

**PLAN**

**ELABORATION DE COUCHES MINCES D'OXYDE D'ETAIN PUR OU  
DOPE PAR PROCEDE PLASMA CVD BASSE PRESSION :**  
*CARACTERISATION ENERGETIQUE ET REACTIONNELLE DE LA DECHARGE  
PAR TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES ET MODELISATION*

**INTRODUCTION GENERALE 1**

**Chapitre I: Etat de l'art sur les couches d'oxydes métalliques :  
Cas de l'oxyde d'étain.**

<b><u>INTRODUCTION</u></b>	<b>7</b>
<b><u>I) PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'OXYDE D'ETAIN :</u></b>	<b>9</b>
I-1) <u>Définition d'un semi-conducteur :</u>	9
I-2) <u>Propriétés cristallographiques de l'oxyde d'étain :</u>	12
I-3) <u>Propriétés optiques et électriques :</u>	14
I-4-a) <i>Propriétés optiques:</i>	14
I-4-b) <i>Propriétés électriques:</i>	15
I-4) <u>Rôle du dopage sur les propriétés de l'oxyde d'étain.</u>	17
I-4-a) <i>Modifications cristallographiques :</i>	18
I-4-b) <i>Modifications optiques :</i>	20
I-4-c) <i>Modifications électriques :</i>	21
<b><u>II) APPLICATIONS DE L'OXYDE D'ETAIN :</u></b>	<b>25</b>
II-1) <u>Vitrage à isolation thermique :</u>	25
II-2) <u>Electrodes :</u>	26
II-3) <u>Piles au lithium :</u>	26
II-4) <u>Les capteurs chimiques :</u>	27
II-5) <u>Les applications photovoltaïques :</u>	29
<b><u>III) PROCEDES D'ELABORATION DES COUCHES D'OXYDE D'ETAIN :</u></b>	<b>32</b>
III-1) <u>Les méthodes de dépôt :</u>	32
III-1-a) <i>Le Dip Coating</i>	32
III-1-b) <i>L'oxydation thermique :</i>	33
III-1-c) <i>La Pyrolyse par Spray</i>	35
III-1-d) <i>La pulvérisation réactive :</i>	36
III-1-e) <i>Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD – Chemical Vapor Deposition)</i>	38
III-1-f) <i>Le dépôt chimique en phase gazeuse assisté par plasma (PACVD).</i>	39
III-2) <u>Les procédés de dopage :</u>	40
III-3) <u>Conclusion :</u>	41
<b><u>CONCLUSION</u></b>	<b>42</b>
<b><u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :</u></b>	<b>43</b>

# Chapitre 2: La technologie CVD assistée par plasma : Etude d'un plasma Ar+O<sub>2</sub>

<b><u>INTRODUCTION</u></b>	<b>50</b>
<b><u>I) GENERALITES ET PROPRIETES DES PLASMAS HORS EQUILIBRE DANS LE CAS D'UNE CONFIGURATION DIODE:</u></b>	<b>52</b>
I-1) Généralités	52
I-2) Choix de la décharge Radiofréquence 13.56 MHz pour la réalisation du réacteur PACVD	53
I-3) L'autopolarisation de l'électrode Haute Tension:	55
<b><u>II) DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL :</u></b>	<b>59</b>
II-1) Le réacteur PACVD (Dépôt Chimique en phase Vapeur Assistée par Plasma):	59
II-2) Le protocole opératoire :	63
II-3) Méthodes de diagnostics de la phase plasma:	64
II-3-a) Caractérisation chimique du plasma hors équilibre par la spectrométrie de masse:	64
II-3-b) Caractérisation énergétique du plasma hors équilibre par la spectroscopie d'émission:	67
<b><u>III) DESCRIPTION DU MODELE UTILISE :</u></b>	<b>68</b>
III-1) Généralités et hypothèses de l'étude:	68
III-1-a) Principaux mécanismes réactionnels dans une décharge Ar:	68
III-1-b) Les principaux mécanismes réactionnels dans une décharge O <sub>2</sub> :	70
III-1-c) Les principaux mécanismes réactionnels dans une décharge Ar-O <sub>2</sub> :	72
III-2) Les hypothèses du modèle:	74
III-2-a) Description du système réactionnel appliqué pour le modèle:	74
III-2-b) Méthode de simulation:	77
III-3) Détermination de certains paramètres expérimentaux:	78
III-3-a) Détermination de la taille des gaines:	78
III-3-b) Estimation de la puissance absorbée par le plasma:	79
III-4) Etude de la validité du modèle:	81
III-4-a) Etude par spectrométrie de masse:	81
III-4-b) Etude par spectroscopie d'émission:	84
<b><u>IV) ETUDE D'UN PLASMA AR-O<sub>2</sub>: APPROCHE ENERGETIQUE</u></b>	<b>88</b>
IV-1) Evolution de la température électronique	89
IV-2) Evolution de la température de vibration de l'azote et de l'oxygène:	93
IV-2-a) Cas de la température de vibration de N <sub>2</sub> (transition C <sup>3</sup> Π <sub>u</sub> , v' → B <sup>3</sup> Π <sub>g</sub> , v''):	93
IV-2-b) Cas de la température de vibration de O <sub>2</sub> <sup>+</sup> (1 <sup>er</sup> système négatif: <sup>4</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>-</sup> → <sup>4</sup> Π <sub>u</sub> ):	95
IV-2-c) Evolution des températures de vibration de O <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> <sup>+</sup> et N <sub>2</sub> avec la composition du mélange plasmagène:	98
IV-3) Estimation de la température de rotation de OH et N <sub>2</sub> <sup>+</sup> :	98
IV-3-a) Cas de la température de rotation de OH :	99
IV-3-b) Cas de la température de rotation de N <sub>2</sub> <sup>+</sup> :	101
IV-3-c) Evolution de la température de rotation avec la composition :	103

<b><u>V) ETUDE DE PLASMA HORS EQUILIBRE AR-O<sub>2</sub> EN DECHARGE CAPACITIVE:</u></b>	<b>103</b>
<b><u>APPROCHE REACTIONNELLE</u></b>	
<u>V-1) Evolution de la nature des espèces:</u>	104
<u>V-2) Vitesse de production et de consommation des espèces au cœur du réacteur plasma hors équilibre :</u>	109
<b><u>CONCLUSION:</u></b>	<b>111</b>
<b><u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:</u></b>	<b>113</b>

## **CHAPITRE 3: La Technologie PACVD Cas d'un plasma Ar-O<sub>2</sub>-TME: Etude de la phase plasma et des couches minces d'oxyde d'étain**

<b><u>INTRODUCTION</u></b>	<b>120</b>
<b><u>I) IDENTIFICATION DES ESPECES PRESENTES DANS LE PLASMA :</u></b>	<b>121</b>
<u>I-1) Dispositif expérimental utilisé :</u>	121
<u>I-1-a) Spectroscopie optique d'émission :</u>	121
<u>I-1-b) Spectrométrie de masse :</u>	122
<u>I-2) Identification des espèces par spectroscopie optique d'émission:</u>	122
<u>I-3) Identification des espèces par spectrométrie de masse:</u>	130
<u>I-3-a) Etude par spectrométrie de masse:</u>	130
<u>I-3-b) Etude par GC/MS:</u>	135
<b><u>II) CARACTERISATION ENERGETIQUE DE LA DECHARGE; INFLUENCE DE LA PUISSANCE :</u></b>	<b>138</b>
<u>II-1) Détermination de la température électronique :</u>	138
<u>II-2) Détermination de la température de vibration de N<sub>2</sub> :</u>	139
<u>II-3) Evolution de la température de rotation:</u>	141
<u>II-3-a) Cas de la température de rotation de OH:</u>	141
<u>II-3-b) Cas de la température de rotation de N<sub>2</sub><sup>+</sup> :</u>	142
<u>II-3-c) Evolution de la température de rotation de OH et N<sub>2</sub><sup>+</sup>; rôle de la puissance:</u>	143
<b><u>III) PROCESSUS REACTIONNELS ET ROLE DE LA PUISSANCE INTRODUITE DANS LE REACTEUR PLASMA:</u></b>	<b>144</b>
<u>III-1) Bases de l'étude:</u>	144
<u>III-2) La consommation des espèces :</u>	144
<u>III-3) La production des espèces :</u>	146
<b><u>IV) ETUDE DES AUTRES PARAMETRES OPERATOIRES:</u></b>	<b>148</b>
<u>IV-1) Influence de la pression:</u>	148
<u>IV-1-a) Approche énergétique:</u>	148
<u>IV-1-b) Approche réactionnelle:</u>	149

<u>IV-2) Influence de la puissance de polarisation:</u>	151
<i>IV-2-a) Approche énergétique:</i>	151
<i>IV-2-b) Approche réactionnelle:</i>	152
<b><u>V) CARACTERISATION DES COUCHES MINCES D'OXYDE D'ETAIN:</u></b>	<b>156</b>
<u>V-1) Propriétés physico-chimiques des films déposés par plasma:</u>	156
<i>V-1-a) Analyses XPS:</i>	157
<i>V-1-b) Mesures par R.B.S:</i>	158
<i>V-1-c) Analyses MEB:</i>	160
<i>V-1-d) Analyses IRTF:</i>	162
<u>V-2) Propriétés électriques:</u>	165
<b><u>CONCLUSION</u></b>	<b>168</b>
<b><u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:</u></b>	<b>170</b>

## **CHAPITRE 4: Etude de la synthèse de matériaux composites: Oxyde d'étain-Fluor et Oxyde d'étain-Antimoine.**

<b><u>INTRODUCTION</u></b>	<b>174</b>
<b><u>I) ETUDE DES MATERIAUX COMPOSITES DANS LE CAS DU FLUOR :</u></b>	<b>176</b>
<u>I-1) Description du protocole opératoire utilisé:</u>	176
<u>I-2) Analyse de la phase plasma hors équilibre:</u>	177
<i>I-2-a) Détermination des espèces présentes dans la décharge hors équilibre :</i>	177
<i>I-2-b) Caractérisation énergétique de la décharge Ar-O<sub>2</sub>-TME en présence de SF<sub>6</sub> :</i>	179
<i>I-2-c) Caractérisation réactionnelle de la décharge Ar-O<sub>2</sub>-TME en présence de SF<sub>6</sub> :</i>	182
<u>I-3) Etude des propriétés physico-chimiques des couches composites fluor-oxyde d'étain :</u>	186
<i>I-3-a) Caractérisation structurale des couches SnO<sub>2</sub>-Fluor: Spectroscopie XPS.</i>	186
<i>I-3-b) Caractérisation structurale des couches SnO<sub>2</sub>-Fluor: Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.</i>	197
<i>I-3-c) Caractérisation optique des couches SnO<sub>2</sub>-Fluor: Mesure de la transmission optique.</i>	200
<i>I-3-d) Caractérisation morphologique des couches SnO<sub>2</sub>-Fluor: Microscopie Electronique à Balayage.</i>	203
<u>I-4) Caractérisation électrique des couches SnO<sub>2</sub>-Fluor: Rôle de la teneur en SF<sub>6</sub> de la phase plasma hors équilibre :</u>	208
<i>I-4-a) Introduction directe de SF<sub>6</sub> dans la décharge Ar-O<sub>2</sub>-TME:</i>	208
<i>I-4-b) Cas de post traitements des couches de SnO<sub>2</sub> par des plasmas contenant du SF<sub>6</sub>:</i>	209
<u>I-5) Conclusion: Matériaux composites à base d'oxyde d'étain et de fluor.</u>	210

<b><u>II) DEPOT DE COUCHES MINCES D'OXYDE D'ETAIN INCLUANT DES CLUSTERS D'ANTIMOINE :</u></b>	<b>211</b>
II-1) Protocole opératoire:	211
II-2) Validation du procédé de pulvérisation:	211
II-3) Etude des propriétés physico-chimiques des couches SnO <sub>2</sub> -Sb:	212
II-3-a) Etude structurale par Microscopie Electronique à Balayage:	213
II-3-b) Etude structurale par Analyses XPS:	213
II-3-c) Etude structurale par Analyse Infrarouge:	216
II-3-d) Etude des propriétés physiques:	217
II-3-e) Conclusion:	218
II-4) Etude de la teneur en oxygène sur la pulvérisation de l'antimoine et sur la stœchiométrie des films:	218
II-4-a) Caractérisation de la surface:	218
II-4-b) Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage:	220
II-4-c) Caractérisation par Analyses XPS:	222
II-4-d) Caractérisation électrique des couches SnO <sub>2</sub> -Antimoine:	225
II-5) Conclusion:	226
<b><u>CONCLUSION</u></b>	<b>227</b>
<b><u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:</u></b>	<b>229</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>232</b>
<b>ANNEXES</b>	
<b><u>ANNEXE 1: DESCRIPTION DES METHODES DE DIAGNOSTICS UTILISEES.</u></b>	<b>239</b>
I) <u>LA SPECTROMETRIE DE MASSE:</u>	239
Processus d'ionisation:	239
La séparation des ions par le quadripôle:	240
La détection des ions:	240
II) <u>LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE; ANALYSE EDX.</u>	240
III) <u>LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS: XPS:</u>	241
<b><u>ANNEXE 2: CALCULS SPECTROSCOPIQUES:</u></b>	<b>242</b>
I) Calcul de la température électronique:	242
II) Calcul de la température de vibration de O <sub>2</sub> <sup>+</sup> (1er système négatif: $^4\Sigma_g^- \rightarrow ^4\Pi_u$ ):	244
III) Calcul de la température de vibration de N <sub>2</sub> (C):	246
IV) Calcul de la température de rotation de OH:	247
V) Mesure de la température de rotation de N <sub>2</sub> <sup>+</sup> :	251
<b><u>ANNEXE 3: RECAPITULATIF DES REACTIONS MISES EN JEU DANS LE MODELE:</u></b>	<b>254</b>
<b><u>ANNEXE 4: UNE PETITE HISTOIRE.....DE THESE</u></b>	<b>256</b>