cm ² /VS]	Densité n [cm ⁻³]	Résistivité ρ [Ω .cm]	Transmittance [%]	référence
ZnO	5,5	10,3	$8,9.10^{19}$	$6,8.10^{-3}$	90	[42]
ZnO : Al	-	5,5	$4,9.10^{20}$	$2,5.10^{-3}$	-	[43]
ZnO :Al :F	-	27	-	$\sim 10^{-3}$	>90	[41]
SnO ₂ : Sb	200	-	-	$\sigma = 1,2.10^{-2}$	97,1	[44]
SnO ₂ : Sb	288	-	-	$6,5.10^{-3}$	80	[45]
ITO	-	19	$5,6.10^{20}$	$5,8.10^{-4}$	-	[1]

Références

1. K Douadi, Elaboration et caractérisation des films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-gel, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon1, (2002).
2. R G. Gordon and al., Application and processing of transparent conducting oxides, MRS Bulletin, 25, (2000), 53.
3. T. Minami and al., New type transparent conducting oxide, MRS Bulletin (2000), 38- 44.
4. R.G. Gordon, Criteria for choosing transparent conductors, MRS Bulletin (2000), 52-57.
5. T. Minami and al., Transparent conducting oxides semi conductors for transparent electrodes, Semicond.Sci Techno ,20, (2005), 35-43.
6. F. Sylvie, L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2003).
7. M. Goudjil, Etude et réalisation des dépôts par CVD de ZnO transparent sur silicium : Application photovoltaïque, mémoire de Magister, UMMTO, (2007).
8. V Bhosle, Novel Transparent Conductors Based on Molybdenum Oxide and Gallium Doped ZnO, Doctoral Thesis, Materials Science and Engineering, Raleigh, North Carolina, (2007).
9. A. El amrani, Etude des comportements statiques et dynamique de dispositifs phototransistor et photocoupleur organiques, Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale Science - Technologie -Santé, Faculté des Sciences et Technique de Limoges XLIM-Département Minacom, (2008).

10. D. Vaufrey, Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques, Thèse de Doctorat, L'Ecole Centrale de Lyon Spécialité : Dispositifs de l'électronique intégrée, Laboratoire d'Electronique, Optoélectronique et Micro-systèmes UMR CNRS 5512, (2003).
11. H. Scott and al., Calculation of the electronic and optical properties of indium tin oxide by density function theory, Chemical Physics, 300, (2004), 285- 293.
12. Z. Jainming, Indium tin oxide (ITO) deposition, patterning, and schottky contact fabrication, Master of Science in Microelectronic Engineering, New York, (2005).
13. J.D. Lacoste, Vers une ingénierie de bandes des cellules solaires à hétérojonctions a-Si:H/c-Si, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Spécialité : Science des Matériaux LPICM - Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces, (2007).
14. N. Baudin, Dépôt de couches minces d'oxyde d'étain pur ou dopé par procédé plasma CVD basse pression, Thèse de Doctorat, Université Paris VI Pierre et Marie Curie, Ecole Doctorale : Génie des Procédés et Haute Technologie, (2001).
15. A. Chandra and al., Grain size dependent electrical studies on nanocrystalline SnO₂, Material Chemistry and Physics, (2006), 72-78.
16. A.M.B. Van Mol, Chemical vapour deposition of tin oxide thin film, Thèse de Doctorat, Eindhoven University, (2003).
17. K. Lagha, Etude et réalisation du semi-conducteur transparent SnO₂ par APCVD: Application photovoltaïque, Mémoire de Magister, UMMTO, (2005).
18. S. Maifi, Etude d'une structure électronique de type M-I-S-S à partir de substrat de silicium et de dépôts de semiconducteurs transparents : Application photovoltaïque, Mémoire de Magister, UMMTO, (2007).

Chapitre1 : Les oxydes semi-conducteurs transparent ou TCO (Transparent Conductive Oxide) : Propriétés et techniques d'élaboration

19. S.K. Keun and al., Surface morphologies and electrical properties of antimony-doped tin oxide films deposited by plasma-enhanced chemical vapour deposition, Surface and Coating Technology, 136, (2001), 229-236.
20. N. Serlgent, Dioxyde d'étain : Synthèse, caractérisation et études des interactions avec différents gaz polluants application à la catalyse de Nox Saint -Etienne, (2003).
21. J. Joseph and al., Physical properties of Dy and La doped SnO₂ thin films prepared by a cost effective vapour deposition technique, Cryst. Res. Tehnol, 4, N° 10, (2006), 1020-1026.
22. A.T. Silver et al., Propriétés électriques et optiques de couches minces de ZnO et ZnO dopé l'indium, obtenues par le procédé pyrosol, J. Physics III, France (1992), 1287-1303.
23. S. Zouhair, Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaire de nanoparticules de couches minces à base de ZnO, Thèse de Doctorat, Université d'Angers, Université d'Ibn Tofail, (2007).
24. H. Czternastek and al., ZnO thin film prepared by high pressure magnetron sputtering. Opto- electronics review, 12 , (2004), 49-52.
25. A. Moustaghfir, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc : Application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales (Spécialité : Chimie, Sciences des Matériaux), (2004).
26. A. Fouchet, Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé, Thèse de Doctorat, Université de Caen / Basse-Normandie, Laboratoire Crismat-Ensicaen, (2006).
27. U. Ozgur and al., A comprehensive review of ZnO materials and divices, Journal of Applied Physics, 98, (2005).

28. C.J Sheppard and al., Structural and optical characterization of α Si:H and ZnO. Master Thesis, Rand, Afrikaans University, (2000).
29. H. Tahi, Etude et réalisation d'un bâti de recuit pour les couches minces semi-conductrices transparentes (TCO), Mémoire de Magister, UMMTO, (2005).
30. L.Haifan and al., Atmospheric pressure chemical vapour deposition of transparent conducting films of Fluorine doped Zinc oxide and their application to amorphous silicon solar cells, Mater Sci, 42, (2007), 6388-6399.
- .
31. H. Soto and al., Transparent conducting ZnO thin films prepared on low temperature substrates by chemical vapour deposition using $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, Thin Solid Films, 246, (1994), 65 -70.
32. Y. Sawada and al., Highly-conducting indium-tin oxide transparent films fabricated by spary CVD using solution of indium chloride and tin (II) chloride, Thin Solid Films ,409, (2002), 46-50.
33. K. Nese and al., Metal-semi conductor transition in undoped ZnO films deposited by spray pyrolysis, Physica B, (2008).
34. D. Olveram and al., Effect of the substrate temperature and acidity of the spray solution on the physical properties of F-doped ZnO thin films deposited by chemical spray, Solar Energy Material & Solar Cells ,71, (2002).
35. F. Tatsuo and al., Low temperature of highly crystallized transparent conductive fluorine- doped tin oxide films by intermittent spray pyrolysis deposition, Solar Energy Materials & and Solar Cells , 82, (2004), 567-575.
36. M. Arturo and al., Effect of the fluorine content on the structural and electrical properties of SnO_2 and ZnO-SnO_2 thin films prepared by spary perolysis, Thin Solid Films ,483, (2005), 107-113.

37. M de la L. Olvera and al., Characteristics of ZnO:F thin films deposited by chemical spray: Effect of the molarity and the doping concentration, Thin Solid Films, 394, (2001),
38. M de la L .Olvera and al., ZnO:F thin films deposited by Chemical spray: effect of the fluorine concentration in the starting solution, Solar Energy Material & Solar Cells, 73, (2002), 425- 433.
39. Gu. Feng and al., Synthesis and luminescence properties of SnO₂ nanoparticles, Chemical Physics Letters, 372, (2003), 451- 454.
40. S. Hwangbo and al., Photoluminescence of ZnO layer on commercial glass substrate prepared by sol-gel process, Ceramics International ,34, (2008), 1237-1239.
41. D.C.A. Juarez and al., Low-resistivity ZnO:F:Al transparent thin films, Solar Energy Materials & Solar Cells, 82, (2004), 35 - 43.
42. N.B.Tahar and al., Effects of individual layer thickness on microstructure and optoelectronic properties of sol-gel driven zinc- oxide thin films, J.AM.Ceram. Soc, 91, (2008), 846-851.
43. R.B.H Tahar and al., Crystallographic orientation in pure and aluminium-doped zinc oxide thin films prepared by sol-gel technique.J.Am.Ceram.Soc, 88 , (2005), 1725 - 1728.
44. Li.Ying and al., Fine pattern fabrication on SnO₂: Sb thin films formed by sol gel process, Surf Interface Anal, 38, (2006), 1291-1295.
45. T.R.Giraldi and al., Effect of thickness of the electrical and optical properties of Sb doped SnO₂ thin films, Journal of electron ceramics ,13, (2004), 159-165.

Chapitre II :

Techniques de caractérisations STM et AFM

II-1 Introduction

Dans ce chapitre, nous étudions le principe de fonctionnement des deux techniques de caractérisation STM et AFM ainsi que les différents modes d'imageries utilisés dans ces deux techniques et leurs principaux aspects techniques relatifs à la construction de ces microscopes.

En 1981, la mise au point du premier STM par Binnig et Rohrer au Laboratoire de recherche IBM de Lausanne en Suisse [1,2] a été le signal de départ au développement de toute une série de techniques de mesure permettant d'obtenir des informations locales sur les échantillons. Les deux inventeurs ont été récompensés dès 1986 par le Prix Nobel de Physique pour cette innovation révolutionnaire.

Ces techniques de microscopie sont connues sous l'appellation de « Scanning Probe Microscopy » ou microscopie à champ proche, (littéralement : microscopie à sonde balayante). Ces nouveaux moyens d'investigation rendent possible, par exemple, l'étude de la surface de matériaux avec une résolution atomique. Quelques unes de ces techniques, généralement identifiées par leurs acronymes anglais sont brièvement présentées dans le tableau II-1.

Principe de base		Donne des information sur	remarques
Modification			
STM	Scanning Tunneling Microscopy	Topographie, structure électronique des métaux et semi conducteurs	Meilleures résolutions atomiques, inadapté aux matériaux isolants.
BEEM	Balistic Electron-Emission Microscopy	Propriétés électroniques sous la surface.	Nécessite une barrière de shottky déposée sur l'échantillon.
AFM	Atomic Force Microscopy	Topographie pour tout type de matériau	Système le plus répandu peut remplacer le microscope électronique à balayage
NC and Tapping mode	Non -contact mode, Tapping mode	propriétés élastiques	
LFM	Latéral Force Microscopy	Coefficient de friction	
MFM	Magnetic Force Microscopy	Propriétés magnétiques	
EFM	Electrostatic Force Microscopy	Propriétés électriques concentrations des dopants	
NSOM (SNOM)	Nier -Field Scanning Optical Microscopy	Propriétés optiques	Données difficiles à interpreter
Thermal Microscope	Scanning Thermal Microscope	Topographie, variation de température	

Tableau II-1 : les diverses techniques de microscopie à champ proche [2]

Les principes de base de toutes ces techniques sont semblables :

- un échantillon est monté sur des céramiques piézoélectriques. Le contrôle par une électronique précise des tensions appliquées à ces céramiques permet de déplacer l'échantillon dans les directions X et Y (voir figure 1). Des déplacements précis à quelques fractions d'Angstrom sont possibles ;
- une sonde est approchée de la surface de l'échantillon ;
- l'interaction entre la sonde et la surface produit un signal S, qui peut être un courant électrique, une force ou l'atténuation d'une amplitude d'oscillation...

- un circuit de retour (feedback loop) analyse S et ajuste le déplacement selon Z pour que S atteigne ou maintienne une valeur de consigne S_0 pré-définie ;
- lors du balayage de la surface selon X et Y (scanning mode), afin de conserver S aussi proche que possible de S_0 , le piézo selon Z définit une fonction $Z(X,Y)$ qui est appelée topographie ;
- d'autres signaux peuvent être acquis simultanément lors du balayage de la surface.

La résolution spatiale obtenue dépend, d'une part, de la géométrie de la pointe et ; d'autre part, de la nature des interactions mises en jeu.

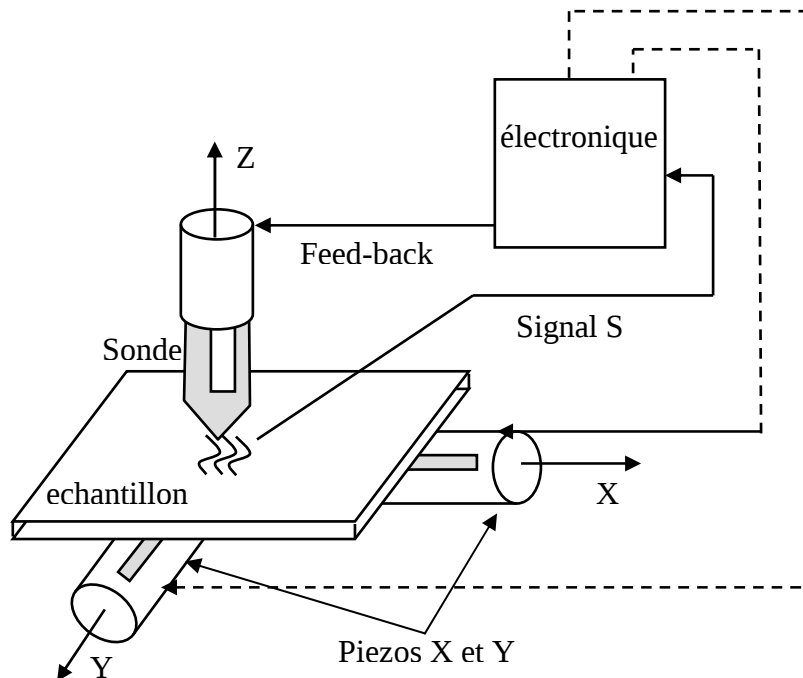


Figure 1 : schéma simplifié d'un système à sonde locale. Le déplacement de l'échantillon selon X et Y est assuré par deux piézo-céramiques asservies. La hauteur de la sonde selon Z est contrôlée par un signal S résultant de l'interaction entre la sonde et l'échantillon.

II-2 La microscopie à effet tunnel ou STM (Scanning Tunneling Microscopy)

II-2-1 L'effet tunnel

Le principe de la STM repose sur un effet quantique : l'effet tunnel [3,4]. Cet effet a été découvert en 1928 et mis en évidence dans des structures de type condensateur sandwich plan « métal- isolant- métal ». L'isolant peut être le vide, l'air ou un liquide quelconque. C'est cette large gamme d'utilisations qui donne à la microscopie tunnel toute son importance.

En physique classique, une particule possédant une énergie E ne peut pas franchir une barrière de potentiel dont la hauteur V supérieure à son énergie (voir figure 2-a). En mécanique quantique, on décrit une particule par une énergie E dont la fonction d'onde ψ (dualité onde corpuscule) est sinusoïdale à l'intérieur du matériau et exponentiellement décroissante à la sortie de ce dernier (dans l'air ou l'isolant). Ainsi même dans le cas où E est inférieure à V la probabilité de retrouver la particule de l'autre côté de la barrière n'est pas nulle (voir figure 2-b), c'est ce phénomène qu'on appelle « **effet tunnel** ».

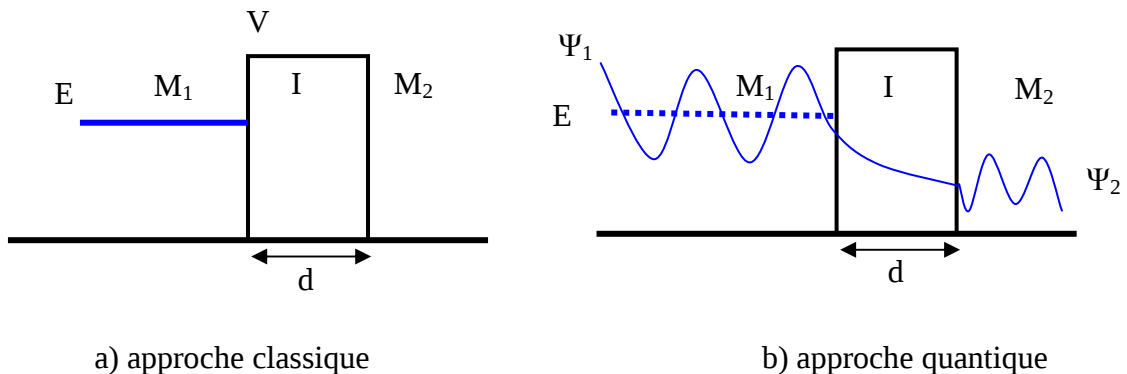


Figure 2 : comportement d'une particule d'énergie E devant une barrière de potentiel V (où $E < V$) ; a) approche classique ; b) approche quantique.

Dès lors, en rapprochant deux métaux (électrodes) 1 et 2 à une distance d , deux cas de figures peuvent se présenter :

- la distance d est trop importante pour que les matériaux puissent interagir. La barrière est trop large, et il ne se passe rien. Les niveaux de Fermi E_{F1} et E_{F2} ne sont pas modifiés (voir figure 3-a).

- la distance est très petite (distance inférieure à 2nm [3]) la barrière devient mince et les électrons vont passer du milieu 2 vers le milieu 1 par effet tunnel , ce transfert d'électrons [5] va créer un potentiel électrique : $\Delta\phi = \phi_1 - \phi_2$, ce qui aura pour conséquence d'égaliser les niveaux de Fermi E_{F1} et E_{F2} (voir figure 3-b)

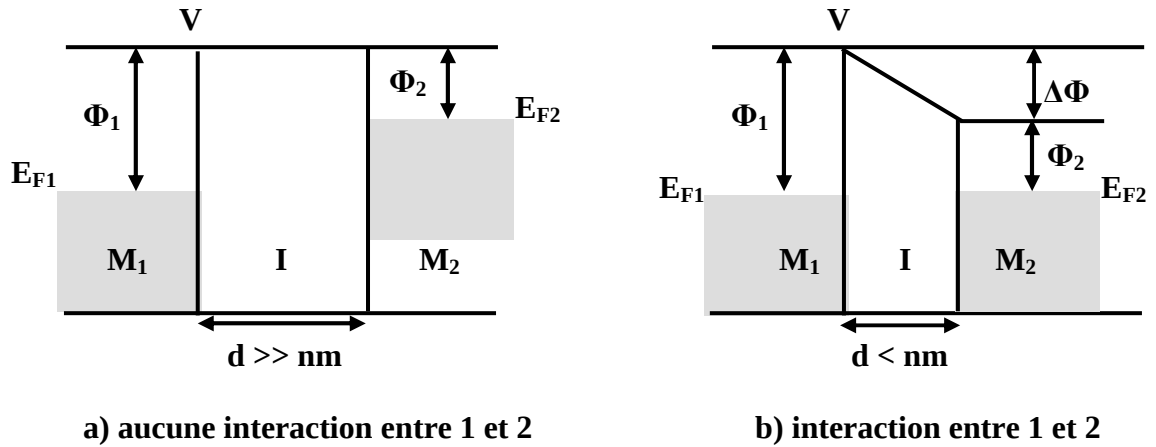


Figure 3 : modification des niveaux de Fermi en fonction de la distance de séparation des deux métaux.

Dans ce cas, à l'équilibre thermodynamique, il n'y aura plus de transfert d'électrons, donc plus de courant tunnel. Pour avoir un courant tunnel permanent, on applique une tension V entre les deux milieux. On modifiera l'équilibre des niveaux de Fermi entre les deux matériaux (dans notre cas E_{F2}) d'une valeur eV (voir figure 4).

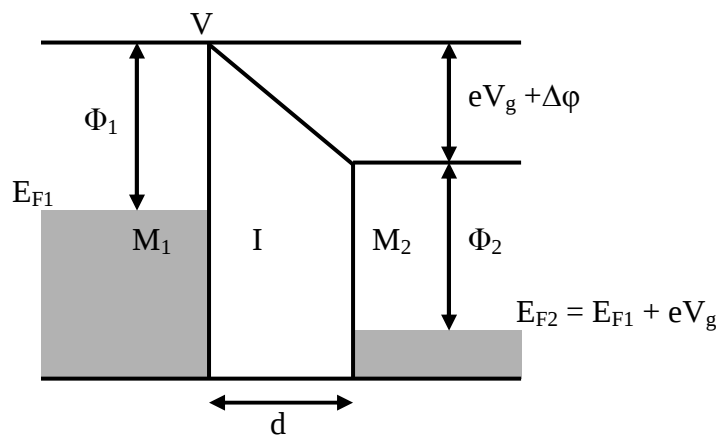


Figure 4: modification des niveaux de Fermi sous l'influence d'une tension V .

En appliquant une faible tension devant le travail de sortie ($V \ll \phi$) entre les deux métaux, le courant tunnel résultant lié à la tension est donné par la relation suivante [5] :

$$I_T \propto V \exp(-2\gamma d) \text{ où } \gamma \propto \frac{\phi_1 + \phi_2}{2}$$

II-2-2 Principe de la microscopie à effet tunnel.

La microscopie à effet tunnel repose sur le principe suivant :

- une pointe métallique, en général en tungstène, platine, platine-iridium,..) est solidaire de trois céramiques piézoélectrique (X,Y,Z)
- la céramique Z contrôle la distance de la pointe à la surface à analyser, tandis que X et Y permettent le déplacement de la pointe parallèlement à celui-ci (figure 6)
- une différence de potentiel V est appliquée entre la pointe et l'échantillon : un courant tunnel passe alors entre les deux électrodes par effet tunnel.

Le courant tunnel est en fait asservi à une valeur de référence et on agit en conséquence sur la tension appliquée à la céramique Z de façon à maintenir le courant tunnel constant. Cette tension est alors enregistrée en fonction de la position latérale de la pointe au dessus de la surface. Dans ces conditions on obtient une image $V_z(X,Y)$ qui représente la topographie de la surface.

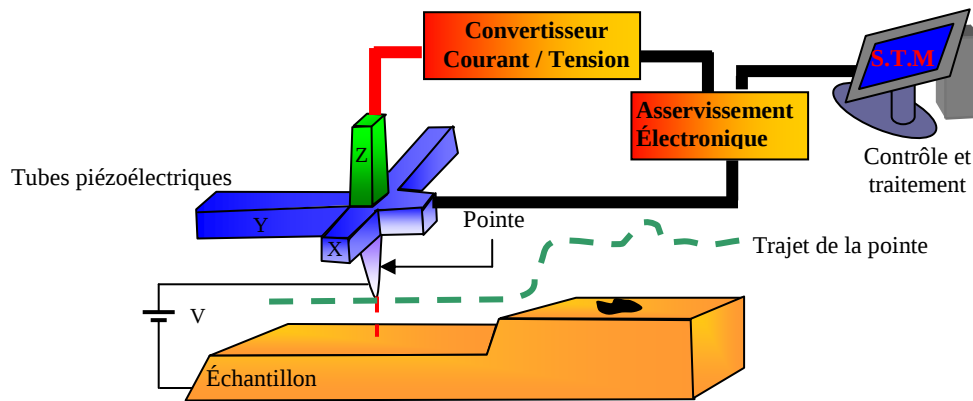


Figure 5: principe de la microscopie à effet tunnel

Dans certaines circonstances, les atomes individuels (ou molécules individuelles) peuvent être résolus et observés ; on parle alors d'une résolution atomiques (ou résolution moléculaire). En conséquence, une capacité spectaculaire de cet instrument, démontré pour la première fois par D.Eigler et Schweizer en 1990, est la possibilité de manipuler ces atomes individuels, adsorbés par exemple sur des surfaces métalliques ou semi-conductrices [7].

II-2-3 Modes d'imagerie

II-2-3-1 Mode topographique à courant constant

Dans ce mode [7], (comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe précédent), la hauteur de la pointe est régulée par une boucle de rétroaction électrique afin de maintenir le courant tunnel constant pendant le balayage et enregistrée sous forme d'image $Z(X, Y)$. Ce mode est utilisé pour des échantillons présentant des rugosités importantes, car il permet en premier lieu d'avoir une topographie d'ensemble de la surface puisque la pointe étant constamment asservie, elle ne risque pas en principe de toucher la surface. Ce mode est utilisé aussi pour le balayage des aires étendues, supérieures à $10 \times 10 \text{ nm}^2$ (voir figure 6-A).

II-2-3-2 Mode topographique à hauteur constante

Dans le mode à hauteur constante, la pointe se déplace parallèlement au plan moyen de la surface (voir figure 6-B) et les variations d'intensité de courant seront enregistrées. Ce mode est réservé à l'étude des surfaces planes présentant de faibles rugosités (quelques Angstroms) ou des aires beaucoup plus petites ($< 10 \times 10 \text{ nm}^2$). Ce mode présente l'avantage de pouvoir balayer la surface rapidement.

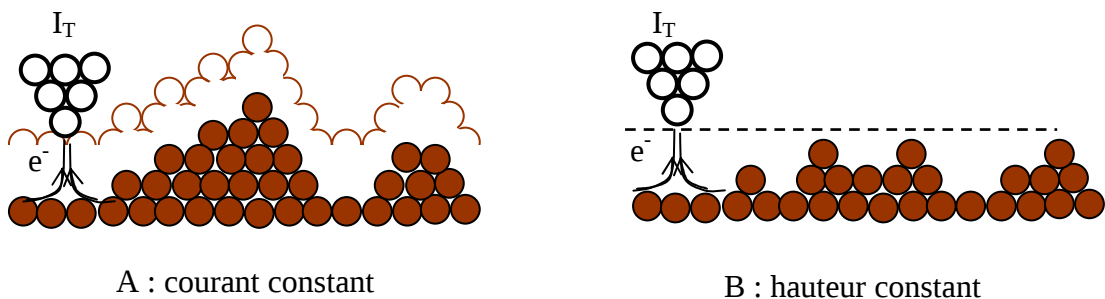


Figure 6 : mode de fonctionnement du microscope à effet tunnel.

II-2-3-3 Modes d'imagerie spectroscopiques

Ces modes sont les plus sophistiqués de l'application du STM. Cela permet de sonder localement diverses propriétés de la surface ou de l'interface en fonction de la position. Il y'a principalement deux façons d'effectuer une spectroscopie résolue spatialement. Le premier mode, introduit par Hamers [7] en 1990 est un mode topographie-spectroscopie ou CITS (Current Imaging Tunneling Spectroscopy). Le second est un mode d'imagerie

spectroscopique sélectif en énergie ou SESI (Selectif Energy Spectroscopic Imaging) [7] utilisé par Hess et Al [7] en 1989.

- pour le mode CITS, au cours du balayage de la surface à courant constant, on enregistre une image de courant tunnel I en fonction de V . Le principe est que pour chaque point de spectroscopie voulu, le balayage XY est interrompu et on gèle la boucle d'asservissement en courant afin de réaliser le relevé $I(V)$. Ce mode est lent, et en général, les nombreuses interruptions de balayage peuvent affecter la qualité de l'image topographique.
- pour le mode SESI, on module la tension appliquée entre la pointe et l'échantillon par une faible tension alternative ΔV . Il faut que la fréquence de modulation soit supérieure à celle de coupure de la boucle d'asservissement afin qu'elle n'interagisse pas sur la résolution des images topographiques. Le signal mesuré sera l'image de la densité d'états électroniques $\rho(E)$ à la tension V . A l'inverse de la CITS ce mode est beaucoup plus rapide, à balayage continu.

II-2-4 Résolution spatiale du microscope à effet tunnel

II-2-4 -1 La résolution verticale

La résolution verticale vient de la dépendance exponentielle décroissante du courant tunnel à travers la barrière de potentiel. Si on compare des variations de courant autour de la valeur de consigne, le rapport des deux courants tunnel se met sous la forme suivante [5] :

$$\frac{I_{T1}}{I_{T2}} = \exp(-2\gamma \cdot \Delta d) \quad \text{avec} \quad \Delta d = d_1 - d_2$$

où d est la distance entre deux valeurs d'épaisseur de barrière de potentiel.

II-2-4 -2 La résolution latérale

La résolution latérale (ΔX) est définie comme étant la plus petite distance entre deux points d'une surface qu'on peut distinguer suivant les axes X et Y .

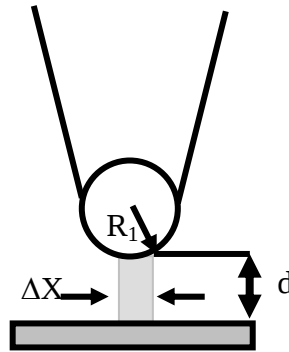


Figure 7: résolution latérale (ΔX) du STM dans le modèle de *Tersoff et Hamann*.

Dans le modèle de *Tersoff et Hamann* la valeur de (ΔX) est exprimée par la relation [5] :

$$\Delta X = \sqrt{2 \frac{R_1 + d}{\gamma}}$$

II-2-5 Eléments d'instrumentations du microscope à effet tunnel

D'un point de vue général, un microscope à effet tunnel comporte cinq éléments indispensables : un élément piézoélectrique, un système antivibratoire, une pointe métallique, un système d'approche et une boucle de régulation (d'asservissement).

II-2-5-1 Eléments piézoélectriques

La piézoélectricité a été prévue et expliquée pour la première fois par les frères Curie en 1980 [8]. C'est la propriété de certains cristaux de produire la charge électrique une fois soumis à une contrainte. Cet effet est dû à la qualité intrinsèque du matériau. Réciproquement, l'application d'un champ électrique à un cristal piézoélectrique a comme conséquence une déformation géométrique du cristal (c'est l'effet piézoélectrique inverse). Pour un élément piézoélectrique, les interactions entre les comportements électriques et mécaniques sont décrites par les relations suivantes [9] :

$$\begin{cases} S = s^E T + dE \\ D = dT + \epsilon^T E \end{cases}$$

avec

D : le déplacement diélectrique

S : l'étirement du matériau

E : le champ électrique appliqué

T : la tension

ε : la permittivité du matériau

s : l'inverse du module de Young

d : l'étirement par l'unité de champ appliqué

Les exposants indiquent la quantité gardée constante. Exemple s^E est l'inverse du module de Young sous champ constant.

Dans les premières conceptions du STM des barres de PZT (Plomb, Zirconium et Titanium) ont été employées. Trois barres reliées orthogonalement formant un trépied ont été employées pour le déplacement dans des directions suivant X, Y, Z. Cependant, cet arrangement devient ennuyeux pour les grands déplacements dans une direction couplant au mouvement d'une autre direction perpendiculaire.

Récemment les tubes de PZT sont employés pour les conceptions de STM. Dans le cas représenté ci-dessous, à la figure 7, le matériel piézoélectrique est sous forme d'un tube de 1,27 cm de longueur, 0,635 cm de diamètre et 0,051 cm d'épaisseur [1]. Il est enduit de l'intérieur et de l'extérieur par du nickel. Le contact extérieur est divisé en quatre sections équivalentes. En appliquant des tensions adéquates à ces quatre contacts, les mouvements X et Y peuvent être effectués. L'application d'une tension positive entre le centre du tube et les contacts extérieurs provoque l'élongation du tube (mouvement suivant Z).

Les avantages du tube PZT sont les suivants :

- la configuration tubulaire est plus rigide que celle du trépied ;
- ses fréquences de résonance sont beaucoup plus hautes que celles des barres formant le trépied (40 Khertz sur la surface de l'échantillon) ;
- moins d'accouplement de mouvement entre axes ;
- la sensibilité du tube est approximativement de 70 Å/V dans chacune des trois directions ;
- le balayage de la surface avec la configuration tubulaire est plus rapide.

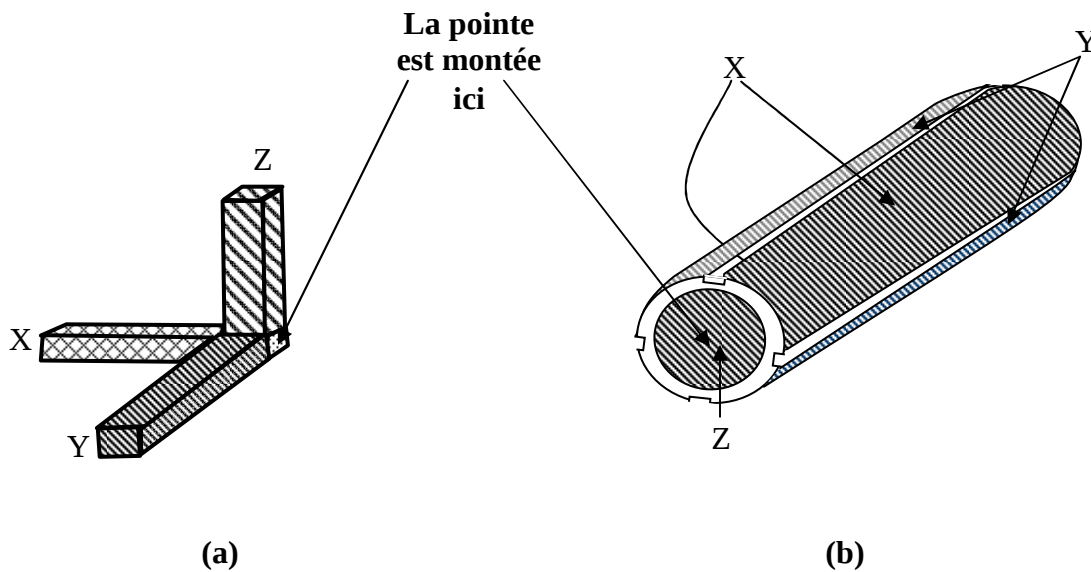


Figure 7: matériaux piézoélectriques - (a) barres orthogonales. (b) tube.

II-2-5-2 Système antivibratoire

Si l'on veut obtenir la résolution atomique avec un microscope à effet tunnel, il faut se débarrasser des vibrations produites par l'environnement (les vibrations naturelles des bâtiments dont les amplitudes peuvent atteindre jusqu'à plusieurs micromètres à la fréquence de 15 à 20 Hz, vibrations causées par des personnes marchant dans la pièce (1 à 3 Hz ou causées par des machines, ou encore des vibrations acoustiques). En effet pour une corrugation de $0,1 \text{ \AA}$, lors du balayage STM, le bruit engendré par des vibrations extérieures ne doit pas dépasser $0,01 \text{ \AA}$.

Le système antivibratoire du microscope consiste en une suspension de l'ensemble de l'appareil à l'aide de ressorts à spires non jointifs et un dispositif d'amortissement par courant de Foucault (voir figure 8) [10].

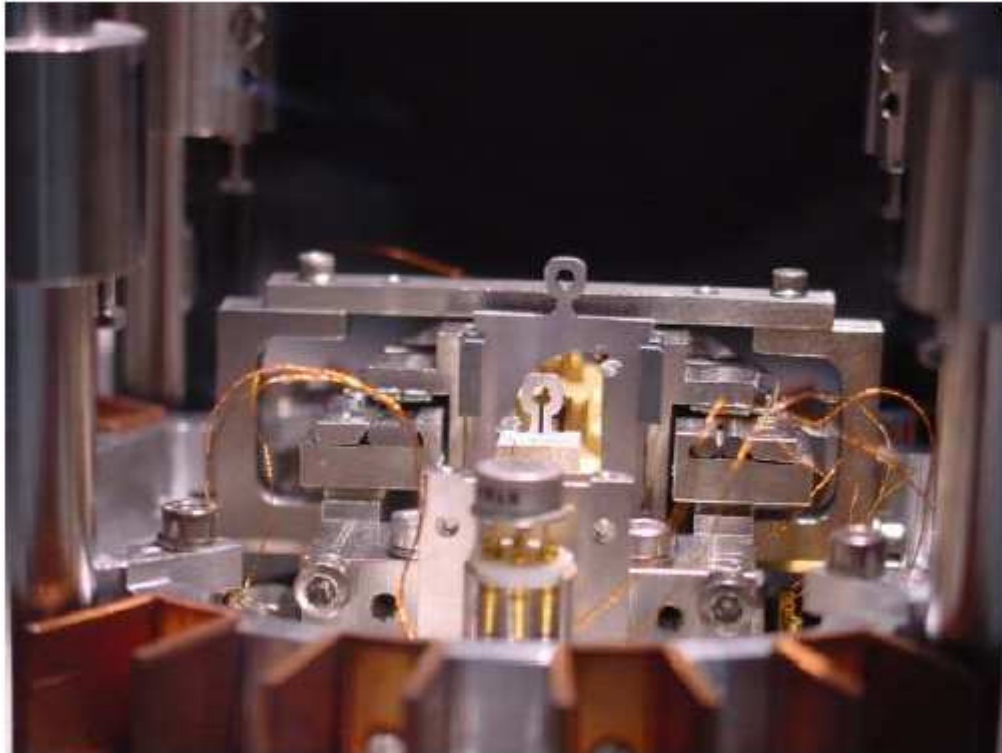


Figure 8 : vue de face de l'emplacement de l'échantillon sur le microscope (ici un échantillon d'or sur mica). Au premier plan on aperçoit les ailettes du système d'amortissement de vibrations, ensuite le préampli tunnel et plus loin, le cube du dispositif piézoélectrique avec le support de pointe ainsi que l'échantillon d'Au/mica [10].

Lors des vibrations, les ailettes de cuivre solidaires du microscope oscillent autour d'aimants et sont en conséquence soumis à des courants induits qui dissipent l'énergie de ce bruit mécanique.

Remarque :

Il faut isoler au maximum le système des bruits extérieurs, car les vibrations se traduisent par les signaux électriques au niveau du courant tunnel.

II-2-5-3 La pointe du STM

La pointe est l'un des éléments clés du microscope STM, car c'est elle qui détermine la résolution de l'appareil [4]. La qualité de la résolution de l'image est liée à plusieurs critères de qualité de l'extrémité de cette pointe. Pour être efficace, le rayon de courbure du bout de la pointe doit être de l'ordre de nanomètre, l'idéal c'est d'avoir un seul atome au bout de la pointe. Les contraintes de la pointe ne s'arrêtent pas là, son identité chimique, l'arrangement des atomes, sa forme, sa stabilité dans le temps influe aussi sur la résolution de l'image obtenue.

La méthode la plus pratique pour la fabrication des pointes est celle de « étching électrochimique ». Cette technique permet de fabriquer des pointes extrêmement fines avec des rayons de courbures de l'ordre de 5 à 10 nm.

a) Principe de la technique etching électrochimique

Une partie d'une électrode de carbone de forme cylindrique est plongée dans une solution de soude NaOH , 5N en présence de glycérol, qui se trouve dans une éprouvette en verre pyrex. Un fil de tungstène est immergé dans la solution perpendiculairement à sa surface et au centre de l'électrode.

L'application d'une tension convenable (1 à 10 volts), continue ou alternative, provoque une attaque du fil au niveau de la surface de la solution.

Le courant d'attaque, de l'ordre de 50 mA au début de la réaction, diminue au fur et à mesure pour devenir nul à la formation de la pointe.

La durée de la réaction est de 7 à 8 mn [11].

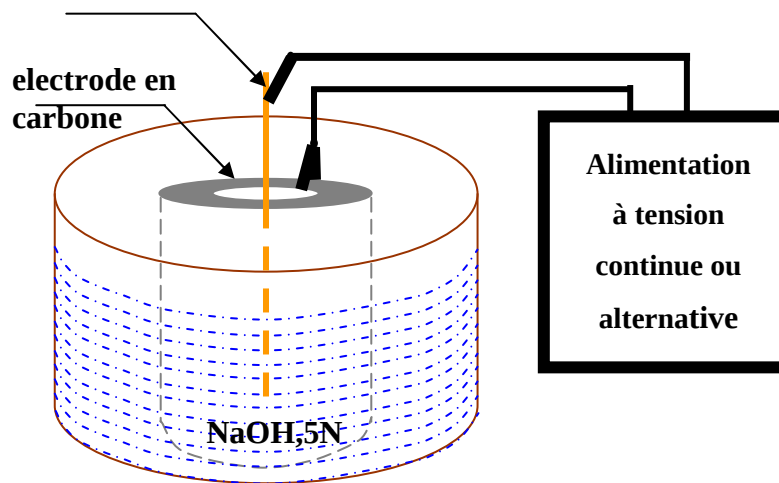


Figure 9 : Montage pour la fabrication des pointes [11]

b) Forme géométrique des pointes

La forme géométrique des pointes dépend du type du courant, alternatif ou continu, utilisé. Dans les deux cas, les facteurs qui régissent la forme de la pointe sont les suivants :

- la valeur du courant d'attaque ;
- la hauteur immergée du fil ;
- la nature de la solution avec sa concentration.

Remarques :

- la hauteur H du corps de la pointe doit être proche ou bien inférieure au diamètre D du fil de tungstène utilisé.
- les pointes fabriquées avec un courant continu sont meilleures que celles obtenues avec un courant alternatif.

La figure 10 montre la forme des pointes obtenues en fonctions du type de tension utilisée.

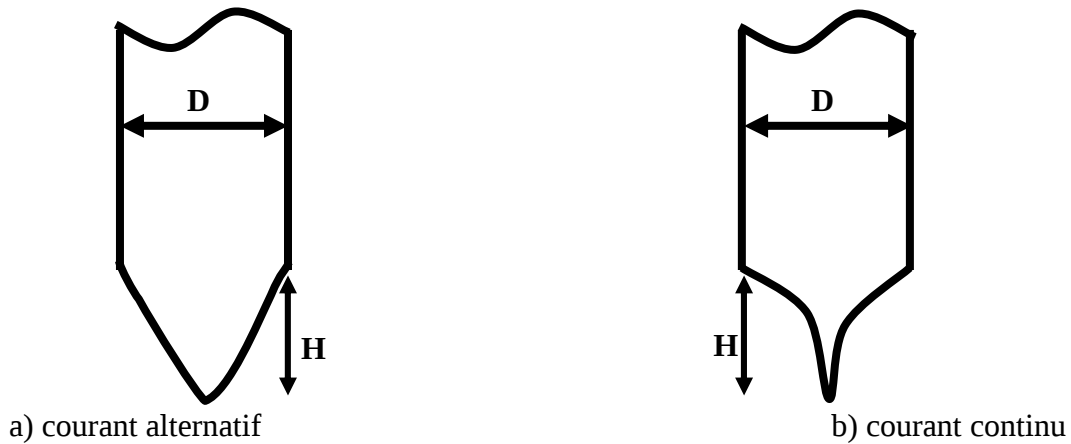


Figure 10 : Formes géométriques des pointes ($H \leq D$)

c) Qualité des pointes obtenues

lors du processus de fabrication, la réalisation d'une pointe présentant une bonne forme n'est pas suffisant car il a été montré qu'à la fin de la réaction chimique, la pointe obtenue est toujours recouverte d'une couche d'oxyde de tungstène qui peut atteindre quelques nanomètres d'épaisseur.

Dans ce cas, il devient difficile d'obtenir un courant tunnel mesurable, car la distance qui sépare la partie métallique de la pointe étant de ce fait important.

La couche d'oxyde qui recouvre le bout des pointes lors de leurs fabrications est due aux réactions chimiques suivantes [11]:

à la cathode : $6H_2O + 6e^- \rightarrow 3H_2 + 6OH^-$

et à l'anode : $W + 6OH^- \rightarrow WO_3 + 3H_2O + 6e^-$

Cette réaction montre bien l'existence du trioxyde de tungstène.

La formation de dioxyde de tungstène est le résultat de la réaction suivante :

à la cathode : $4H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_2 + 4OH^-$

et à l'anode $W + 4OH^- \rightarrow WO_2 + 2H_2O + 4e^-$

d) Désoxydation des pointes de tungstène

La désoxydation des pointes de tungstène se fait principalement par trois techniques qui sont : le bombardement électronique par émission de champ, le chauffage sous vide, le traitement chimique.

- **bombardement électronique par émission de champ.**

Cette méthode permet d'éliminer des couches d'oxyde déposées sur la pointe d'épaisseur inférieure à 1 nm. Elle consiste à bombarder la pointe avec un jet d'électrons dans un milieu où règne un gaz neutre (Argon, par exemple) afin d'éviter d'autres réactions que l'arrachement des atomes d'oxydes.

Ce jet d'électrons doit être dirigé vers la pointe, qui effectue une rotation autour de son axe, avec une inclinaison d'un certain angle de façon à obtenir un atome au bout de la pointe. Cette manœuvre est assez compliquée et l'obtention d'une pointe monoatomique est incertaine.

- **méthode de chauffage sous vide.**

Pour éliminer les oxydes WO_3 et WO_2 formés au bout de la pointe de tungstène, l'enceinte sous vide est munie d'un système de chauffage de la pointe basé sur un filament en tungstène disposé en forme de spire circulaire est porté à une température voulue. Les températures de désorption de WO_3 et WO_2 sont respectivement 1270°K et 1470°K. La pointe est alors présentée en face et au centre du filament circulaire. Le bout de la pointe est ainsi porté à une température de l'ordre de 1500°K pendant quelques dizaines de secondes.

Les résultats obtenus sont souvent intéressants. Cependant, il arrive qu'en chauffant la pointe l'oxyde disparaît mais la pointe se déforme. Pour cela nous considérons que la méthode de traitement chimique est la meilleure.

- **attaque par l'acide fluorhydrique (HF)**

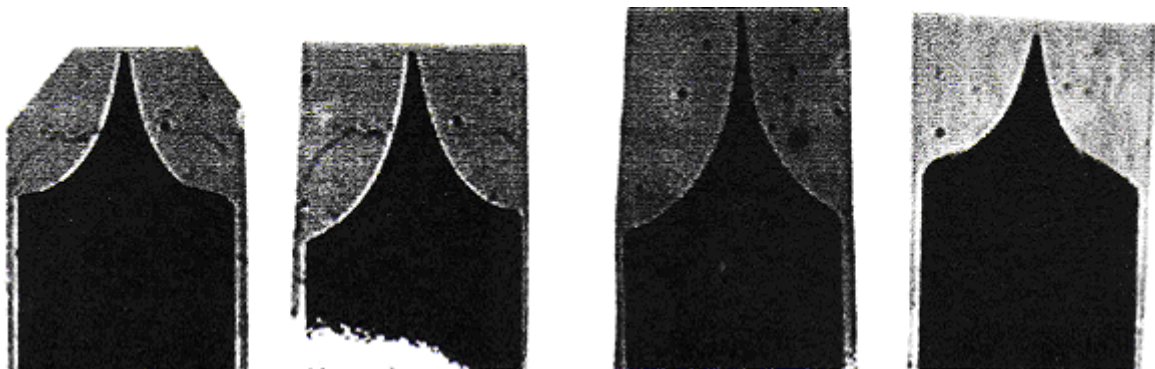
Pour attaquer la couche d'oxyde [11], les pointes obtenues sont plongées dans de l'acide fluorhydrique dilué à 40%. Dans le but de garder la même forme géométrique de la pointe, un courant continu de 50 mA est appliqué pendant 2 à 3 mn dans les mêmes conditions que lors de la fabrication mais avec une polarité négative sur la pointe.

L'analyse des pointes à l'aide d'un microscope optique avant et après le traitement chimique ne montre aucun changement de l'aspect géométrique de ces pointes.

Nous estimons que cette façon de procéder, vu les résultats obtenus, permet une attaque plus homogène de la couche d'oxyde autour de la pointe.

Par ailleurs, il serait opportun de souligner que, quelque soit la technique utilisée pour la fabrication d'une pointe, la seule manière de savoir si cette dernière est effectivement bonne et présenterait un atome au bout de la pointe est de l'utiliser dans un montage expérimental (microscope en fonctionnement).

La figure 11 montre quelques aspects des pointes fabriquées par la technique décrite précédemment.



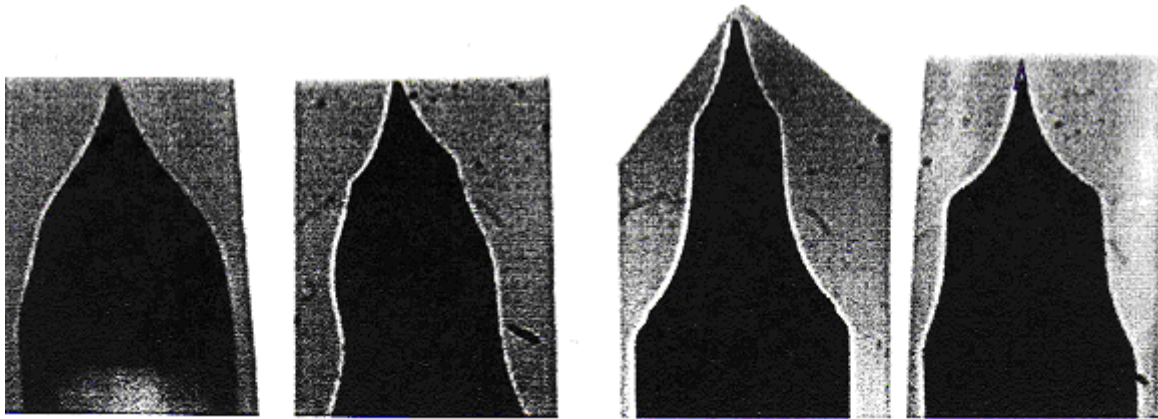
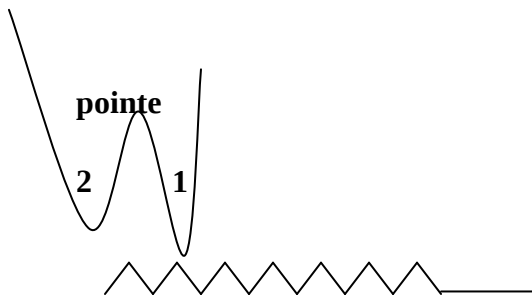


Figure 11: photos montrant quelques aspects des pointes fabriquées.

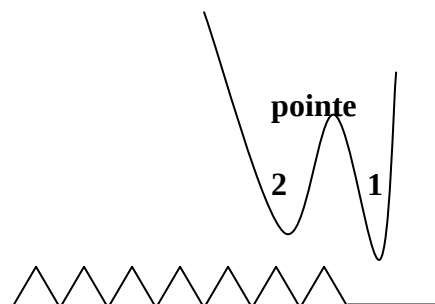
Les pointes de la rangée supérieure sont obtenues en utilisant du courant continu, et celles de la deuxième rangée du courant alternatif [11].

Remarque : Problèmes liés aux mini pointes parasites.

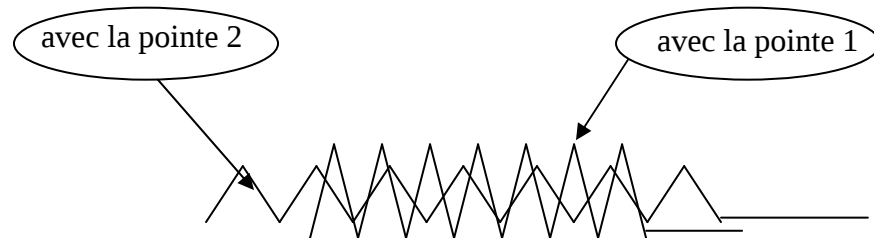
- plusieurs mini pointes parasites ou bien mini groupements d'atomes, peuvent perturber la connaissance de la topographie de la surface :
 - a) au début, la pointe 1 scanne la topographie du côté gauche de la surface.



- b) lorsque la pointe 1 arrive au côté droit, c'est le courant tunnel de la pointe 2, scannant le côté gauche, qui prend le relais.



c) l'image obtenue, est la somme des deux courant recueillis par chacune des deux pointes 1 et 2 (chevauchement des deux signaux d'amplitudes différentes).



II-2-5-4 Le système d'approche

L'approche initiale se fait avec une commande manuelle à vitesse variable, consiste à rapprocher la pointe de l'échantillon (ou bien l'échantillon de la pointe) de façon grossière. Il s'agit d'un mouvement de translation sur une distance possible de 25 millimètres [11]. Cette opération se réalise en un laps de temps très court (quelques secondes).

A partir d'une distance jugée assez proche, l'approche se fait automatiquement par ordinateur avec un programme informatique.

Le temps nécessaire pour réaliser une approche complète est en moyenne de 3 à 4 minutes.

II-2-5-5 La boucle de régulation du STM

La boucle d'asservissement est le cœur de tout le système, un système électronique qui permet à la pointe, via le piézo Z, de se positionner au dessus de l'échantillon de telle sorte que le courant tunnel détecté soit constant. Donc la boucle contrôle la distance entre la pointe et la surface afin de régler ce courant pour optimiser les images en mode courant constant. La boucle de régulation joue sur la tension appliquée au scanner piézo-électrique pour en ajuster la hauteur. En effet, un mauvais réglage induit des erreurs dans l'image.

II-2-6 Le montage expérimental d'un microscope STM.

la figure 12 représente le synoptique d'un microscope STM réalisé à partir d'un module piézo- électrique [11] qui permet d'une part l'approche initiale, d'autre part le maintien à une distance constante de l'échantillon et le balayage de la surface.

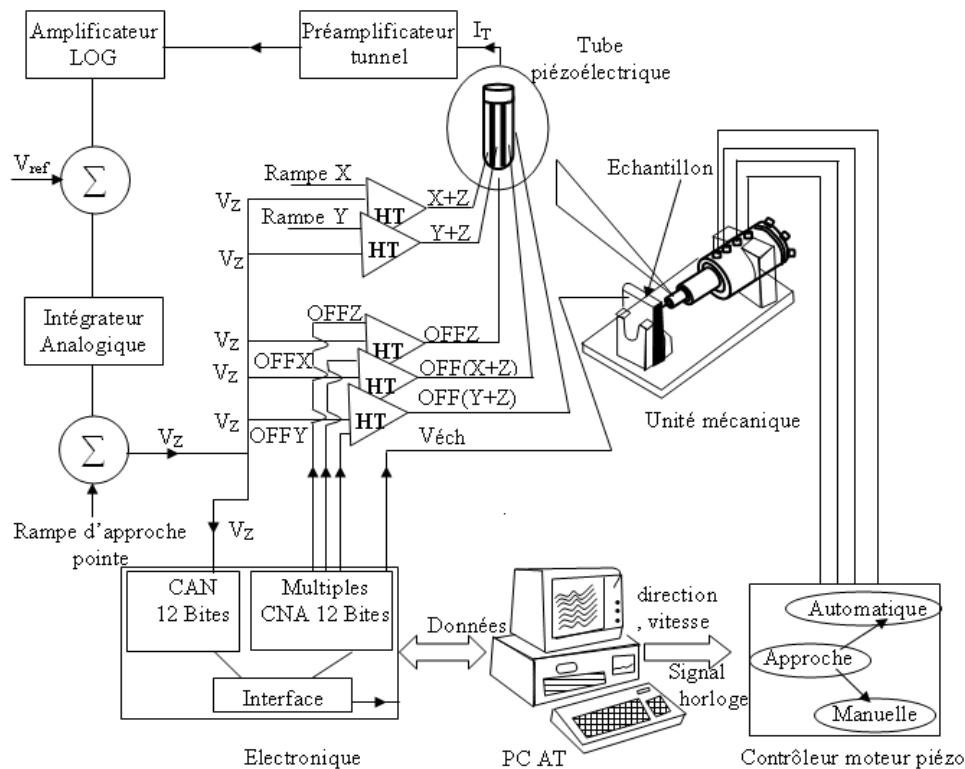


Figure 12:schéma synoptique du microscope à effet tunnel [11].

La fonction du balayage est assurée par un tube piézo-électrique métallisé sur quatre secteurs séparés. L'application d'une tension électrique entre deux secteurs diamétralement opposés permet le balayage dans cette direction.

Le balayage suivant X, Y est assuré par deux convertisseurs Numérique/ Analogique (N/A) de 12 bits. La sensibilité du tube piézo-électrique étant de $70 \text{ \AA}^\circ / \text{V}$ en X ou Y, la résolution sera de l'ordre de $0,5 \text{ \AA}^\circ$ même pour les images de $1 \mu\text{m}^2$. La vitesse de balayage d'une ligne peut être choisie entre 0,3 et 30 Hz ; cette vitesse permet de suivre la corrugation de la surface et l'enregistrement de la position de la pointe afin d'obtenir une image translatée de la surface considérée.

Les offsets X,Y,Z sont assurées par des convertisseurs N/A de 12 bits délivrant une tension réglable entre -150 et +150 Volts. Nous pouvons ainsi choisir la zone à imager.

L'électronique de contrôle réalisée permet, à partir d'un PC, l'approche de la pointe puis la régulation du courant tunnel ainsi que l'acquisition de ce courant.

La stabilisation est effectuée grâce à une boucle de régulation de la distance (asservissement de la position). Cet asservissement est du type P+I, le gain de la boucle ainsi que la constante d'intégration pouvant être ajusté constamment sans oublier la fréquence de coupure (programmable par ordinateur de 1,5 à 1500 Hz) du filtre passe-bas placé juste après un amplificateur valeur absolue qui est à son tour attaqué par une tension délivrée par un préamplificateur courant –tension (de gain commutable 10^8 - 10^9 V/A et d'une bande passante de 2KHz) dont la consigne est le courant tunnel recueilli au niveau de la pointe.

La linéarisation de la réponse est assurée par un amplificateur logarithmique placé juste après le filtre, le signal sera injecté dans un sommateur où il est additionné à une tension de consigne ajustable, la tension « d'erreur » $V_{\log} - V_{\text{réf}}$ entre ensuite dans la boucle analogique P+I. Dans cette boucle d'asservissement, l'amplificateur analogique présente une constante d'intégration qui varie entre 0,5 μ s et 0,5 ms et un gain variable, réglable entre 0 et 10.

Le choix de ces valeurs se fait selon le mode de fonctionnement et en fonction des conditions de l'expérience. Il est d'usage d'utiliser un faible gain et une faible constante d'intégration pour le mode à courant constant et une forte valeur de la constante pour le mode à hauteur constante.

La réponse de la boucle est d'une part échantillonnée et enregistrée par l'ordinateur comme étant le signal V_Z pour un fonctionnement en mode courant constant et d'autre part, envoyée vers une chaîne amplificatrice haute tension qui donne une amplitude de sortie entre -150 et +150 V tension permettant une translation du tube piézo-électrique de 25 mm environ.

Un logiciel d'exploitation et de traitement d'image permettra d'effectuer des mesures de distance, de visualiser les profils et de filtrer les images en utilisant la transformée de fourrier ; ces images comportent jusqu'à 512 x 512 points.

II-3 La microscopie à force atomique AFM

La microscopie à effet tunnel STM est convenable pour les matériaux qui présentent une conductivité en surface (métaux et semi conducteurs). De ce fait, dans son principe, il n'est pas possible de l'utiliser pour imager des surfaces isolantes puisqu'un courant électrique ne peut s'établir entre la pointe et l'isolant.

En 1986 G.Binnig, C.F Quate et C.Gerber inventèrent le microscope à force atomique. Son principe (mode contact) consiste à mesurer la force d'interaction entre l'atome du bout de la pointe et les atomes de la surface du matériau à étudier [12, 13, 14,15].

Dans cette technique, la pointe fixée sur le bras de levier ou (cantilever) flexible balaye et frotte la surface de l'échantillon à étudier en suivant le relief (voir figure 13). Par l'intermédiaire d'un tube piézo-électrique (ou bien dans d'autre cas à l'aide de trois céramiques piézo-électriques), le système pointe- cantilever peut être déplacé suivant les directions X et Y (dans le plan de l'échantillon) et Z (perpendiculairement à l'échantillon). Quant deux atomes (celui de la pointe et celui de la surface) se font face, ils s'attirent par interaction de Van Der Waals ; en mesurant la déflexion du bras de levier on obtient une mesure directe de la force pointe- substrat suivant la loi de Hooke : $F = -Kx$ où K est la constante de raideur du ressort et x la déflexion.

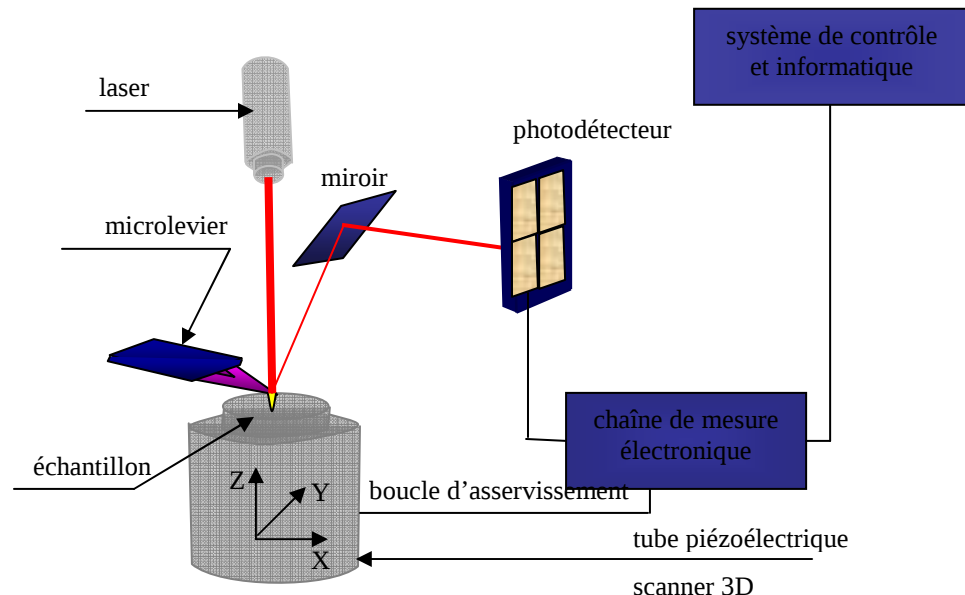


Figure 13 : principe de la microscopie à force atomique

Le cantilever peut être défléchi sous l'action de différents types de forces (Van Der Waals, électrostatiques, magnétiques, chimiques, etc...). Pour mesurer cette déflexion, le faisceau d'une diode laser est focalisé sur l'extrémité de celui-ci et est réfléchi vers le photo-détecteur constitué de deux ou de quatre quadrants. Une petite variation du faisceau donnera ainsi une variation de la différence de tension mesurée entre les quadrants.

La mesure de la déflexion verticale du cantilever fournit le signal de force $F(X, Y)$. Lors du balayage de l'échantillon, une boucle de régulation électronique maintient le levier telle que la force reste constante (amplitude de déviation du cantilever constante). L'AFM mesure donc toujours la force d'interaction entre la pointe et la surface et non directement la topographie. Il est donc indispensable de discuter des forces d'interaction mises en jeu lors de l'approche de la pointe vers la surface pour bien comprendre le principe de la mesure de topographie par AFM.

II-3-2 Forces de surface mises en jeu en AFM

II-3-2-1 Nature des forces

Le microscope à force atomique (AFM) explore les forces de surface à l'échelle nanométrique grâce aux faibles dimensions de sa sonde. Parmi ces forces on trouve :

- **les forces de Van Der Waals** : les forces de Van Der Waals agissent de façon significative sur des distances ≥ 100 nm. Elles sont assez fortes pour déplacer des objets macroscopiques sur des distances microscopiques, exemple la déflexion du cantilever d'un AFM par action sur la pointe. Sous atmosphère normale ou dans le vide, les forces de Van Der Waals sont typiquement de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-11} N.

Le potentiel d'interaction U_{vdw} résultant peut s'écrire [13] comme suit :

$$U_{vdw} = \frac{-A}{d^6}$$

où A est une constante et d la distance entre les atomes considérés. Dans une géométrie sphère plan, $A = \frac{HR}{6}$ ou H est la constante de Hamaker et R le rayon de la sphère.

- **les forces de répulsion (coulombiennes)** : une force coulombienne est une conséquence du principe d'exclusion de Pauli qui interdit aux couches complètes des

nuages électroniques des atomes de la pointe d'interpénétrer ceux des atomes de la surface. Cette force de répulsion est de courte portée ($d < 1 \text{ nm}$) [13] et peut être décrite par une loi de type $F \propto \frac{1}{d^n}$ où n est supérieur à 8. Elle peut atteindre 10^{-8} à 10^{-9} N selon la nature de la pointe. La plupart des images topographiques obtenues quand la pointe est en contact avec la surface résultent du phénomène de répulsion.

- **les force de capillarité** : ce type de force est dix fois plus grande que la force de Van Der Waals. Elle a pour origine le film mince d'eau qui est toujours présent à la surface de l'échantillon se trouvant dans l'air humide ambiant. Cette force est attractive et tend à retenir la pointe, il faut alors s'éloigner de quelques centaines d'angströms pour réussir à décoller la pointe. On peut éliminer ces forces de capillarité en travaillant sous atmosphère contrôlée, sèche ou sous vide.

- **les forces magnétiques** : les forces magnétiques sont à longue portée. Avec une pointe magnétique, il est possible de sonder les propriétés magnétiques d'une surface [13]. Le microscope à force magnétique (MFM) permet de mesurer ce type de forces.

- **les forces électrostatiques** : ces forces sont présentes quand la sonde et l'échantillon sont tous les deux conducteurs et présentent une différence de potentiel V . Une force électrostatique est attractive et à longue portée. Elle dépend de la géométrie de l'échantillon et de la sonde qui est reflétée dans la capacité $C(d)$ dépendante de la distance pointe-échantillon d ; le potentiel électrostatique $U_{ele} = \frac{1}{2} C(d) V^2$.

La figure 14 illustre le domaine des force mesurables, rencontrées par le cantilever lorsqu'il approche la surface. Ces forces dépendent de l'échelle à laquelle se produit le phénomène. Elles ont un impact important sur la nano manipulation : lorsqu'on descend à des dimensions inférieures à $1 \mu\text{m}$, les forces de type adhésives telles que les forces électrostatiques, de Van Der Waals, et de capillarité deviennent dominantes par rapport aux forces d'inertie et modifient considérablement les stratégies de capture et de relâchement de nano objets lors des manipulations [17].

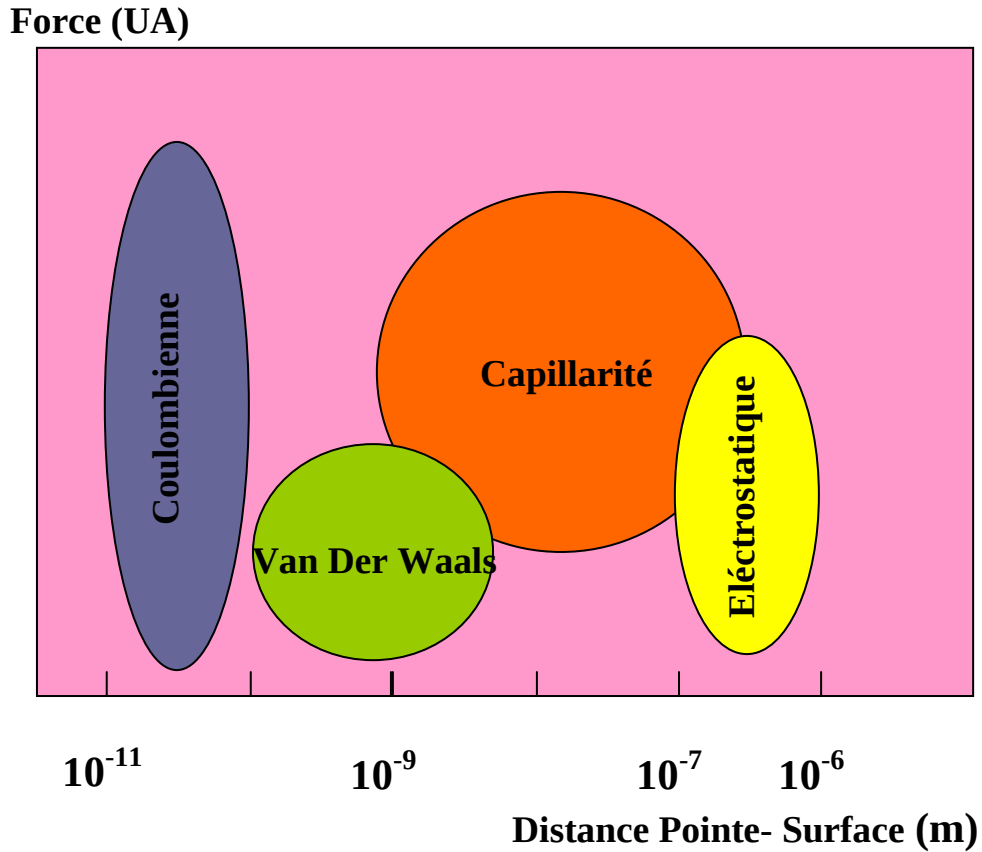


Figure 14 : forces dominantes dans l'espace nanoscopique dues à l'effet d'échelles [17].

II-3-2-2 Force entre une pointe et une surface neutre

En prenant en compte les deux forces de répulsion et de Van Der Waals, pour une distance pointe-échantillon plus petite que la distance atomique (0,5 nm), le potentiel d'interaction est modélisé par le potentiel de Lennard- Jones qui peut s'écrire comme suit[17] :

$$U_{LJ} = \frac{B}{d^{12}} - \frac{A}{d^6}$$

où d est la distance entre les deux atomes (en mètre)

$A=10^{-77} \text{ Jm}^6$ est la constante de la force attractive de Van Der Waals.

$B = 10^{-134} \text{ Jm}^{12}$ est la constante de la force répulsive coulombienne.

Ce potentiel met en évidence l'existence de deux régimes distincts (voir figure 15) :

- un régime attractif avec une dépendance en d^{-6} dû aux forces de Van Der Waals.
- un régime répulsif avec une dépendance en d^{-12} dû aux forces coulombiennes.

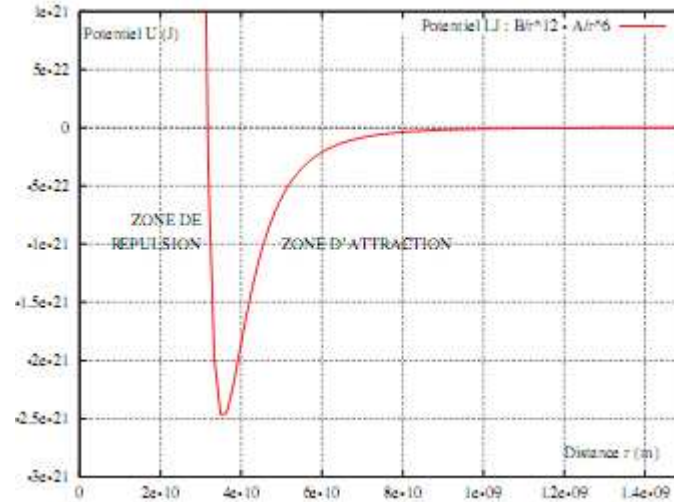


Figure15 : courbe de potentiel de Lennard –Jones [17].

II-3-3 Choix du mode de fonctionnement de l'AFM

Pour étudier la morphologie d'une surface, il existe trois modes de fonctionnement de l'AFM : le mode contact, le mode « tapping » (ou mode contact intermittent) et le mode non- contact.

II-3-3-1 Mode contact

En mode contact la pointe supportée par le cantilever est placée en contact physique avec la surface de l'échantillon. Les principales forces mises en jeu entre la pointe et la surface dans ce mode sont des forces répulsives de l'ordre de 10^{-8} N [14]. Deux façons principales d'obtenir des images sont utilisées : le mode hauteur (à force constante) et le mode force (à hauteur constante).

- **le mode hauteur (à force constante)** : ce mode est le plus utilisé, on peut l'assimiler au mode courant constant dans la STM. La déflexion du cantilever est maintenue constante par une boucle d'asservissement, qui pilote le déplacement de la céramique piézo-électrique sous l'échantillon. Lorsqu'on veut étudier des surfaces fragiles, ce mode présente un grand avantage, car la force est contrôlée par l'expérimentateur. Il permet de travailler sur des surfaces très rugueuses ($> \mu\text{m}$). La figure 16 explique schématiquement les mouvements respectifs de la pointe et de l'échantillon.

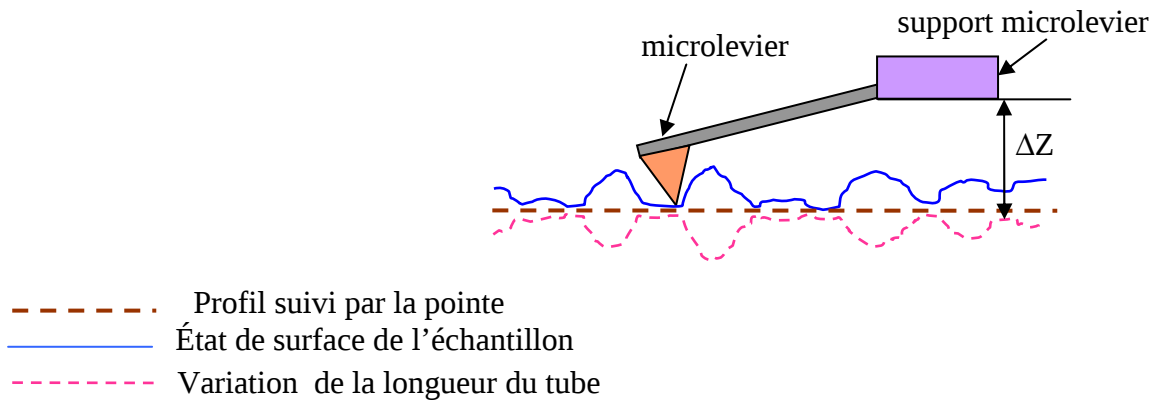


Figure 16: représentation schématique des mouvements de la pointe et de l'échantillon dans le mode force constantes.

- **le mode force (à hauteur constante et déflexion variable)** : dans ce mode, la hauteur de l'échantillon est maintenue constante et la déflexion du cantilever est enregistrée. Ce mode donne également des informations topographiques mais induit une limitation dans le choix de l'échantillon qui doit être peu rugueux de manière à ce que le cantilever puisse suivre la surface sans l'endommager. La figure 17 explique de façon schématique le mouvement de la pointe par rapport à l'échantillon.

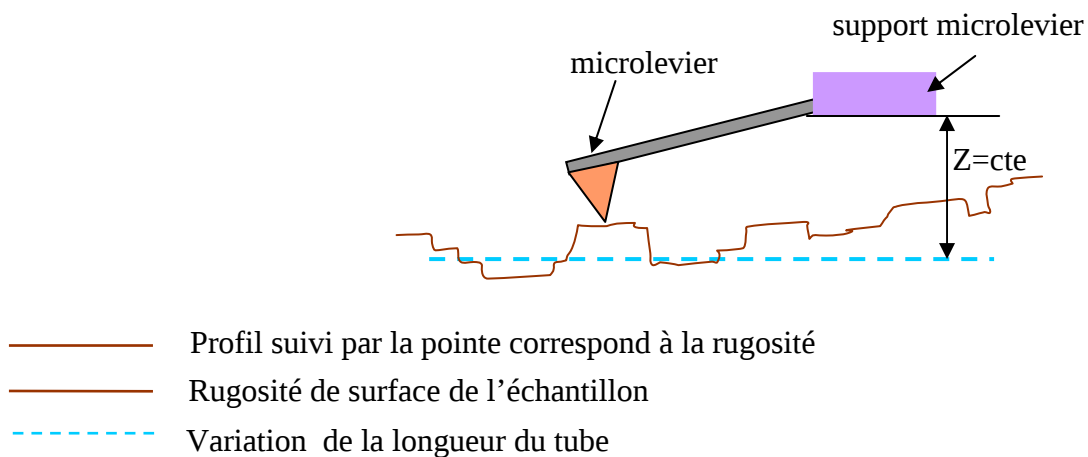


Figure 17: représentation schématique des mouvements de la pointe et de l'échantillon dans le mode déflexion variable.

Avantages et inconvénients du mode contact**Avantages :**

- assure de grandes vitesses de balayage ;
- permet d'atteindre la résolution atomique ;
- les échantillons rugueux avec des grandes variations en Z peuvent être imagés plus facilement qu'avec les autres modes.

Inconvénients :

- les forces latérales importantes peuvent générer des artefacts sur l'image ;
- la force normale due à l'interaction pointe-échantillon peut être accentuée considérablement à l'air à cause d'une couche d'eau adsorbée à la surface par capillarité ;
- la combinaison des forces latérales et des forces normales élevée peut engendrer une dégradation de la résolution spatiale et un endommagement des échantillons.

II-3-3-2 Mode « tapping » : le mode « tapping » est un mode dans lequel la pointe vient « toucher » la surface d'un échantillon par intermittence d'une façon à ne pas modifier sa structure. La pointe, étant solidaire d'un cantilever et étant excitée dans ce mode à une fréquence f , s'approche et s'éloigne périodiquement de la surface. Le cantilever oscille avec une fréquence de l'ordre de 300 KHz [14-18] proche de la fréquence propre de l'assemblage (levier-pointe) avec une amplitude typique de 20-100 nm.

Au cours du balayage horizontal de la pointe, dans la plupart des cas, l'amplitude des vibrations est maintenue constante par l'intermédiaire d'une boucle de contre-réaction, en ajustant l'amplitude Z. Les déplacements latéraux et verticaux sont enregistrés et traités par l'ordinateur afin de générer une image 3D du relief de l'échantillon.

Avantages et inconvénients du mode « tapping »**Avantages :**

- permet d'examiner les échantillons mous en évitant leur détérioration causée par le frottement de la pointe ;

- permet d'obtenir des hautes résolutions latérales de (1nm à 5 nm) ;
- les forces appliquées sont faibles et provoquent moins de dommages sur les échantillons ;
- la pointe passe moins de temps en contact avec la surface ce qui permet de limiter son usure dans le temps.

Inconvénient :

- ne permet pas de faire un balayage aussi rapide qu'en mode contact.

II-3-3-3 Mode non-contact : c'est un mode oscillant sans contact. Il permet d'évaluer des forces à longues portées (telles que les forces magnétiques, électrostatiques et attractives de Van der Waals), à des distances pointe-surface $d > 10$ nm, de plus faibles intensités que les forces de contact. La résolution d'un tel mode est médiocre puisque la pointe oscille loin de la surface (typiquement entre 10 et 100 nm) avec une amplitude d'environ 100 nm) [19].

Avantages et inconvénients du mode non-contact :

Avantage :

- il n'y a pas d'influence de la pointe à la surface d'un échantillon ;

Inconvénients :

- généralement utilisé uniquement pour des échantillons hydrophobes où la couche d'eau adsorbée est très fine ;
- la résolution latérale est très basse à cause de l'absence de contact entre la pointe et la surface ;
- la vitesse de balayage est très lente par rapport aux mode contact et « tapping » ;
- très peu utilisé en pratique parce que les forces d'interaction avec des surfaces sont faibles et nécessitent un environnement à faible bruit.

II-3-4 Aspects techniques du microscope à force atomique

Nous décrivons dans ce qui suit les aspects techniques relatifs au microlevier et aux pointes, au système piézo-électrique de déplacement de l'échantillon, au système de détection puis au système d'acquisition de l'image.

II-3-4-1 Microlevier et pointe

Le palpeur des forces en AFM est composé d'un bras de levier très mince (le microlevier) faisant office de ressort, dont la forme est soit rectangulaire soit en « V » et qui porte à l'extrémité une pointe très fine.

Les microleviers utilisés en microscopie à force atomique sont en silicium (Si) ou en nitrure de silicium (Si_3N_4) [16] et sont de géométrie triangulaire ou rectangulaire, la figure 18 en montre une image en microscopie électronique à balayage. La géométrie triangulaire permet une meilleure stabilité du microlevier et augmente notamment la rigidité en torsion de celui-ci, ce qui limite l'influence de la force latérale sur le signal topographique.

Les microleviers en nitrure de silicium sont dotés à leurs extrémités d'une pointe de forme pyramidale d'une hauteur de 3 à 4 μm avec un rayon de courbure compris entre 20 et 50 nm (voir figure 19).

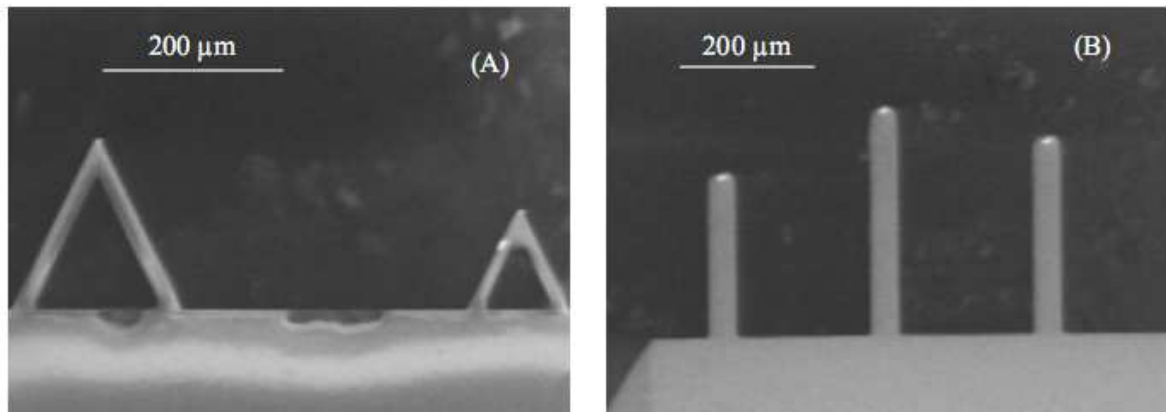


Figure 18 : images en microscopie électronique à balayage (MEB) de microleviers triangulaires (A) et rectangulaire (B)[16].

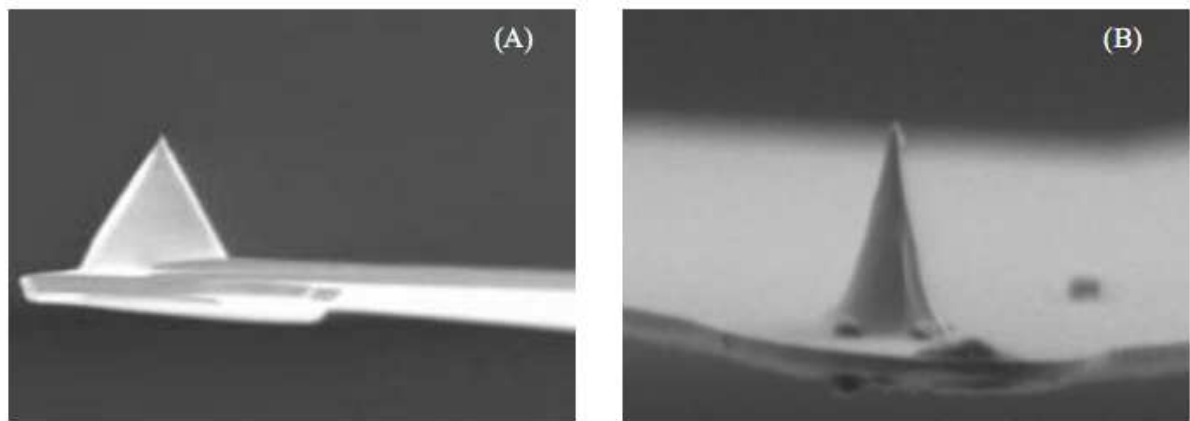


Figure 19 : images MEB d'une pointe pyramidale en nitrure de silicium (A) et d'une pointe conique en silicium (B).

Pour un bon fonctionnement du cantilever, ce dernier doit remplir plusieurs conditions :

- une faible constante de raideur ($\approx 0,01N/m$) pour une bonne sensibilité en force ou pour éviter d'endommager la surface en mode contact ;
- la fréquence de résonance du cantilever ω_0 doit être élevée pour minimiser la sensibilité aux vibrations extérieures ;
- une longueur du ressort réduite qui implique la réduction de sa masse ;
- pour étudier une surface à l'échelle atomique, une pointe extrêmement fine à très petit rayon de courbure est nécessaire ;
- incorporation d'un dispositif réfléchissant (miroir ou électrode) permettant la mesure de la déflexion.

III-3-4-2 Déplacement de l'échantillon

Comme nous l'avons expliqué précédemment dans la partie de la microscopie à effet tunnel, le déplacement de la pointe ou de l'échantillon est réalisé par un système piézoélectrique qui assure des micro-déplacements inférieurs au dixième d'angström, latéralement et verticalement. Dans les appareils commerciaux, on trouve la forme en tube. La sensibilité du tube piézoélectrique (PZT) dans les microscopes à force atomique (AFM) est de l'ordre de $100 \text{ nm} / \text{V}$.

En microscopie à champ proche le type de matériau piézoélectrique utilisé est tel que le phénomène pyro-électrique est faible, c'est-à-dire que l'effet d'une petite variation de température est négligeable.

II-3-4-3 Système de détection

La plupart des systèmes utilisent actuellement le principe de la détection optique basée sur la déflexion d'un faisceau laser [16] comme c'est illustré schématiquement sur la figure 20.

Récemment les systèmes de détection optique équipant les microscopes à force atomiques sont des capteurs à quatre photodiodes permettant de détecter simultanément les mouvements de déflexion verticaux et de torsion du microlevier. La figure 20 explique comment les intensités mesurées par chacun des quatre segments du photodétecteur sont combinées pour obtenir l'information relative aux mouvements verticaux et à la torsion du levier.

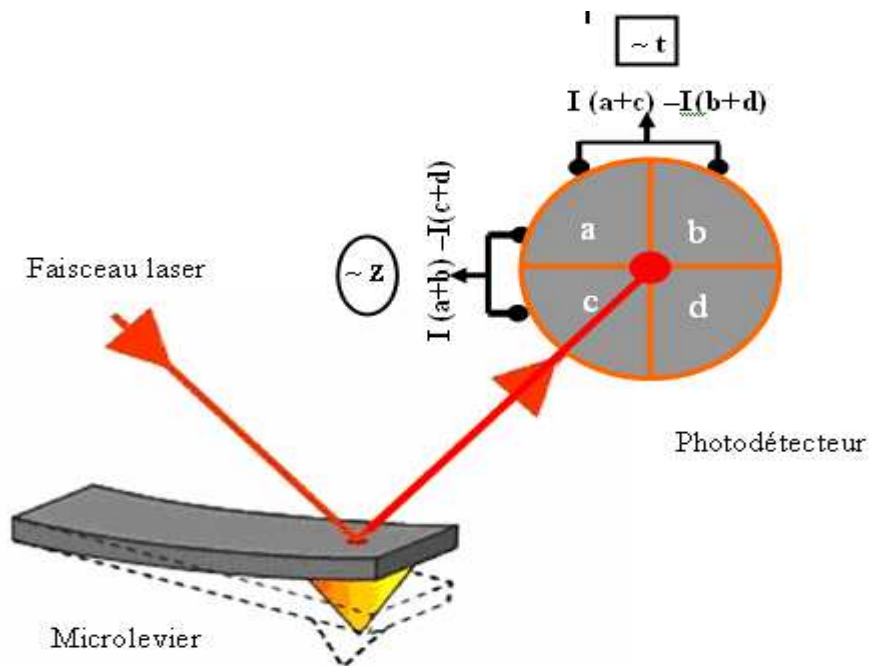


Figure 20 : détection des mouvements du microlevier à l'aide d'un photodétecteur à quatre cadrans.

La différence d'intensité entre les quadrants du bas et du haut des photodiodes est proportionnelle aux mouvements en Z du microlevier. La différence d'intensité entre les quadrants de gauche et de droite est proportionnelle à sa torsion [16].

La friction à l'échelle atomique a été observée pour la première fois avec une pointe en tungstène glissant sur la surface de graphite [16]. Il a été montré que le glissement de la pointe ne s'effectuait pas de façon uniforme mais selon un comportement de type « collage- glissement ».

La technique de détection optique est simple et présente un certain nombre d'avantages :

- elle peut être utilisée aussi bien à l'air que sous vide ou en milieu liquide ;
- elle permet de mesurer les forces de friction ;
- la force appliquée par le laser sur le dessus du microlevier est négligeable.

Cette technique présente en outre le désavantage de créer un échauffement du microlevier qui conduit à des dérives thermiques. Ainsi toute étude quantitative doit se faire dans des conditions optimales, c'est-à-dire que le spot laser doit se situer au dessus de la pointe, au risque d'obtenir des résultats non reproductibles ayant pour conséquence une mauvaise estimation des forces d'interaction.

II-3-4-4 Acquisition de l'image

Le résultat final de l'utilisation d'un microscope à force atomique AFM doit être l'obtention d'une image quantitative, tant dans le plan de l'échantillon qu'en altitude. La compilation à l'aide d'un ordinateur des mesures de la flexion du ressort et du déplacement des cales PZT, permet de construire une image de la surface. L'image, composée d'un certain nombre de pixels (512 x 512 ou 256 x 256 en général), est une représentation en niveaux de gris (ou en code couleurs) de la variation de signal mesuré. L'utilisation d'un traitement d'image, après l'acquisition, permet de les filtrer pour augmenter le rapport signal sur bruit et de les interpréter.

II-3-5 Exemple d'appareillage du microscope à force atomique

La figure 21 présente un appareil AFM commercial de type Digital 3100 (DI3100).

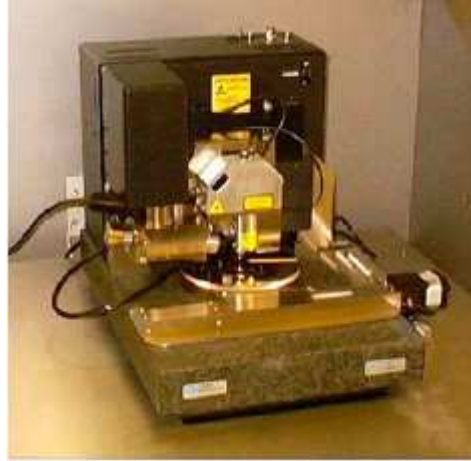


Figure 20 : microscope AFM (DI3100) [18].

Les composants principaux du DI 3100 sont :

- les moyens réduisant l'impact du bruit sur le signal mesuré : un caisson acoustique, en planche en marbre et une table sur un coussin d'air. La boîte acoustique sert à isoler le système des bruits extérieurs, tandis que le marbre et le système de coussin d'air, sur lequel l'AFM est posé, servent à éliminer les vibrations perturbatrices ;
- un système optique avec un champ de vision de 180 à 800 μm , permettant de visualiser la surface et la pointe ;
- une platine de déplacement des échantillons dans le plan XY ;
- un scanner piézoélectrique permettant un balayage de 120 μm en plan XY et 6,8 μm en Z ;
- une diode photodéetectrice 4 cadrans.

Les pointes AFM commerciales en silicium utilisées présentent des caractéristiques du type :

- rayon de courbure : 10 -15 nm
- constante de raideur : 42 Nm^{-1}
- fréquence de résonance : 260 KHz.

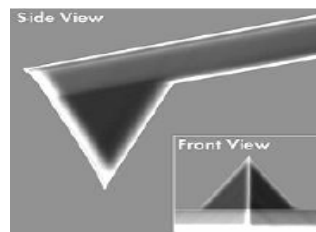


Figure 21 : pointe AFM Tapping [18]

II-4 Champ d'applications de la microscopie à champ proche

Du point de vue des utilisations scientifiques, on peut distinguer deux pôles d'intérêts : d'une part, l'étude des surfaces des semi-conducteurs et des métaux, ce qui nécessite fréquemment d'observer ces surfaces dans un environnement ultravide et, d'autre part, l'étude des molécules absorbées sur une surface, molécules organiques ou d'intérêt biologique.

L'évolution actuelle de ces microscopies, après qu'un certain nombre d'obstacles techniques aient été surmontés, est vers la dynamique. Faire une image topographique d'un semi-conducteur ou d'un métal par déplacement d'une pointe au dessus de la surface nécessitait environ une minute pour tous les microscopes existant à la fin des années 1990. Les nouveaux microscopes à champ proche construits dans les Laboratoires de recherche sont beaucoup plus rapides et permettent désormais de faire une image en moins d'une seconde. Si un phénomène relativement lent se produit sur la surface examinée, il pourra donc être filmé en prenant des images successives toutes les seconds par exemples.

Références

1. R. Schaefer, Design and construction of a scanning tunneling microscopy, Master Thesis, (1989).
2. C. Ballif, Propriétés électriques et optiques des couches minces de WS_2 et MoS_2 en vue d'application photovoltaïque, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (1998).
3. G. Binnig. H. Rohrer, Scanning tunneling microscopy , IBMJ. RES. Develop, 44, (2000).
4. A. Benatman, Développement de la microscopie interférométrie par une meilleure analyse morphologique des couches minces et épaisses des matériaux semi conducteurs et optique, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur-Strasbourg I , Spécialité : Instrumentation Microélectronique, (2002).
5. R. Payerne, Structure et propriétés électroniques à différentes échelles de système modèle de polymères conducteurs et semiconducteurs, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Laboratoire Physique des Métaux Synthétiques. UMR5819 Structure et Propriétés d'Architectures Moléculaires, (2004).
6. Y. Kuk and al., Scanning tunneling microscope instrumentation AT & Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey ,07974, (1988).
7. B. Christoph, Etude de composés quasi-unidimensionnels à onde de densité de charge par microscopie à effet tunnel, Thèse de Doctorat, Laboratoire de Photonique et de Nano-Structure-CNRS (4PR20), Marcoussis, (2006).
8. H. le Sueurs, Développement de la microscopie électronique haute résolution de nano-structure et application à la supraconductivité de proximité, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (2001).

9. S. Thierry et al., Le Microscope à effet tunnel, projet de deuxième condidatature de l'année académique, (2004).
10. C. Francois, Microscopie tunnel à électrons balistique : vers le magnétisme, Thèse de Doctorat, Spécialité Physique des Solides, Université de Paris Sud centre d'Orsay, (2006).
11. M.S. Belkaid, Etude des propriétés de surface de semiconducteurs lamellaires par Microscopie à Effet Tunnel, Thèses de Doctorat d'Etat , Laboratoire de Physique des Solides , Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), (1996).
12. S. Decossa, Nanotribologie par microscopie à force atomique (AFM) sur les nanotubes de carbone, Thèse de Doctorat, Université Grenoble I, Spécialité : Science et Structure des Matériaux, (2001).
13. J. Senzier, Spectroscopie locale de nanostructures supraconductrices, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier-GrenobleI en physique, (2007).
14. F. Salvanet al., Microscopie a sonde locale, Faculté des Sciences de Luming-Université de la Méditerranée.
15. J.C. Rivoal et al., Microscopie à force atomique (AFM), Université Pierre Marie Curie, Laboratoire d'Optique Physique (CNRS UPR A0005).
16. O. Pietrement, Imagerie et caractérisation nanomécanique des surfaces par Microscopie à force atomique, Thèse de Doctorat Université de Reims Champagne Ardenne, (2000).
17. S. Marlière, Conception et réalisation d'un nouvel outil a réalité mixte et retour d'effort pour toucher et créer les nanomondes, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, (2006).
18. T. Nychyporuk , Nouvelle morphologies du silicium Nanostructuré Issue de l'anodisation électrochimiques : Elaboration, propriétés physico-chimiques et

applications, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2006).

19. L. Aeschimann, Apertureless scanning Near-Field optical microscope probe for transmission mode operation, Doctoral thesis, Institute of Microtechnology, University of Newchatel , (2004).

Chapitre III :

*Application de la microscopie à champ proche: étude
de la morphologie de surface d'oxydes
transparents conducteurs par STM et AFM*

Introduction

Nous présentons dans ce chapitre quelque notion sur la surface d'un cristal ainsi que les différents défauts qui peuvent exister sur cette surface. Puis nous passerons à l'état de l'art de l'analyse des oxydes transparents conducteurs par la microscopie à champ proche notamment par la STM et l'AFM.

I -Notion sur l'étude de la surface d'un cristal

I -1 Introduction

L'émergence progressive, à partir des années 50 [1] de la « science des surface » en tant que secteur majeur de la physique des solides tient à plusieurs causes:

- les techniques d'ultra-vide atteignent la qualité qui convient pour réaliser et maintenir des surfaces propres à l'échelle atomique;
- les techniques d'observation de la surface permettant l'analyse chimique, morphologique et structurale de la monocouche atomique deviennent puissantes (notamment celles récentes de microscopie à champ proche);
- la théorie progresse : mécanisme de croissance cristalline, études des états électronique de surface ...etc.

I-1 Définition d'une surface

Une surface peut être définie physiquement comme un volume de transition entre deux milieux. Cependant ce volume est tellement mince devant celui de la matière que l'on peut considérer que c'est un plan à deux dimensions. L'épaisseur du plan peut s'étendre de 5 à 15 Å.

Un cristal a donc nécessairement une surface libre qui est en contact avec l'environnement. Dans le cas où les atomes de surface conservent leurs positions de volume, la surface est dite idéale. Par contre dans le cas où les atomes de surface ne maintiennent pas leurs positions de volume, la surface est dite réelle.

La forme de la surface décrite par le modèle TLK ou Terraces, Leedges, Kinks (terrasse, marche et décrochement) est représentée sur la figure 1.

Elle comporte en effet :

- des surfaces planes correspondant à des plans atomiques denses qui sont appelés terrasses;
- des marches linéaires entre deux terrasses;
- la linéarité des marches est parfois brisée par des décrochements.

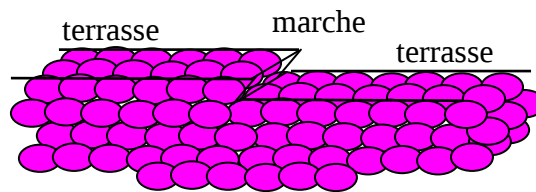


Figure1 : description d'une surface dans le modèle TLK

I-2 Propriétés spécifiques des surfaces

I-2-1 Energie superficielle

Dans un cristal, un atome a C voisins, C étant la coordinance. Lorsque ces atomes forment un cristal, cela correspond à la forme la plus stable donc qui a moins d'énergie qu'un atome moins entouré. En fait, les atomes de la surface ont une énergie plus élevée que les atomes dans la matière [2].

I-2-2 Adsorption et ségrégation

Les atomes de surface ont des possibilités de liaisons non utilisées, donc cette surface a tendance d'adsorber les atomes étrangers ou bien même des ions ou de molécules. Ainsi la concentration en atomes, ions ou molécules étrangers est souvent plus importante au voisinage de la surface qu'au sein du cristal.

Lorsqu'il s'agit d'éléments venant de l'extérieur on parle de l'adsorption. Par contre si ces éléments venant de l'intérieur on parle alors de la ségrégation.

I-2-3 Réactivité des surfaces

Les surfaces sont des points de contacts entre deux milieux. Elles sont donc potentiellement le siège de réactions chimiques.

I-2-4 Relaxation, ondulation et reconstruction de surface

- la relaxation

Un atome de la surface n'a de voisins que dans son propre plan et en dessous. Comparé à un atome du volume, il lui manque une force de maintien suivant la normale. Il en résulte que la structure de surface peut être radicalement différente de celle du cristal. Cette modification de structure peut apparaître sous la forme d'une relaxation. Une relaxation vers l'intérieur correspond à une réduction d'écartement entre le plan de surface et le plan sous-jacent.

- l'ondulation

La distorsion des plans constitués à la fois d'anions et de cation provoque l'ondulation de la surface. Les anions se déplacent, le plus souvent, vers l'extérieur et les cations vers l'intérieur.

- la reconstruction

Beaucoup de surfaces ont une symétrie plus basse que celle que l'on attend d'une surface idéale. Cette symétrie réduite correspond à un réarrangement des atomes : on l'appelle reconstruction de la surface. Lorsqu'une reconstruction se produit, la périodicité des atomes dans le plan de surface diffère de celle des plans sous-jacents. Il faut alors spécifier de combien la maille de surface est multipliée dans chacune des deux directions et éventuellement de quel angle elle est tournée par rapport à la maille de volume [3-4]

La figure 2 schématise les trois phénomènes de distorsions structurales (relaxation, ondulation ainsi que la reconstruction) de la surface.

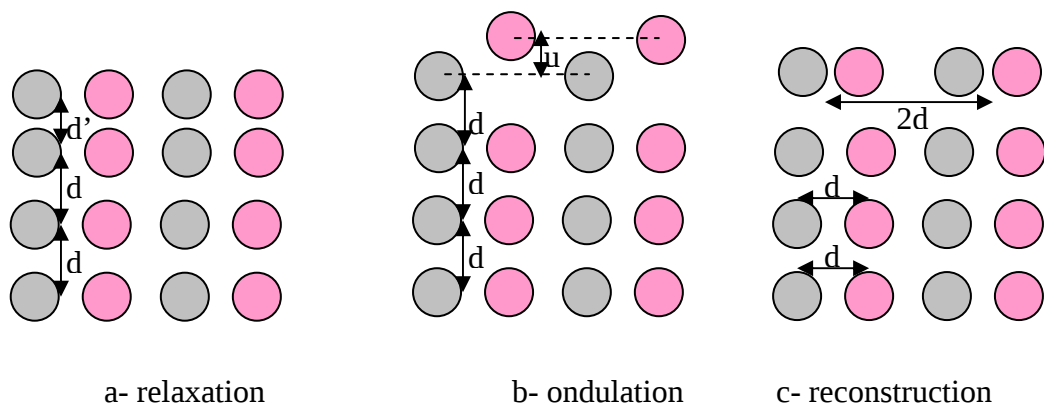


Figure 2 : vues schématiques : a- relaxation, b- ondulation, c- reconstruction de la surface.

I-3 Défauts de structure en surfaces

L'analyse des défauts de surface des oxydes à une longue histoire car il est difficile de fabriquer une surface stoechiométrique et structurellement parfaite. Il n'y a pas de raison pour que la plupart des défauts qui existent dans le volume n'aient pas leur représentant en surface.

Il existe plusieurs types de défauts tels que :

- les défauts ponctuels;
- les défauts linéaires;
- les défauts plan-joints de grains;
- les défauts volumiques-pore.

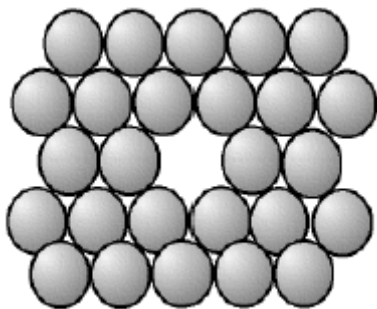
I-3-1 Les défauts ponctuels

Parmi les défauts ponctuels on trouve :

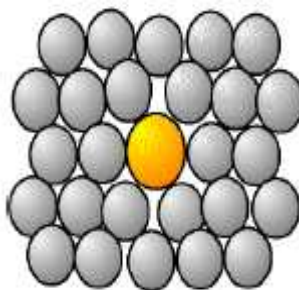
- la lacune ou « vacance » qui est l'absence d'un atome dans un site atomique;
- l'interstitiel ou un atome du cristal qui n'est pas à sa place;

Ces deux défauts ponctuels (lacune-interstitiel) constituent ce qu'on appelle une paire de Frenkel. Par contre dans le cas de l'association de deux lacunes, l'une anionique et l'autre cationique le défaut induit est appelé défaut de Schottky.

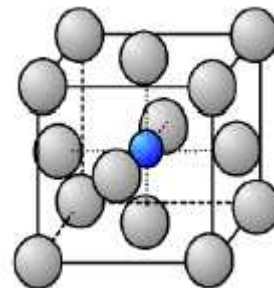
- un atome étranger qui se trouve en un point du réseau normalement dévolu à un atome du semiconducteur est dit impureté substitutionnelle;
- si un cristal est composé de deux types (ou plus) d'atomes différents et que leur disposition est ordonnée (cas des oxydes) on peut avoir un atome à la mauvaise position, on parle alors de défauts « d'antiphase » ou « d'antisite ».
- il peut y avoir des combinaisons plus complexes de défauts que l'on appelle « amas » ou défauts « complexes ». la figure 2 représente les différents types de défauts ponctuels.



a- Lacune



b



c

Interstitiel

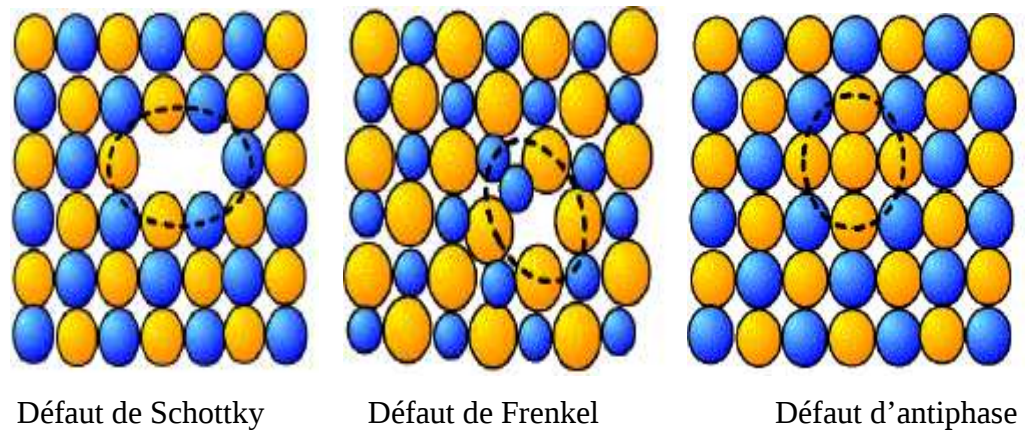
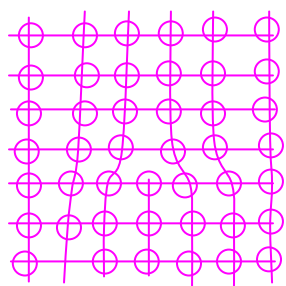


Figure 2 : principaux défauts ponctuels dans les cristaux.

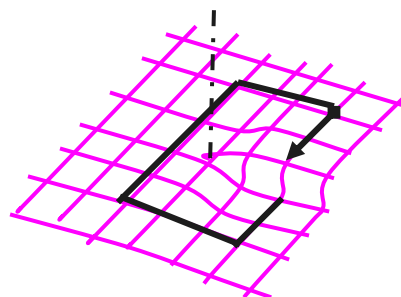
I-3-2 Les défauts linéaires

Ils résultent souvent de l'alignement d'un grand nombre de lacunes lors de la fabrication du cristal, on les appelle dislocations. Parmi ces défauts les plus importants sont :

- la dislocation *coin* qui correspond à la présence d'un plan partiel d'atomes supplémentaires.
- la dislocation *vis* correspond à une déchirure partielle du réseau cristallin (une partie des plans du réseau s'est déplacée d'un ou de plusieurs éléments de réseau par rapport aux plans voisins).



Dislocation coin



Dislocation vis

Figure 3: défauts linéaires dans les cristaux : dislocation coin et vis.

Chapitre 3 : Application de la microscopie à champ proche: étude de la morphologie de surface d'oxydes transparents conducteurs par STM et AFM .

Les dislocations peuvent être également produites si on soumet le cristal à une contrainte mécanique. Les dislocations introduisent des niveaux d'énergie dans les semiconducteurs. Elles piègent fréquemment les impuretés de dopage qui sont dans leur voisinage.

Remarque :

Le nettoyage des surfaces des oxydes par bombardement ionique et les recuits à haute température favorisent la création des marches et la désorption d'oxygène et de cations.

I-3-3 les défauts plans

- joints de grains

Généralement, les matériaux utilisés ne sont pas des monocristaux, mais sont constitués de petits cristaux (grains) de tailles variables (du μm au cm) juxtaposés.

Les surfaces de raccordement sont appelées "joints de grains"; elles assurent la cohésion entre les cristaux d'orientations différentes. Ce n'est pas forcément une cause d'affaiblissement mécanique du matériau car la rupture ne se produit pas le long des joints de grains; par contre, ce sont des régions plus sensibles à la corrosion chimique.

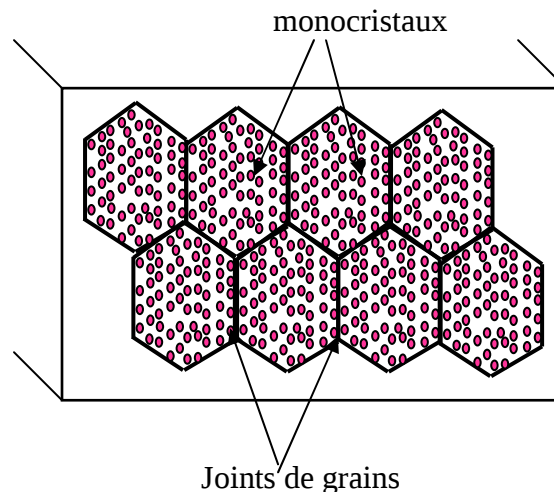


Figure 5 : matière polycristalline et joints de grains.

Lorsque les désorientations entre grains sont faibles ($< 20^\circ$), le joint de grain peut se décrire comme une succession de dislocations *coins*; il se forme alors une paroi de dislocation ou joint de faible orientation.

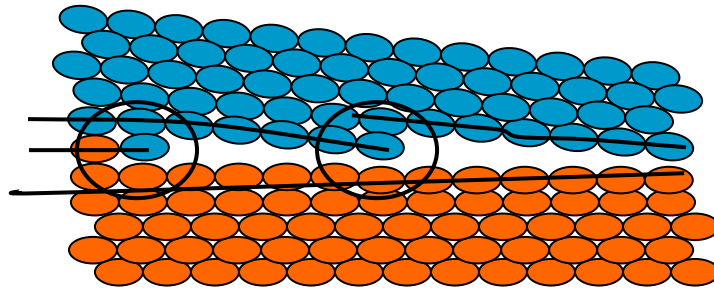


Figure 6 : schématisation d'un joint de grains d'angle faible
= ensembles de dislocations *coins*

- les macles

Les macles sont des anomalies dans le mode d'empilement des couches atomiques que l'on observe surtout dans les structures cristallines compactes comme la structure cubique faces centrées (cfc) et hexagonale compacte (hc).

II- Propriétés de surface des TCO : cas du SnO₂, ZnO et In₂O₃

II-1 Morphologie de surface des oxydes TCO obtenus par pulvérisation cathodique réactive magnétron

Les conditions expérimentales nécessaires pour l'obtention des couches minces du SnO₂, ZnO et In₂O₃ par pulvérisation cathodique réactive magnétron sont représentées sur le tableau 1.

Chambre de déposition	réacteur
cible	Cible de Sn-99,9999 pur Zn-99,9999 pur In -99,9999 pur
distance cible- substrats	6 cm
Pression de base	6×10^{-2} torr
Pression partielle d'oxygène (PO ₂)	$(0,6-9) \times 10^{-3}$ torr
Le courant de polarisation	80-200 mA
substrats	Silicium monocristallin Substrat de Al ₂ O ₃

Tableau 1 : conditions expérimentales des dépôts des couches minces de TCO par pulvérisation cathodique magnétron [6].

Les films minces de SnO₂ obtenus sous différentes pressions d'oxygène $(0,6-9) \times 10^{-3}$ torr ont une structure amorphe. Les films de In₂O₃ déposés sous une pression d'oxygène minimale $(0,6 \times 10^{-3}$ torr) sont amorphes. Mais pour des pressions P_{O2} allant de $1,8$ à 9×10^{-3} torr, les films In₂O₃ ont une orientation préférentielle des cristallites suivant la direction [111]. Pour la gamme entière $(0,6 -9) \times 10^{-3}$ torr de la pression partielle de l'oxygène, les films du ZnO présentent une structure cristalline. L'orientation préférentielle des cristallites du ZnO observée est suivant la direction [001]. Les figures 7, 8 et 9 représentent respectivement le spectre RDX du SnO₂, du In₂O₃ et du ZnO [6].

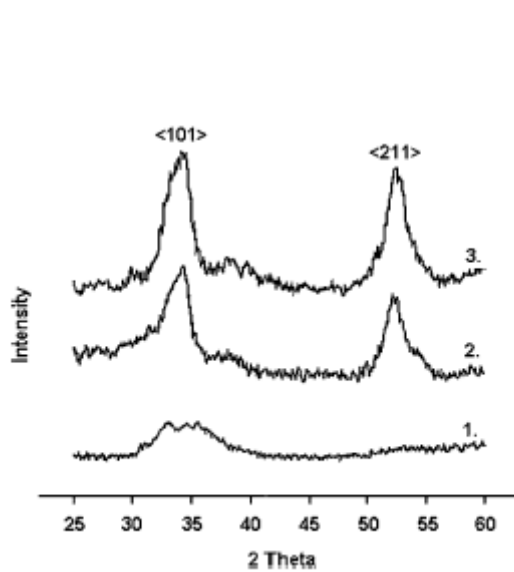


Figure 7: spectre RDX des films SnO_2 ($P_{\text{O}_2} = 9 \times 10^{-3}$ torr) : courbe (1) avant recuit, courbe (2) : 2 h de recuit à 400°C , courbe (3) : 24 h de recuit à 400°C

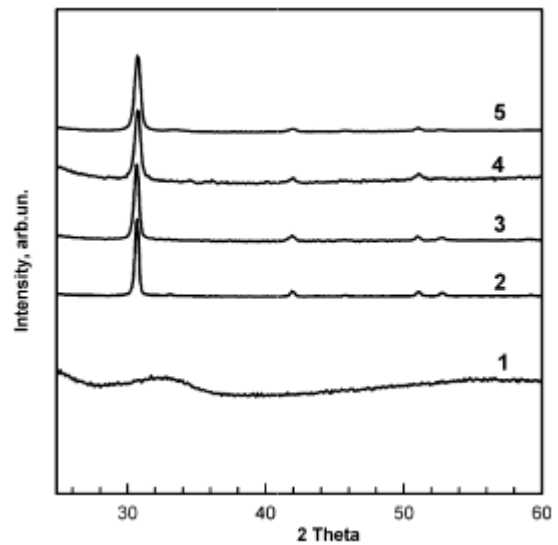


Figure 8: spectre RDX des films du In_2O_3 élaborés sous différentes pressions d'oxygène en torr : (1) $0,6 \times 10^{-3}$, (2) $1,8 \times 10^{-3}$, (3) 3×10^{-3} , (4) 6×10^{-3} , (5) 9×10^{-3} torr

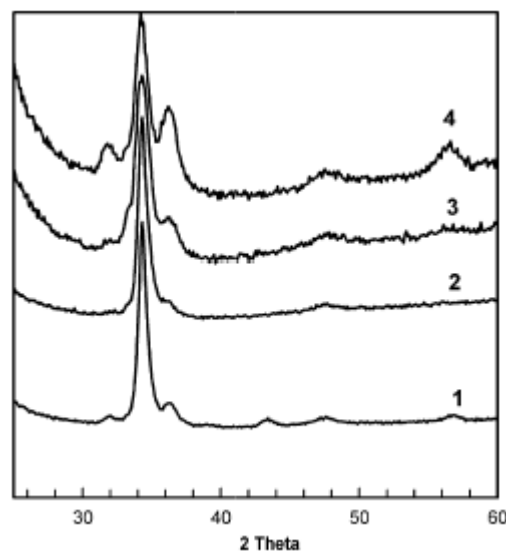


Figure 9 : spectre RDX des films du ZnO élaborés sous différentes pressions d'oxygène : (1) $0,6 \times 10^{-3}$, (2) $1,8 \times 10^{-3}$, (3) 3×10^{-3} , (4) 6×10^{-3} , (5) 9×10^{-3} torr

II-1-2 Morphologie de surface des films TCO avant et après recuits

La morphologie de surface des films minces de TCO est déterminée à l'aide d'un microscope à force atomique (MDT solver) [5].

II-1-2-1 Morphologie de surface du SnO₂

Les images de la figure 10 présentent la qualité de la morphologie de surface des films d'oxyde d'étain déposés par pulvérisation cathodique réactive magnétron.

Nous remarquons, à l'observation des différentes images prises pour différents temps de recuits, (voir les caractéristiques de la microstructure des films données sur la table 2), que les films de SnO₂ développés ont été constitués par des petites particules (20 – 30 nm), composés dans des agglomérés de 150 à 200 nm (figure 10- a). Ces particules sont amorphes selon les données de RDX [5] (voir figure 7). Après 2 heures de recuit à 400°C, la microstructure des films change de manière significative (figure 10- b). Les agglomérés ont une taille similaire (150-200 nm) mais le traitement thermique mène à la cristallisation des films de SnO₂ avec la formation de la phase cassitérite.

L'augmentation du temps de recuit (24h) aboutit à un autre changement de microstructure (figure 10- c) ; les agglomérés formés sont d'une taille considérablement plus petite (80 -150 nm). Les petits grains de (15 à 50 nm) ont une orientation parallèle à celle du substrat [5].

II-1-2-2 Morphologie de surface des films de In₂O₃

Les films de In₂O₃ tels qu'ils sont déposés montrent une structure amorphe (voir données enregistré par RDX) [5]. Les agglomérés de In₂O₃ formés sont considérablement de taille (50 -100 nm) (voir figure 11 –a).

Nous observons un grossissement des grains et une meilleure homogénéité de la surface due à l'augmentation du temps de recuit. La taille des agglomérés des films varie de (70 -120 nm) pour 2 heures de temps de recuit à (130 -160 nm) pour 24 heures (figure 11-b-c).

II-1-2-3 Morphologie de surface des films du ZnO

La microstructure des films minces de ZnO, tels qu'ils sont déposés, est similaire à celle du SnO₂. Mais la taille de ses grains est réduite (80-120 nm) (voir figure 12- a) ; le recuit thermique de ces films a comme conséquence la formation des microstructures plus denses, et des agglomérés de taille (200-300 nm) (figure 12-b-c). Dans ce cas la recristallisation prend place avec la ségrégation des petits grains.

Chapitre 3 : Application de la microscopie à champ proche: étude de la morphologie de surface d' oxydes transparents conducteurs par STM et AFM .

Matériau	Temps de recuit (T=400°C)	Moyenne de la taille des cristallites (nm) (RDX)	Taille des agglomérés (nm) (AFM)
ZnO	0	10	80-120
	2	11	200-300
	24	10	200-300
In ₂ O ₃	0	18	50-100
	2	19	70-120
	24	20	130-160
SnO ₂	0	-	150-250
	2	4	150-200
	24	5	80-150

Tableau 2 : taille des cristallites et des agglomérés calculés à partir des données RDX et AFM respectivement (pour des films déposés à $P_{O_2} = 9 \times 10^{-3}$ torr).

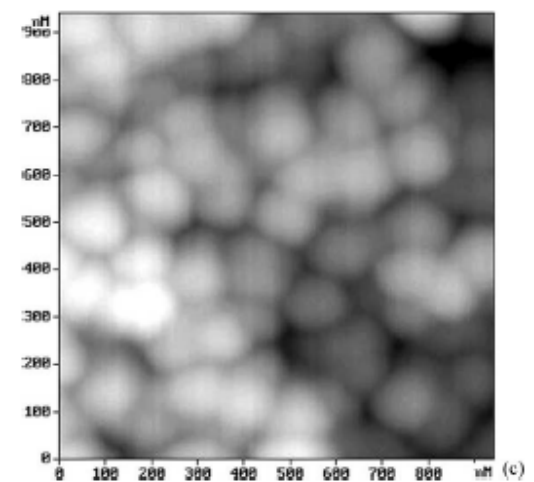
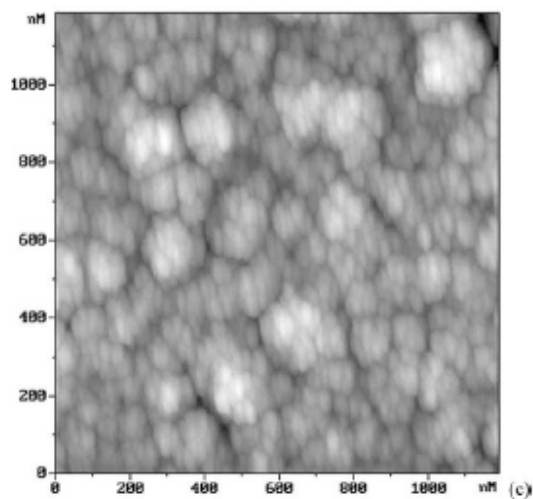
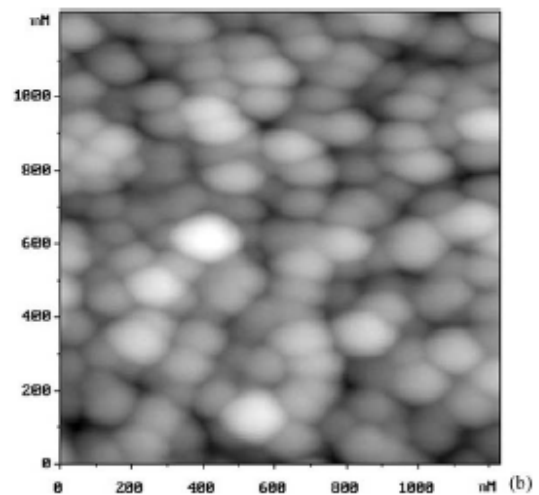
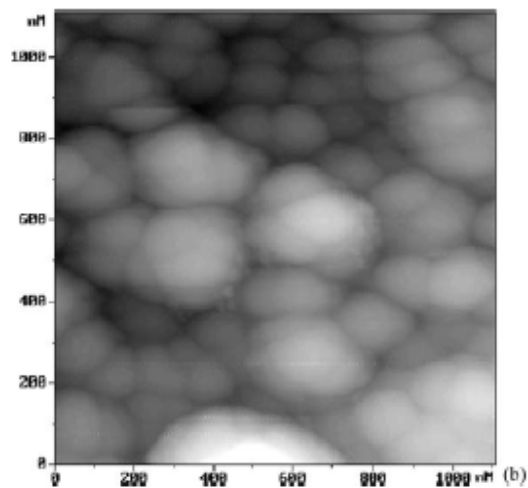
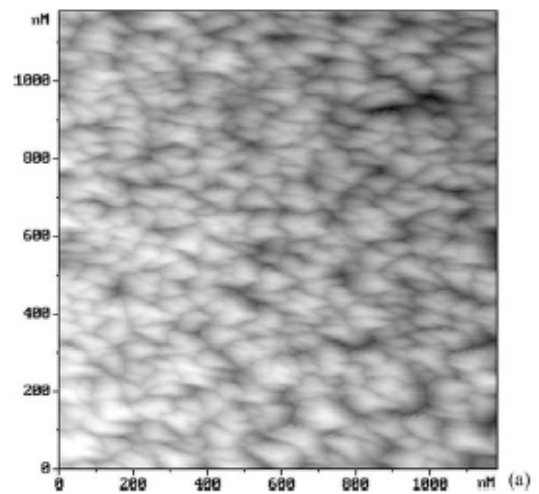
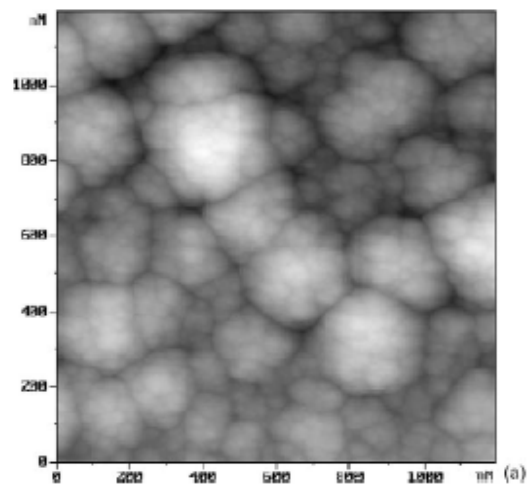


Figure 10 : microstructure des films de SnO_2 imagés par AFM.
a- tels qu'ils sont déposés,
b- après recuit sous une température de 400°C pendant 2h
et c- pendant 24h.

Figure 11: microstructure des films de In_2O_3 imagés par AFM.
a- tels qu'ils sont déposés,
b- après recuit sous une température de 400°C pendant de (2h)
et c- pendant (24h).

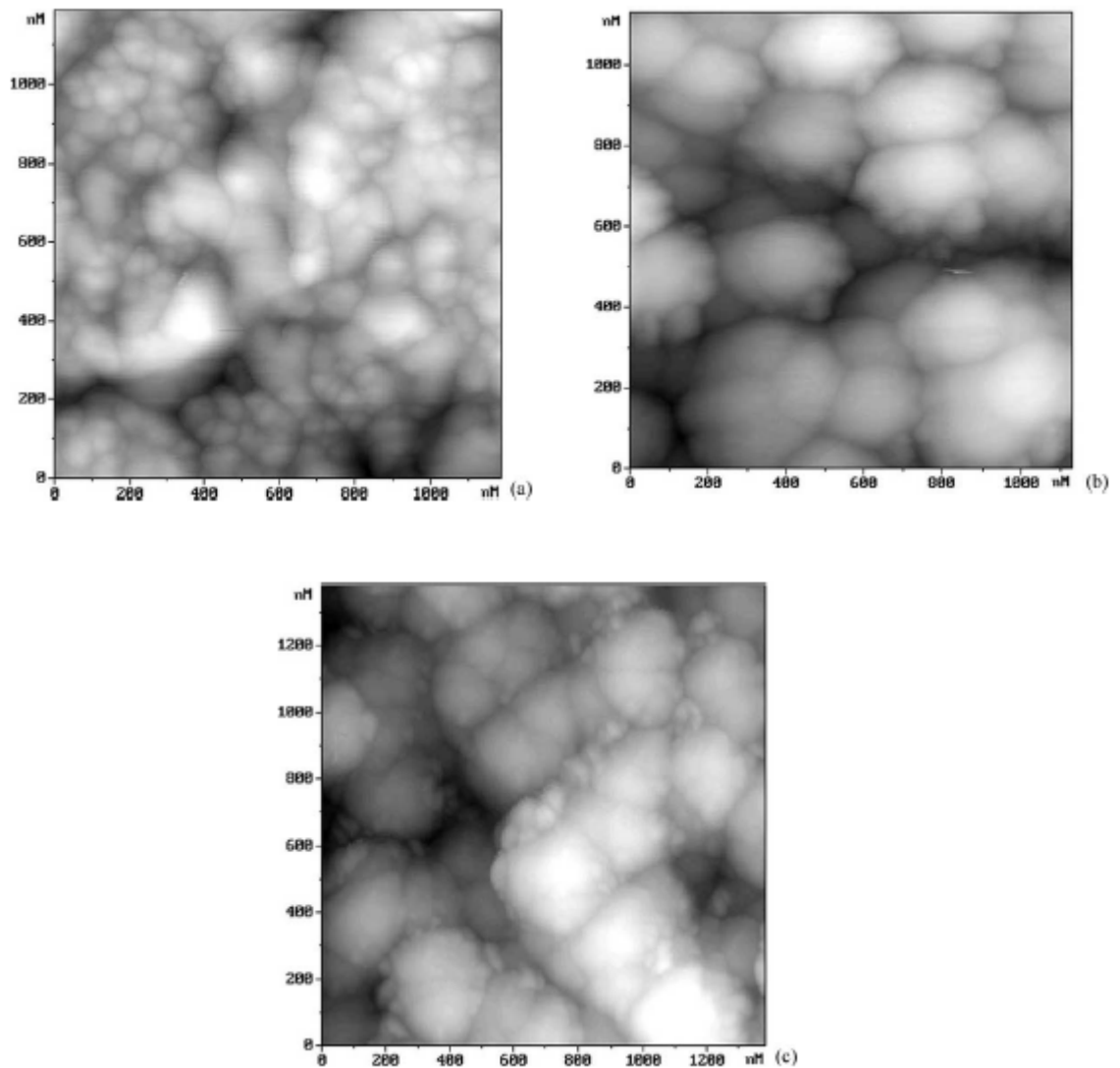


Figure 12: microstructure des films de ZnO imagés par AFM.
a- tels qu'ils sont déposés, b- après recuit sous de 400°C pendant 2h et c- pendant 24h.

III- Etude de la morphologie de surface du SnO_2 (110)

La surface du SnO_2 , la plus fréquemment étudiée est celle qui présente l'orientation cristallographique (110) en raison de sa stabilité thermodynamique [7].

III-1 Surfaces des échantillons du SnO_2 recuits sous oxygène

II-1-1 Morphologie de surface du SnO_2 recuit sous une haute concentration en oxygène

La figure 13 montre une image STM de la morphologie de surface du SnO_2 , après un recuit sous oxygène. On y observe des marches droites d'une monocouche atomique de

hauteur sur la surface de SnO_2 . Ces marches ont une orientation préférentielle suivant les directions cristallographiques $[001]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$. En outre des rangées d'atomes sont apparaissent sur les terrasses suivant la direction cristallographique $[001]$. On remarque aussi que ces rangées ne sont pas continues. La corrugation de ces rangées est de l'ordre de $1\text{\AA}$. L'origine de ces rangées peut être attribué à la construction d'un pont d'oxygène [7].

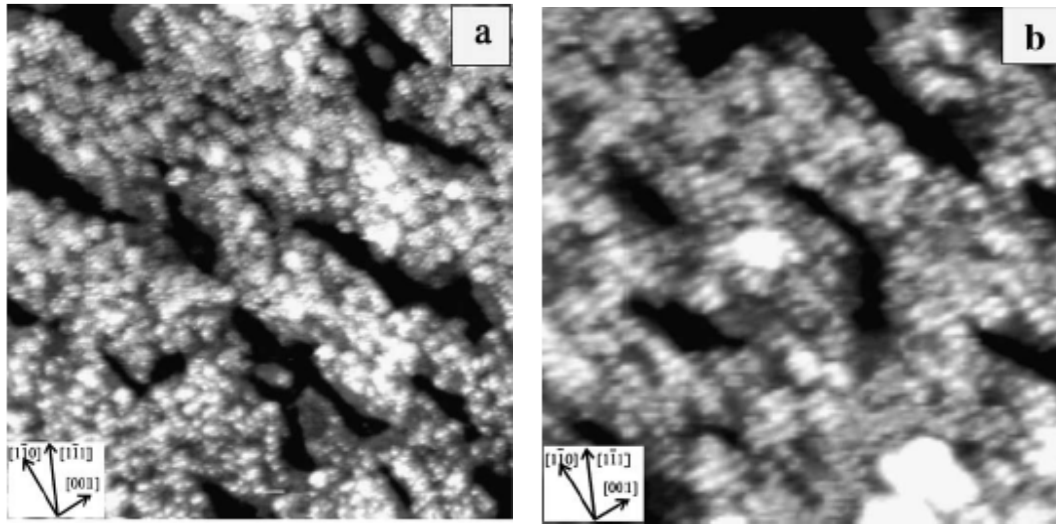


Figure 13 : images STM de la surface du SnO_2 (110) après recuit sous une pression de $0,75 \times 10^{-3}$ torr d'oxygène. (a) : $100 \times 100 \text{ nm}^2$, $V_{\text{bias}} = +1,6 \text{ V}$ et $I = 3 \text{ nA}$;
(b) : $60 \times 60 \text{ nm}^2$, $V_{\text{bias}} = +1,4 \text{ V}$ et $I = 1,2 \text{ nA}$.

III-1-2 Morphologie de surface du SnO_2 recuit sous une faible concentration en oxygène

La figure 14 nous montre la surface du SnO_2 après un recuit additionnel pour l'échantillon décrit dans la section (III-1-1) à 800 K sous vide.

Cette surface nous montre quelques îlots rectangulaires avec de longues marches suivant la direction cristallographique $[\bar{1}\bar{1}0]$ et de courtes marches suivant la direction $[001]$.

Parfois, sur la surface des petits îlots suivant la direction $[\bar{1}\bar{1}0]$, on trouve de faibles rangées d'atomes suivant la direction $[001]$ séparées entre elles de $4 \text{ \AA}$. Ces séparations de l'ordre $4 \text{ \AA}$ entre les rangées peuvent être attribuées à un déficit de rangées d'atomes d'oxygène sur la surface.

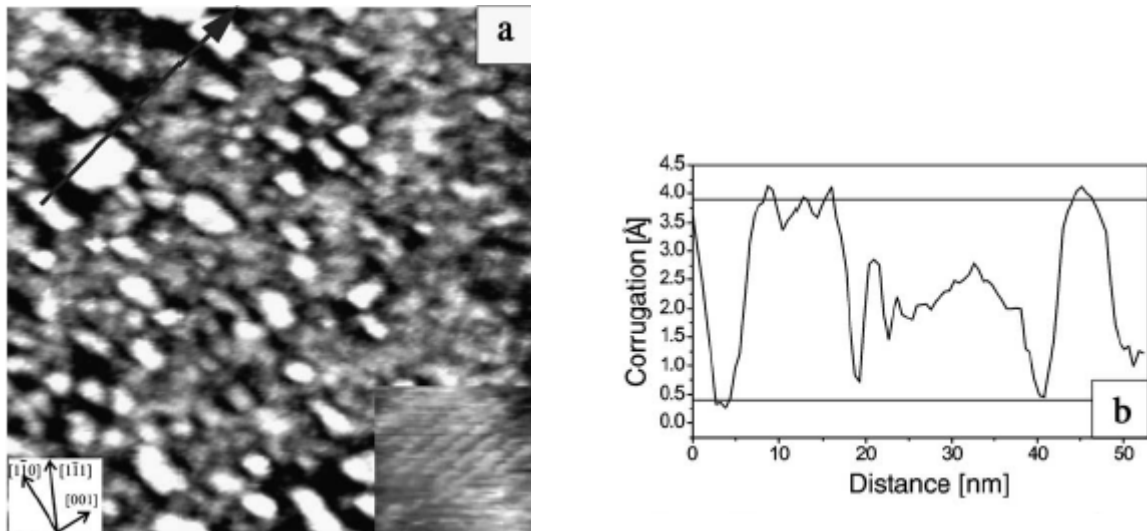


Figure 14 : (a) images STM de la surface du SnO₂ (110) ;l'échantillon est recuit sous une pression d'oxygène de $0,75 \times 10^{-3}$ torr, puis suivi d'un autre recuit sous vide à $T=800$ K ($100 \times 100 \text{ nm}^2$, $V_{\text{bias}} = +1,3 \text{ V}$, $I = 1 \text{ nA}$). La carte interne montre une surface de $4,6 \times 4,6 \text{ nm}^2$ dans laquelle est montrée une structure de rangées séparées entre elles par 4 Å . (b) montre la corrugation de la surface faisant apparaître la hauteur des marches.

III-2 Echantillons préparés sous vide

Les échantillons pulvérisés sont recuits sous vide. Pour un recuit à 870 K la surface du SnO₂ (110) montre une reconstruction de surface faible $c(2 \times 2)$ (résultat obtenu par la technique de caractérisation LEED « low energy electron diffraction »). La reconstruction de surface 4×1 commence à apparaître à partir d'une température de recuit $900\text{-}980 \text{ K}$. L'étude de la surface du SnO₂ par STM montre l'existence simultanée de deux domaines de reconstruction de surface : $c(2 \times 2)$ et (4×1) .

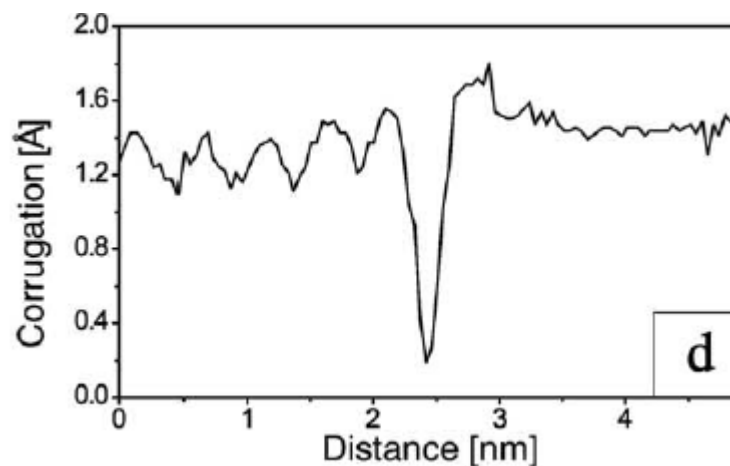
III-2-1 Régime de coexistence de $c(2 \times 2)$ et (4×1)

L'augmentation de la température et de la durée du recuit regroupe les petits îlots montrés sur la figure 15-a et forme des larges terrasses. Les surfaces des terrasses étendues et celles des petits îlots montrent une reconstruction de (4×1) de ces domaines. Les terrasses et les îlots sont séparés par des marches de hauteur de l'ordre de 3 Å . La structure qui indique la périodicité de $c(2 \times 2)$ n'était pas clairement identifiée par STM. Pour un recuit prolongé pendant une durée de 14 heures à $T=970 \text{ K}$, la surface montre une reconstruction nette de (4×1) mais la reconstruction $c(2 \times 2)$ est réduite. La figure (15- b) montre l'analyse de la surface du SnO₂ par STM, elle montre de larges terrasses de périodicité (4×1) et peu d'îlots reconstruits suivant la structure (4×1) . La majorité des petits îlots montrent des orientations différentes.

III-2-2 Structure (4x1) de la surface SnO_2 (110)

La surfaces des films de SnO_2 (110), recuit sous une température $T = 1100$ K pendant une durée de 30 minutes, montre des terrasses étendues de structure (4 x1). Une image STM à grande échelle de la morphologie des terrasses de telles surfaces est montrée sur la figure (15-c). La reconstruction de la surface des terrasses suivant la structure (4x1) peut être facilement discernée par STM. L'arrangement des atomes de surface du SnO_2 (110) suivant la structure hexagonale compacte est montré sur la figure (15-d).

Dans les cas les plus rares, des défauts de nature « dislocation *vis* » peuvent être imagés sur la surface du SnO_2 (110) (voir figure 15-e). Une courbe de la corrugation de la surface suivant la ligne représentée en vert sur l'image STM nous montre la profondeur de cette dislocation.



La surface de l'échantillon pulvérisé et recuit sous une température $T = 1200$ K pendant 30 min montre encore une reconstruction (4x1). Au delà de la température de recuit $T = 1230$ K les domaines de reconstruction (4x1) commencent à disparaître, et des domaines désordonnés apparaissent. Pour de telles surfaces, une structure (1x1) est observée par LEED cela provient probablement de la structure de volume du SnO_2 .

La reconstruction (4x1) de la surface du SnO_2 (110) est fréquemment la plus étudiée en raison de sa stabilité pour une marge importante de température de recuit. Elle est la structure la plus uniforme de toutes les surfaces préparées sous vide [6].

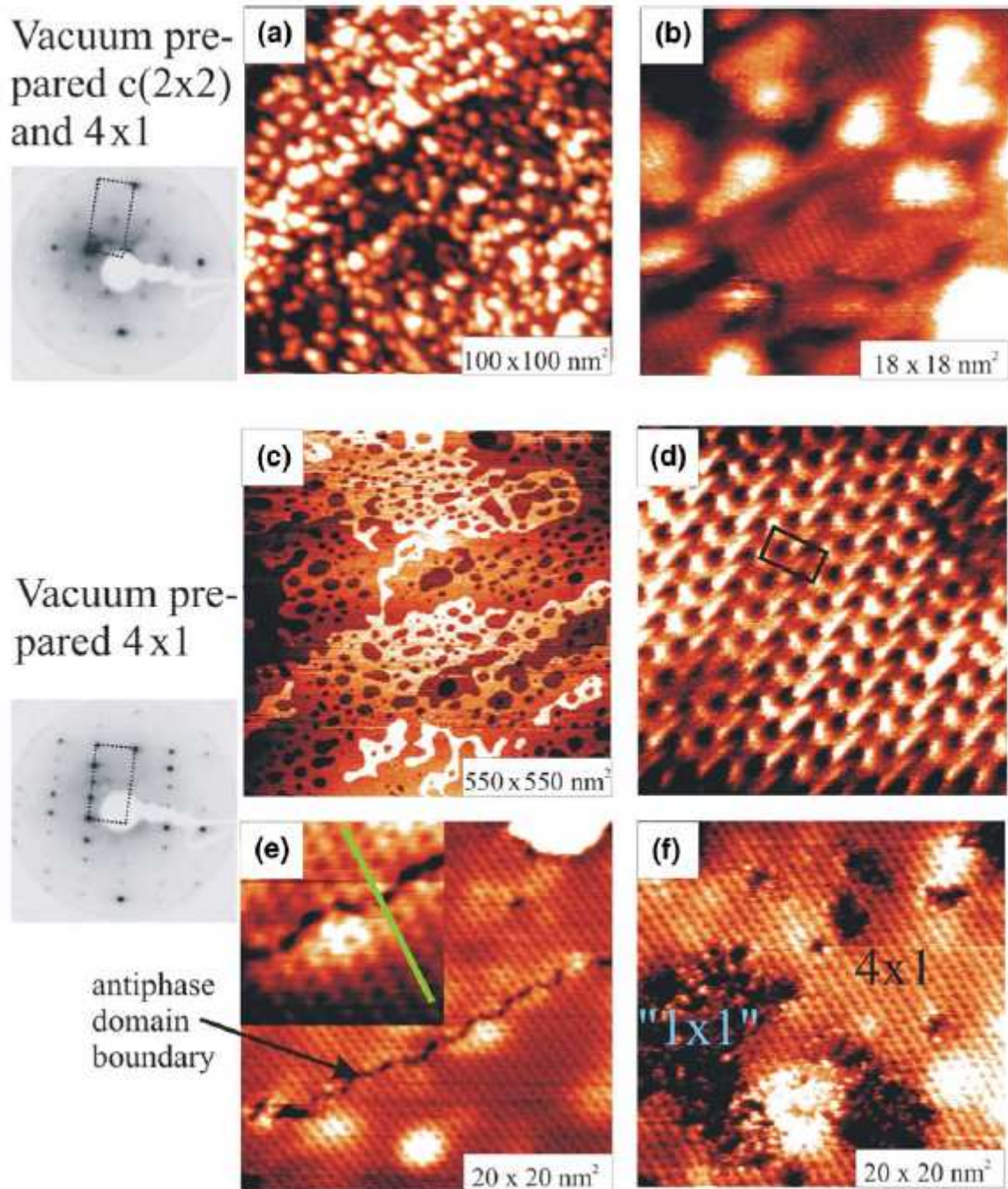


Figure 15 : vue d'ensemble de la structure de surface du SnO_2 (110) pour les différentes températures de recuit des échantillons pulvérisés et recuits sous vide. Le cliché LEED montre la coexistence de la reconstruction $c(2 \times 2)$ et (4×1) . Les images STM montrées en (a) $100 \times 100 \text{ nm}^2$, $V_{\text{bias}} = +1 \text{ V}$, $I = 1,2 \text{ nA}$ et en (b) $18 \times 18 \text{ nm}^2$, $V_{\text{bias}} = +1 \text{ V}$, $I = 3,4 \text{ nA}$ présentent des larges terrasses de reconstruction 4×1 . (c) image STM à grande échelle $500 \times 500 \text{ nm}^2$, $V_{\text{bias}} = 1,8 \text{ V}$, $I = 4,4 \text{ nA}$, montre des terrasses étendues de structure (4×1) . (d) image STM à haute résolution $5,5 \times 5,5 \text{ nm}^2$, $V_{\text{bias}} = 1,9 \text{ V}$, $I = 1,6 \text{ nA}$ montre une reconstruction (4×1) . (e) image STM $20 \times 20 \text{ nm}^2$, $V_{\text{bias}} = +1,7 \text{ V}$, $I = 0,9 \text{ nA}$ montre un défaut de surface « dislocation vis ». (f) image STM $20 \times 20 \text{ nm}^2$, $V_{\text{bias}} = +1,3 \text{ V}$, $I = 1,2 \text{ nA}$ montre des domaines désordonnés de la structure.

IV- Etude de la nanostructure du ZnO par STM

Le changement de morphologie de surface des films minces du ZnO déposés par deux techniques différentes (sol-gel et pulvérisation cathodique) est montré sur les figures ci-dessous.

Les images STM des figures (16 et 17) confirment que les couches minces de ZnO déposées par la méthode sol-gel ont une structure cristalline. Le paramètre de maille peut être discerné. Les résultats montrent que les films ont une rugosité moyenne de 0,45 nm [8]. La figure 17 ci-dessous montre une représentation de la surface du ZnO à trois dimensions.

Les valeurs des paramètres de maille a_0 et c_0 ont été mesurés expérimentalement sur l'image STM du ZnO développés par sol-gel (voir figure 16) ces valeurs sont : $a_0 = 0,3255 (\pm 0,0004)$ nm et $c_0 = 0,529 (\pm 0,0008)$. Les valeurs a_0 et c_0 sont en accord avec les valeurs rapportées des paramètres de maille élémentaire du ZnO en littérature.

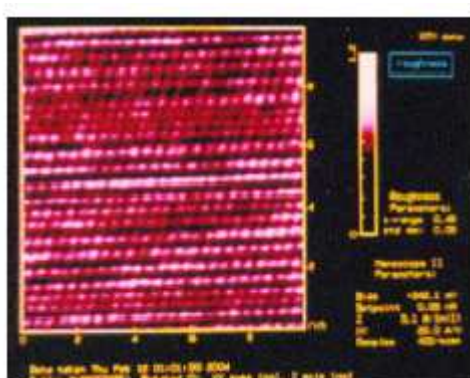


Figure 16 : micrographie STM à l'échelle atomique (2D) du film du ZnO développé par la méthode sol-gel montre la cristallinité du film.

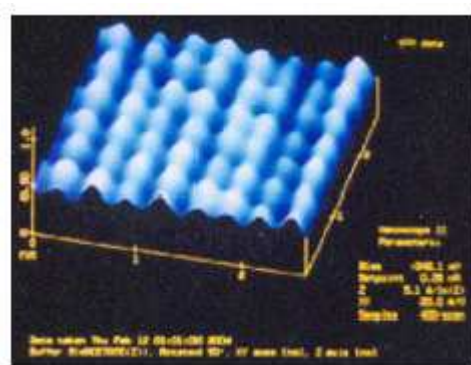


Figure 17 : micrographie STM à 3D du film du ZnO montré dans la figure 16.

Nous remarquons, à l'observation des deux images STM (sur les figures 19 et 20) des films de ZnO déposés par pulvérisation cathodique, que le paramètre de maille dans ce cas n'est pas uniforme. Cela est peut être dû au fait que les films déposés n'ont pas été recuits.

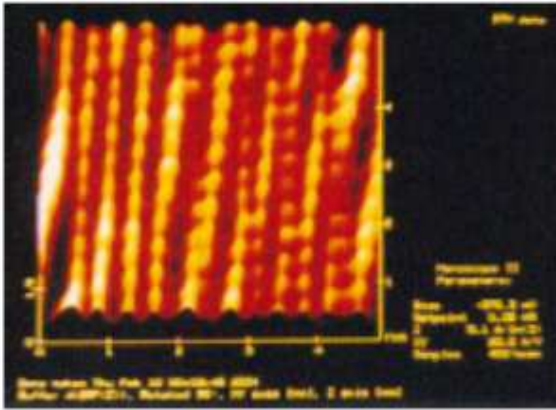


Figure 18 : micrographe STM à l'échelle atomique (2D) du film du ZnO développé par la méthode pulvérisation RF montrant la déformation de la structure cristalline.

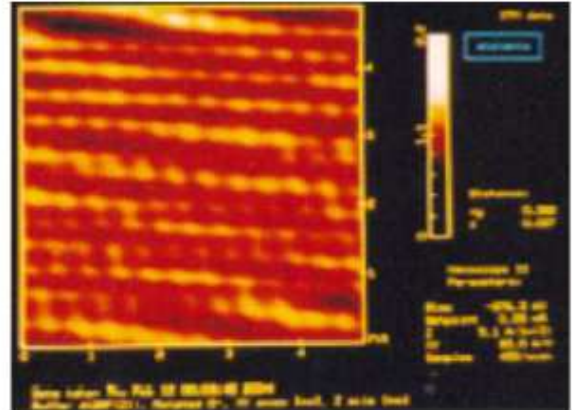


Figure 19 : micrographe STM à l'échelle atomique (2D) du même film du ZnO tel qu'il est montré dans la figure mais sur une autre localisation de surface du film.

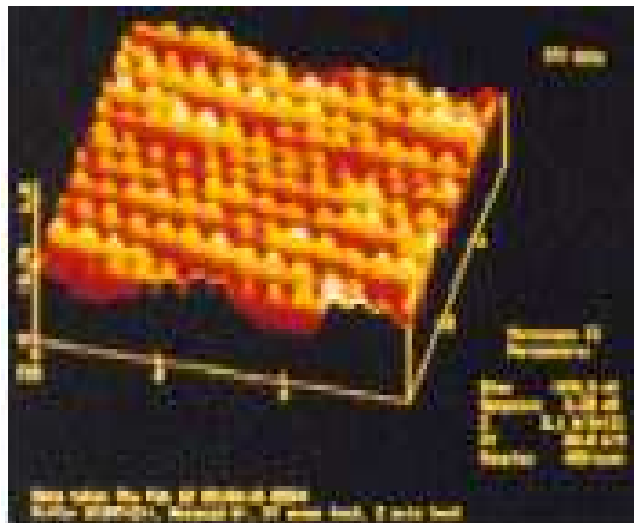


Figure 20 : une vue à 3D de la figure 19 montrant la déformation de la structure.

A partir des images STM, nous pouvons observer que la morphologie de surface des films du ZnO préparés par les deux différentes techniques change avec la méthode de préparation.

Les films ZnO développés par la méthode sol-gel ont une morphologie uniforme que ceux développés par la méthode de pulvérisation cathodique.

Références

1. B.Boultaks, Diffusion et défauts ponctuels dans les semi-conducteurs, Edition Miri, (1977).
2. A.H. Boonstra, Some investigations on germanium and silicon surfaces, (1967).
3. M.Brousseau, Physique du solide, propriétés électroniques. Masson, Paris Milan Barcelone Bonn, (1992).
4. C. Noguera, Physique et chimie des surfaces d'oxydes, Edition Eyroles et Commissariat à l'Energie Atomique, Saint – Germain, Paris,(1995).
5. A.S. Ryzhikov et al., Microstructure and electrophysical properties of SnO₂ , ZnO and In₂O₃ nanocrystalline films prepared by reactive magnetron sputtering, Materials sciences and engineering , 96, (2002), 268-274.
6. M. Batzill et al., The surface and materials science of tin oxide, Progress in Surface, 79, (2005), 47-154.
7. M. Batzill et al., Surface morphologies of SnO₂ (110), Surface Science, 529, (2003), 295-311.
8. H. Bahadur and al., Nano and micro structural studies of thin films of ZnO, Materials Sciences, 41, (2006), 7562–7570.

Conclusion

Dans notre travail nous avons fait l'étude des microscopies à champ proche. Nous nous sommes intéressés dans une première partie à la maîtrise des phénomènes physiques sur lesquels sont basées ces techniques. Nous avons étudié aussi les aspects expérimentaux des appareillages c'est-à-dire les microscopes en eux-mêmes. Nous nous sommes aussi intéressés aux modes de fonctionnement et aux adaptations nécessaires à leurs utilisations pour la caractérisation des morphologies de surface des matériaux.

Dans un premier temps notre étude a concerné la microscopie à effet tunnel dans laquelle le mode de fonctionnement à hauteur constante s'est révélé être meilleur pour des surfaces ne présentant pas d'aspérités ; cependant le mode à courant constant est préféré pour les autres cas (présentant des non uniformités, tels que les îlots, les marches, etc...). Il est donc nécessaire dans l'utilisation du microscope STM de commencer la caractérisation de la surface, dans une première étape systématiquement par le mode à courant constant.

La STM s'avère être un outil très utile pour la caractérisation à l'échelle locale des matériaux et donc pour la détermination d'éventuels défauts à la surface. L'inconvénient de la STM est que, vu son principe, elle ne peut servir à la caractérisation des isolants. Pour les matériaux isolants la caractérisation est assurée par le microscope à force atomique AFM.

Dans le cadre de l'application de ces microscopies, nous avons présenté des images de surface des différents TCO réalisés par différentes techniques d'élaborations, pour l'observation de surfaces pouvant aider à une compréhension des phénomènes de croissance des couches minces en relation avec les conditions de réalisation de ces couches.

L'étude et la caractérisation des surfaces peuvent être complétées par la détermination des propriétés électroniques, tels que la valeur du gap, les concentrations en porteurs libres, la conductivité, le travail de sortie, ... des matériaux caractérisés ; cela pourra se réaliser à l'aide de la spectroscopie STM.

En perspective de ce travail, la maîtrise des techniques de spectroscopie STM peut permettre avec le développement de l'application microscope à effet tunnel, dans le cas d'émission de champ, à réaliser des dépôts à l'échelle atomique de matériaux avec des propriétés structurales et électroniques contrôlées