

# **INTRODUCTION GENERALE**

Les couches minces représentent un secteur important dans le développement industriel de nouveaux matériaux. Dans le cas de l'oxyde d'étain, ses propriétés électriques optiques et chimiques lui permettent d'être utilisé dans des applications telles que les fenêtres à effet thermique contrôlé, les capteurs chimiques de gaz ou bien encore les applications photovoltaïques. En effet, ce semi-conducteur de type n possède, dans le cas de couches minces, une conductivité électrique élevée couplée à une forte transmission optique dans le visible. De plus, son inertie chimique et sa résistance physique importante lui confère une grande stabilité dans le temps. La conductivité électrique des couches d'oxyde d'étain peut être favorisée grâce à un dopage contrôlé des couches par des éléments de valence différentes tels que le fluor ou l'antimoine.

De nombreux procédés sont utilisés en vue de déposer des couches minces d'oxyde d'étain aux propriétés physico-chimiques parfaitement contrôlées. Citons par exemple la pulvérisation, la pyrolyse d'aérosol, le dépôt chimique en phase vapeur, le dip coating ou l'évaporation sous vide. La technologie de dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (ou PECVD) est une technique très attrayante car elle permet de déposer une couche mince en voie sèche et à basse température (inférieure à 100 °C) permettant ainsi l'utilisation de substrats thermiquement instables comme les polymères.

Dans le cadre du travail effectué au Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitements de Surfaces, un réacteur de dépôt par procédé plasma a été développé afin de réaliser des couches minces d'oxyde d'étain aux propriétés parfaitement contrôlées à partir d'une molécule organométallique, le tétraméthylétain (TME).

L'objectif de cette étude est de comprendre les phénomènes énergétiques et réactionnels présents au sein de la décharge hors équilibre afin de maîtriser l'outil de dépôt qui est le plasma. Le contrôle du procédé de dépôt passe par une analyse des différents paramètres opératoires au moyen d'outils de diagnostics tels que la spectroscopie d'émission et la spectrométrie de masse couplés à une modélisation de la phase plasma. Les propriétés optiques et électriques des couches déposées sont contrôlées dans le but d'obtenir des couches stables et reproductibles. L'étude a également porté sur la synthèse des couches composites mixtes oxyde d'étain-fluor et oxyde d'étain-antimoine à l'aide de procédés plasmas à une seule étape afin de pouvoir contrôler les paramètres opératoires clefs.

Au cours du premier chapitre, nous exposerons les propriétés physico-chimiques des couches minces d'oxyde d'étain tout en rappelant les principaux procédés d'élaboration. Nous présenterons également l'état de l'art concernant le dopage des couches de SnO<sub>2</sub> par le fluor et l'antimoine au travers des modifications structurales, électriques et optiques des couches minces déposées. Les différentes applications des couches minces d'oxyde d'étain seront également abordées.

Le second chapitre s'attachera à la compréhension du procédé plasma hors équilibre que nous allons utiliser. Pour cela, nous étudierons l'influence des paramètres opératoires clés sur les propriétés énergétiques et réactionnelles dans le cas de plasmas hors équilibre argon – oxygène. Pour cela, nous avons effectué une modélisation de la décharge afin de déterminer les paramètres électriques de la décharge, la fonction de distribution énergétique des électrons ainsi que la cinétique chimique et la répartition des espèces. Afin de corréler cette modélisation avec le procédé utilisé, nous avons utilisé la spectroscopie d'émission et la spectrométrie de masse dans le but de déterminer expérimentalement les caractéristiques énergétiques et réactionnelles de la décharge.

Cette caractérisation du protocole opératoire utilisé est transposée dans le troisième chapitre au mélange argon – oxygène – tétraméthylétain utilisé pour le dépôt des couches minces d'oxyde d'étain. Nous verrons ainsi comment, en présence du précurseur organométallique, les paramètres opératoires influencent l'aspect énergétique de la décharge luminescente et les différentes espèces présentes. La connaissance des paramètres expérimentaux lors du dépôt nous donnera accès au contrôle des processus de dépôt et donc des propriétés physico-chimiques du matériau.

Enfin, le dernier chapitre aura pour but l'étude du dépôt de couches composites SnO<sub>2</sub>-Fluor et SnO<sub>2</sub>-antimoine. Pour cela, nous avons étudié l'incorporation de fluor par un procédé en une étape en introduisant de très faibles quantités de SF<sub>6</sub> dans la décharge (Ar-O<sub>2</sub>-TME). Cette étude sera constituée d'une caractérisation de la phase plasma et des propriétés structurales, optiques et électriques des couches. Dans un second temps, nous étudierons le dopage par l'antimoine en réalisant des films minces d'oxyde d'étain incluant des clusters métalliques d'antimoine en couplant au procédé de dépôt, la pulvérisation d'une cathode d'antimoine pur.

## INTRODUCTION GENERALE

L'ensemble de cette étude aura pour but de maîtriser la décharge lumineuse hors équilibre utilisée pour le dépôt des couches afin d'obtenir des couches d'oxyde d'étain aux propriétés électriques et optiques contrôlées, reproductibles et stables. De plus, l'étude tend à comprendre les mécanismes d'incorporation de fluor ou d'antimoine au sein d'une matrice d'oxyde d'étain au travers d'un procédé plasma basse pression.