

**CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

L'oxyde d'étain de part ces propriétés optiques, électriques et physico-chimiques représente un matériau de choix pour les applications industrielles. Cependant, l'élaboration de couches minces d'oxyde d'étain aux propriétés structurales, électriques et optiques contrôlées nécessite un contrôle strict des paramètres opératoires du procédé de dépôt. Le réacteur utilisé au laboratoire est un réacteur de dépôt en phase vapeur assisté par plasma (PACVD). La technologie plasma impose de caractériser la décharge luminescente afin de pouvoir contrôler les propriétés physico-chimiques des couches déposées par le contrôle des conditions expérimentales du plasma. Pour cela, nous avons effectué une étude rigoureuse permettant de corréler les caractéristiques énergétiques et réactionnelles de la décharge en fonction des paramètres opératoires. Ainsi, nous avons couplé une étude théorique de modélisation 0D à une caractérisation expérimentale de la décharge à l'aide de la spectroscopie d'émission et de la spectrométrie de masse. La modélisation nous a permis d'effectuer une caractérisation des processus réactionnels entre les différentes espèces du plasma mais également de qualifier la décharge d'un point de vue énergétique.

L'étude de la décharge effectuée sur des mélanges argon – oxygène a permis par une comparaison des résultats théoriques et expérimentaux de mettre en évidence le caractère hors équilibre de la décharge utilisée. Ainsi, la température électronique comprise entre 4 et 6 eV est distincte de la température de vibration de O<sub>2</sub> (environ 1000 K déterminée par le modèle). Cette dernière est proche de la température de vibration de l'état fondamental l'azote (N<sub>2</sub>[X]) mesurée expérimentalement (800-1000K). Les mesures par spectroscopie d'émission de la température de rotation de OH sont en accord avec les valeurs théoriques fixées pour la modélisation avec une température de rotation translation du gaz égale à 350 K.

L'augmentation de la teneur en oxygène dans la décharge engendre une chute de la réactivité du plasma caractérisée par une diminution de la densité électronique mais favorise la formation des espèces oxydantes dans le plasma telles que O (<sup>3</sup>P) par exemple. L'utilisation d'un plasma riche en oxygène et établi à forte puissance nous permettra d'avoir une densité électronique suffisante pour permettre la dissociation de la molécule organométallique ainsi qu'une bonne oxydation des produits de décomposition donnant lieu à la formation de SnO<sub>2</sub> et à l'élimination importante du carbone et de l'hydrogène résiduel.

L'étude de plasmas argon – oxygène – tétraméthylétain utilisés pour le dépôt des couches d'oxyde d'étain a révélé que la présence du précurseur modifie que très faiblement le caractère énergétique de la décharge par rapport aux décharges argon – oxygène caractérisées

à la fois à l'aide de la modélisation et de l'expérience. La spectrométrie de masse couplée à la spectroscopie d'émission a permis d'identifier les espèces excitées stables et ioniques présentes dans la décharge. La spectrométrie de masse a également permis de déterminer le taux de dissociation du tétraméthylétain et de l'oxygène et ainsi que leurs évolutions avec les paramètres opératoires. Lors de l'allumage du plasma, nous constatons la forte dissociation du TME (plus de 90 % pour des puissances supérieures à 150 watts) accompagnée par la formation d'espèces caractéristiques de l'élimination des sous produits de la dissociation du précurseur (carbone et hydrogène) par des processus d'oxydation (formation de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) et de recombinaison (formation de chaînes carbonées saturées et insaturées C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>). La formation de telles espèces permettant l'élimination du carbone au sein de la phase plasma permet de déposer des couches d'oxyde d'étain exemptes de carbone.

A l'aide d'un réacteur plasma hors équilibre en configuration triode (polarisation de l'échantillon par un second générateur R.F.), nous obtenons des couches minces (300 nm d'épaisseur) d'oxyde d'étain dont la conductivité électrique peut atteindre 90 Ω<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> alors que dans le cas d'une configuration diode, la conductivité est proche de 10<sup>-2</sup> Ω<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> (soit une augmentation de près de quatre ordres de grandeurs). La structure des couches est homogène et présente une microstructure composée d'îlots de 50 nm de diamètre qui englobent des grains de plus petite taille 15 nm).

Nous avons étudié l'élaboration de composés mixtes SnO<sub>2</sub> / fluor et SnO<sub>2</sub> / antimoine. Dans le cas du fluor, l'introduction de très faibles teneurs de SF<sub>6</sub> dans la décharge permet d'augmenter légèrement la conductivité électrique, 125 Ω<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> pour des teneurs inférieures à 0.05%, réalisant ainsi un dopage des couches d'oxyde d'étain.

Cependant lorsque l'on introduit des teneurs supérieures, la conductivité des couches chute brutalement vers des valeurs inférieures à 10 Ω<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. Ceci est expliqué par une modification des propriétés structurales et chimiques des couches engendrée par la présence de fluor atomique dans la décharge.

En effet, ce dernier provoque d'une part des processus de gravure par création de liaisons Sn-O-F et d'autre part des réactions de fonctionnalisation des films avec création de liaisons Sn-F ou C-F. La création de liaisons covalentes Sn-F engendre une localisation du fluor au niveau des joints de grains et/ou en position interstitielle dans la maille d'oxyde

d'étain limitant la mobilité des porteurs de charge et donc diminuant la conductivité électrique.

Des modifications morphologiques ont été mises en évidence à l'aide de la microscopie électronique à balayage relevant une modification de la morphologie de surface des couches par apparition de clusters de diamètre 200 nm en surface des couches.

Dans le cas des couches mixtes à base d'antimoine, le but est de créer des matériaux composites par inclusion de clusters métalliques au sein de la couche d'oxyde d'étain à l'aide de la pulvérisation d'une cathode d'antimoine couplé au procédé de dépôt. L'optique d'une telle technique est de pulvériser des atomes d'antimoine par bombardement ionique de l'électrode par les ions  $\text{Ar}^+$ .

Dans les conditions habituelles de dépôt (plasma composé de 33% d'argon et de 66% d'oxygène), les mécanismes de pulvérisation ne sont pas présents du fait de la forte teneur en oxygène dans la décharge qui diminue la densité électronique et la densité en ions  $\text{Ar}^+$  dans la décharge. La chute de la densité de ces deux espèces tend à diminuer la tension d'autopolarisation au niveau des électrodes et le bombardement par des ions énergétiques.

Dans le cas de couches déposées à l'aide d'un plasma argon – TME, nous constatons la présence de clusters riches en antimoine d'un micron de diamètre en surface de la matrice constituée d'une couche riche en étain et pauvre en antimoine. L'augmentation du pourcentage d'oxygène dans la décharge provoque la diminution de la teneur en antimoine suite à une baisse importante de la pulvérisation de la cathode mais favorise l'oxydation des produits de décomposition du précurseur. Le dépôt de films pour de faibles teneurs en oxygène dans la décharge (représentant les conditions sous lesquelles la pulvérisation est possible) conduit à la formation de films riches en carbone (due à la faible teneur en oxygène) et dont la conductivité est faible.

Dans la continuité de ce travail, nous pouvons envisager de nouvelles perspectives:

- L'introduction dans le schéma réactionnel utilisé pour le modèle des espèces issues de la décomposition du TME afin de pouvoir comprendre les caractéristiques énergétiques et réactionnelles du plasma utilisé pour le dépôt des couches d'oxyde d'étain.
- L'étude approfondie de la décharge par spectrométrie de masse permettant d'effectuer une étude quantitative des espèces présentes dans la décharge.

## CONCLUSION GENERALE

Ce procédé de dépôt de couches minces d'oxyde d'étain ouvre la voie à l'élaboration de matériaux composites pouvant être utilisés dans de nombreux domaines mais également permet l'ébauche d'un travail de dopage des couches d'oxyde d'étain en vue d'améliorer les propriétés électriques. Ainsi, il sera également possible de développer des couches de SnO<sub>2</sub> dopées au palladium par exemple pour les applications capteurs chimiques (en cours d'étude au laboratoire).