

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ferhat Abbas de Sétif

MEMOIRE

Présenté à la Faculté des Sciences

Département de Physique

Pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option: Physique du Solide

Par

Fatima HADJERSI

THEME

*Investigation des propriétés structurales, optiques
et électriques des films ITO élaborés par
pulvérisation cathodique RF; Effet du recuit*

Soutenu le: 14/ 02 / 2011

Devant le jury:

| | | | |
|--------------------|-----------------|-----------------------|-------|
| Président: | Mr. A. Layadi | Professeur | UFAS. |
| Rapporteur: | Mr. L. Kerkache | Maitre de Conférences | UFAS. |
| Examineurs: | Mr. M. Djabi | Maitre de Conférences | UFAS. |
| | Mr. M. Benkerri | Maitre de Conférences | UFAS. |

Remerciement

Je remercie en premier Dieu de m'avoir donné la force, la patience et la volonté pour réaliser ce travail dans des meilleures circonstances et en bon état.

Je suis très reconnaissant à Monsieur L. Kerkache, Maître de conférences à l'université de Sétif d'avoir accepté de diriger cette thèse. Son aide et ses conseils ont été précieux pour finaliser ce travail. Je lui exprime mes sincères remerciements pour sa patience, sa disponibilité qui m'a permis de mener à bien ce travail, ainsi que pour m'avoir souvent fait partager sa vaste expérience.

Je suis très reconnaissante à Monsieur le professeur A. Layadi d'avoir accepté la présidence du jury de cette thèse.

Je remercie Mr M. Djabi Maître de Conférences à l'Université de Sétif pour avoir bien voulu juger ce travail.

Je remercie Mr. M. Benkerri Maître de Conférences à Université de Sétif pour avoir bien voulu juger ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à E. Dogheche professeur à l'université de Valenciennes qui nous a permis de faire certaines expériences à l'I.E.M.N de Lille.

Mes vifs remerciements à Mr M. Hraiz, enseignant à l'université de M'sila pour les efforts qu'il a donnés au sein du Laboratoire de physique pour nous faire les analyses de la DRX, ainsi que pour sa gentillesse.

Je remercie également Mr M. Salmi chef du département de physique à l'université Mohamed Boudiaf de M'sila pour son aide et de nous avoir facilité l'accès aux montages de DRX ainsi que tous les enseignants du département pour leurs aides et leurs encouragements.

Merci à mes parents, à qui je dois tout et sans qui je ne serais rien, qui m'ont permis de faire ces études et laissé le choix dans mes décisions. Merci à mes grands-parents pour l'amour qu'ils me portent et pour leur affection que Dieu les garde et les protège.

J'adresse mes sincères remerciements à mes proches pour leur encouragement et pour leur soutien et leur présence à mes côtés.

Sans oublier mes collègues dans le domaine de la recherche et durant les années d'étude, je tiens à les remercier vivement.

Enfin, Je voudrais associer à mes remerciements toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

A tous un grand merci.

Sommaire

| | |
|---|------|
| <i>Liste des figures</i> | v |
| <i>Liste des tableaux</i> | viii |
| <i>Glossaire</i> | ix |
| <i>Introduction générale</i> | 01 |

Chapitre I: État de l'art

| | |
|--|----|
| <i>I.1 Généralité sur l'oxyde d'indium dopé à l'étain</i> | 05 |
| I.1.1 Présentation de l'ITO..... | 05 |
| I.1.2 Propriétés physiques de l'ITO | 05 |
| I.1.2.1 Propriétés structurales..... | 05 |
| I.1.2.2 Propriétés électriques..... | 07 |
| I.1.2.3 Propriétés optiques..... | 08 |
| I.1.3 Applications de l'ITO | 09 |
| <i>I.2 Technique d'élaboration des couches minces ITO</i> | 10 |
| I.2.1 Méthodes chimiques | 12 |
| I.2.1.1 Dépôt en phase liquide CSD..... | 12 |
| a. Spray pyrolyse "pulvérisation hydrolyse" | 13 |
| b. Sol-gel | 14 |
| c. Dépôt organométallique MOD..... | 15 |
| I.2.1.2 Dépôt en phase vapeur CVD | 15 |
| I.2.2 Méthodes physiques..... | 17 |
| I.2.2.1 Évaporation..... | 16 |
| I.2.2.2 Pulvérisation cathodique..... | 19 |
| a. Pulvérisation cathodique DC | 20 |
| b. Pulvérisation cathodique RF | 20 |
| d. Pulvérisation cathodique réactive | 21 |
| d. Pulvérisation cathodique magnétron | 21 |
| e. Pulvérisation cathodique triode | 21 |

| | |
|--|----|
| Références du chapitre I | 22 |
| Chapitre II: <i>Élaboration et caractérisation structurale des films ITO</i> | |
| II.1 <i>Élaboration des films ITO par la pulvérisation cathodique RF et les techniques de caractérisation</i> | |
| II.1.1 <i>Élaboration de nos échantillons</i> | 26 |
| II.1.1.1 <i>Préparation des substrats</i> | 27 |
| II.1.1.2 <i>Réalisation des échantillons ITO</i> | 27 |
| II.1.2 <i>Techniques expérimentales de caractérisation</i> | 30 |
| II.1.2.1 <i>Diffraction des rayons X (DRX)</i> | 30 |
| II.1.2.2 <i>Microscope électronique à balayage (MEB)</i> | 31 |
| II.1.2.3 <i>Spectrophotomètre UV-visible</i> | 32 |
| II.1.2.4 <i>Méthode des quatre pointes</i> | 33 |
| II.2 <i>Caractérisation structurale</i> | 36 |
| II.2.1 <i>structure cristalline</i> | 36 |
| II.2.2 <i>Texture</i> | 37 |
| II.2.3 <i>Paramètre de maille</i> | 39 |
| II.2.4 <i>Contraintes</i> | 41 |
| II.2.5 <i>Taille des grains</i> | 43 |
| II.2.6 <i>Microstructure des films ITO</i> | 44 |
| II.3 <i>Effet du recuit</i> | 47 |
| II.3.1 <i>Structure cristalline</i> | 48 |
| II.3.2 <i>Paramètre de maille</i> | 50 |
| II.3.3 <i>Contraintes</i> | 52 |
| II.3.4 <i>Taille des grains</i> | 53 |
| II.4 <i>Conclusion</i> | 53 |
| Références du chapitre II | 55 |

| | |
|--|----|
| Chapitre III: Caractérisation optique et électrique des films ITO | |
| III.1. <i>Caractérisation optique</i> | 58 |
| III.1.1 Méthode des enveloppes | 59 |
| III.1.2 Transmission optiques | 61 |
| III.1.3 Gap d'énergie | 64 |
| III.1.4 Coefficient d'extinction | 68 |
| III.2. <i>Caractérisation électrique des films ITO</i> | 70 |
| III.2.1 Résistance carrée | 70 |
| III.2.2 Résistivité électrique | 72 |
| III.3. <i>Conclusion</i> | 74 |
| Références du chapitre III | 77 |
| Conclusion générale | 79 |

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1: Maille élémentaire de Bixbyite d' In_2O_3 .

Figure I.2: Représentation schématique des sites In_1 et In_2 dans la structure bixbyite de l'oxyde d'indium dopé à l'étain.

Figure I.3: Classement schématique de différentes méthodes de l'élaboration des couches minces.

Figure I.4: Schéma conventionnel de réacteur spray pyrolyse.

Figure I.5: Présentation schématique de la préparation des précurseurs MOD pour l'ITO

Figure I.6: Principe de l'ablation laser PLD.

Figure I.7: Principe de pulvérisation cathodique.

Figure I.8: Principe de pulvérisation cathodique radiofréquence.

Chapitre II

Figure II.1: Montage expérimentale de pulvérisateur RF.

Figure II.2: Principe de diffraction des rayons X.

Figure II.3 Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

Figure II.4: Schéma simplifié de la méthode de quatre pointes.

Figure II.5: Dispositif expérimental de la technique des quatre pointes.

Figure II.6: Spectres de la diffraction des RX des films ITO pulvérisés à une puissance de 200W pour différentes épaisseurs: (a) 120nm, (b) 191nm, (c) 254nm, (d) 382nm.

Figure II.7: Spectres de diffraction des RX des films ITO pulvérisés à une puissance de 250W pour différentes épaisseurs: (a) 130nm, (b) 171nm, (c) 333nm, (d) 513nm.

Figure II.8: Évolution du paramètre de maille en fonction de l'épaisseur pour les échantillons élaborés à une puissance de: (a) 200W, (b) 250W.

Figure II.9: Évolution de la déformation en fonction de l'épaisseur pour des films ITO élaborés à une puissance de: (a) 200W, (b) 250W.

Figure II.10: Évolution de la taille des grains en fonction de l'épaisseur pour les échantillons élaborés à différentes puissance: (a) 200W, (b) 250W.

Figure II.11: Images MEB des échantillons pulvérisés à 200W d'épaisseur de: (a) 120nm, (b) 254nm.

Figure II.12: Images MEB des échantillons pulvérisés à 250W d'épaisseur de: (a) 171nm, (b) 333nm.

Figure II.13: Spectres de RX des films ITO pulvérisés à une puissance de 200W et recuits pour différentes épaisseurs: (a) 120nm, (b) 191nm, (c) 254nm, (d) 382nm.

Figure II.14: Spectres de RX des films ITO pulvérisés à une puissance de 250W et recuits pour différentes épaisseurs: (a) 130nm, (b) 171nm, (c) 333nm, (d) 513nm.

Figure II.15: Spectres de RX des films ITO pulvérisés à différente puissance; (a) 200W, (b) 250W.

Figure II.16: Évolution du paramètre de maille des films ITO pulvérisés à différentes puissances: (a) 200W, (b) 250W après recuit à $T=400^{\circ}\text{C}$ en fonction de l'épaisseur.

Figure II.17: Évolution en fonction de l'épaisseur du paramètre de maille des échantillons élaborés à une puissance de: (a) 200W, (b) 250W avant et après recuit à $T=400^{\circ}\text{C}$.

Figure II.18: Évolution de la déformation en fonction de l'épaisseur, avant et après recuit, pour des films ITO déposés sur lame de verre par pulvérisation cathodique RF à une puissance de: (a) 200W, (b) 250W.

Figure II.19: Évolution de la taille des grains, avant et après recuit à 400°C , en fonction de l'épaisseur pour des films ITO pulvérisés à une puissance de: (a) 200W, (b) 250W.

Chapitre III

Figure III.1: Transmission et réflexion du film.

Figure III.2: Transmission optique des films ITO déposé sur lame de verre par pulvérisation cathodique RF avec différentes puissance :(a) 200W, (b) 250W.

Figure III.3: Transmission optique des films ITO réalisés à une puissance de (a) 200W, (b) 250W après recuit à $T=400^{\circ}\text{C}$ pour différentes épaisseurs.

Figure III.4: Transmission optique avant et après recuit pour: (a) un échantillon d'épaisseur 254nm réalisé à une puissance de 200W; (b) un échantillon d'épaisseur 333nm réalisé à une puissance de 250W.

Figure III.5: Variation du carré du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon incident pour des films ITO pulvérisés à: (a) 200W, (b) 250W pour différentes épaisseurs.

Figure III.6: Variation du carré du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon incident pour des échantillons pulvérisés à: (a) 200W, (b) 250W et recuites à l'air à une température de 400°C pour différentes épaisseurs.

Figure III.7: Variation du carré du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon incident: (a) avant recuit, (b) après recuit.

Figure III.8: Évolution du gap d'énergie des films élaborés à une puissance de: (a)200W, (b) 250W en fonction de l'épaisseur avant et après recuit.

Figure III.9: Évolution de coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs des films ITO pulvérisés à différentes puissance: (a) 200W, (b) 250W.

Figure III.10: Évolution de coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde pour différentes épaisseur des films ITO pulvérisés à différentes puissance: (a) 200W, (b) 250W après recuit à $T=400^{\circ}\text{C}$.

Figure III.11: Évolution de coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde pour des films ITO pulvérisés à: (a) 200W (254nm), (b) 250W (333nm).

Figure III.12: Évolution de la résistance carrée en fonction de l'épaisseur pour les échantillons ITO pulvérisées à une puissance de: (a) 200W, (b) 250W avant et après recuit à $T=400^{\circ}\text{C}$.

Figure III.13: Évolution de la résistivité électrique en fonction de l'épaisseur avant et après recuit à $T=400^{\circ}\text{C}$ pour les films pulvérisés à une puissance de: (a) 200W, (b) 250W.

Liste des tableaux

Table II.1: Conditions expérimentales utilisés pour réaliser des films ITO.

Tableau III.1: Gaps d'énergie des films réalisés à des puissances de 200W et 250W pour différentes épaisseurs.

Table III.2: Variation de la résistance carrée des films ITO en fonction de l'épaisseur avant et après recuit à l'air libre à température de 400°C.

Table III.3: Variation de la résistivité électrique en fonction de l'épaisseur pour les films ITO pulvérisés à 200W et 250W avant et après recuit à $T=400^{\circ}\text{C}$.

Table III.4: Comparaison des propriétés des films ITO en fonction des conditions de dépôt.

Notation

ITO: *Indium Tin Oxide:* Oxyde d'indium dope à l'étain " $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ".

TCO: *Transparent Conducting Oxide*

LCD: *Liquid Crystal Displays.*

FPD: *Flat Panel Deposition.*

OPV: *Organic Photovoltaic Cells*

TFT: *Thin Film Transistor.*

OTFT: *Organic Thin Film Transistor.*

LED: *Light Emitting Diode.*

OLED: *Organic Light Emitting Diode.*

VCSEL: *Vertical Cavity Surface Emitting Laser.*

CSD: *Chemical Solution Deposition.*

LSMCD: *Liquid Source Misted Chemical Deposition*

MOD: *Metal-Organic Decomposition*

CVD: *Chemical Vapor Deposition.*

LTCVD: *Low Temperature Chemical Vapor Deposition.*

PECVD: *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition.*

PACVD: *Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition.*

MOCVD: *Metal-Organic Chemical Vapor Deposition.*

PEMOCVD: *Plasma Enhanced Metal-Organic Chemical Vapor Deposition.*

LPCVD: *Low Pressure Chemical Vapor Deposition.*

UHV-CVD: *Ultra-High Vacuum Chemical Vapor Deposition.*

EBE: *Electron Beam Evaporation.*

IBAD: *Ion Beam Assisted Deposition.*

ARE: *Activated Reactive Evaporation.*

PLD: *Pulse Laser Deposition.*

MRC: *Material Research Corporation.*

JCPDS-ICDD: *Joint Committee of Powder Diffraction Standard International Centre for Diffraction Data.*

FWHM: *Full Width at Half Maximum*

MEB: *Microscope Électronique à Balayage.*

SEM: *Scanning Electron Microscopy.*

PMMA: *Poly Methyl Metacrylate*

PET: *Polyethylene Terephthalate.*

RTA: *Rapid Thermal Anneal*

IBS: *Ion Beam Sputtering.*

ZnO: *Zinc Oxide.*

GZO: *Gallium-doped zinc oxide.*

AZO: *Al-doped zinc oxide.*

COC: *Cyclic Olefin Copolymer.*

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'oxyde d'indium dopé à l'étain " $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ", appelé couramment ITO, est l'un des oxydes conducteurs transparents (TCO) les plus utilisés dans la technologie. Durant ces dernières décennies, l'ITO fait l'objet d'intenses recherches afin de le développer sous forme de couches minces en raison de leurs remarquables propriétés physiques: une faible résistivité électrique et une bonne transparence optique dans un large domaine (visible et proche-infrarouge) [1-3]. Ces propriétés font de l'ITO un bon candidat pour plusieurs applications technologiques, on les utilise comme enrobage transparent conducteur pour les écrans à cristaux liquide (LCD) dans les systèmes d'écran plats, les écrans à plasma, les écrans tactiles, et aussi pour les applications aux cellules photovoltaïques, les dépôts antistatiques, les recouvrements pour l'infrarouge (miroirs chauds)... [4-6] Les travaux de recherche sur les films ITO sont focalisés sur les conditions d'élaboration, les traitements thermiques et l'effet des substrats afin de réaliser des couches minces d'une haute qualité, d'une excellente conductivité, d'une transparence élevée, et de réduire le coût de fabrication.

Plusieurs techniques sont utilisées pour l'obtention des films ITO, on peut citer les méthodes chimiques (dépôt en phase vapeur "CVD", spray, sol-gel...) et les méthodes physiques (l'évaporation, la pulvérisation cathodique avec ses différentes variantes...) [7]. Les propriétés physiques des films ITO dépendent de sa composition chimique et également de la méthode utilisée pour le dépôt et les conditions d'élaboration. La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt largement répandu pour réaliser les films ITO en raison des multiples avantages qu'elle offre. Plusieurs paramètres de dépôt comme la température du substrat, la décharge électrique, la nature et le flux du gaz injecté et sa pression partielle, la qualité et la pureté de la cible, la pression totale de dépôt et la distance substrat-cible peuvent influencer sur les propriétés des films déposés, donc la maîtrise des conditions d'élaboration est une étape très importante.

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO réalisés par pulvérisation cathodique RF pour différentes épaisseurs et pour deux valeurs de puissances, 200W et 250W, ainsi que l'effet du recuit à l'air libre pour une température de 400°C pendant 1heure.

Ce mémoire est organisé en trois chapitres en plus de l'introduction et de la conclusion générale.

Le premier chapitre décrit l'état de l'art de l'ITO et présente les différentes méthodes d'élaboration des couches minces ainsi que les différentes applications technologiques relatives aux couches minces des oxydes à large bandes interdites.

Le chapitre II est consacré à l'élaboration des films ITO et la description des différentes techniques expérimentales mises en œuvre pour leurs caractérisations et à l'influence des paramètres de dépôt: l'épaisseur et la puissance RF sur les propriétés structurales de nos films ainsi que l'effet du recuit à l'air libre sur les différents paramètres structuraux.

L'étude des propriétés optiques et électriques des films ITO pour les deux séries d'échantillons et l'influence du recuit seront présentées dans le chapitre III, nous présenterons l'évolution des paramètres optiques tels que la transmission, le gap d'énergie et le coefficient d'extinction en fonction de l'épaisseur avant et après recuit et l'effet de l'épaisseur sur le comportement de la résistance carrée et la résistivité électrique pour les deux séries d'échantillons.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale qui permet de faire la synthèse des résultats obtenus et de présenter les perspectives de ce travail de recherche.

Références

- [1] N. Manavizadeh, F. A. Boroumand, E. Asl-Soleimani, F. Raissi, S. Bagherzadeh, A. Khodayari, M. A. Rasouli, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2324–2327.
- [2] X. Zhang, W. Wu, T. Tian, Y. Man, J. Wang, *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 1016–1022.
- [3] A. El Hichou, A. Kachouane, J. L. Bubendorff, M. Addou, J. Ebothe, M. Troyon, A. Bougrine, *Thin Solid Films* 458 (2004) 263–268.
- [4] Erie H. Morales, Ulrike Diebold, *Applied physics letters* 95 (2009) 253105.
- [5] H. H. Yu, S.-J. Hwang, M.-C. Tseng, C.-C. Tseng, *Optics Communications* 259 (2006) 187–193.
- [6] M. D. Benoy, E. M. Mohammed, Suresh Babu M., Binu P. J, B. Pradeep. *Brazilian Journal of Physics*, Vol. 39, No. 4 (2009) 629-632.
- [7] H. J. Mathieu, E. Bergmann, R. Gras, *Traité des matériaux 4. Analyse et Technologie des surfaces*, Presses polytechniques et universitaires romandes. Lausanne (2003) 1^{ère} édition.

Chapitre I

État de l'Art

L'oxyde d'indium dopé à l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), communément appelé ITO pour *Indium Tin Oxide* en anglais, fait l'objet d'intense recherche en raison de ces caractéristiques exceptionnelles: la bonne conductivité électrique, la forte transmission dans le domaine du visible et la bonne résistance mécanique [1-3]. Plusieurs travaux de recherches se focalisent sur l'ITO pour réaliser des couches minces avec de meilleures performances afin de répondre aux besoins technologiques.

Dans ce chapitre, nous décrivons l'état de l'art de l'ITO et ses propriétés principales ainsi que les différentes méthodes et les techniques d'élaboration de ce matériau.

I.1. Généralité sur l'oxyde d'indium dopé à l'étain

I.1.1 Présentation de l'ITO

L'ITO est l'un des oxydes transparents conducteurs "TCO" le plus utilisé dans les applications technologiques en raison de ces propriétés optiques et électriques remarquable: la transparence élevée, la bonne conductivité électrique, la bonne résistance mécanique, l'excellente adhérence au substrat en plus de la stabilité chimique [1-6].

L'ITO se forme à partir d'oxyde d'indium (In_2O_3) et de quelques pourcentages atomiques en étain (Sn), généralement 10%, qui vont se substituer aux positions des atomes d'indium dans le cristal et si la concentration d'étain augmente, la conductivité électrique s'améliore mais la transparence sera altérée.

I.1.2 Propriétés physiques de l'ITO

I.1.2.1 Propriétés structurales

L'ITO possède une structure très proche de celle de l'oxyde d'indium, In_2O_3 , avec l'existence des lacunes d'oxygène. Suivant les conditions d'élaboration, l'ITO peut se présenter sous deux formes: la première est cubique et la deuxième est hexagonale.

a) Structure cubique

L'ITO, en général, se cristallise dans une structure *bixbyite* où *structure d'oxyde de terres rares* [7,8]. La maille élémentaire de l'ITO est composé de 16 mailles d'oxyde d'indium "In₂O₃", qui contient 80 nœuds dans la maille (In₃₂O₄₈) [8,9], **fig I.1**, les atomes d'oxygène se situent aux coins des cubes secondaires tandis que le sommet est occupé par les atomes d'indium, avec l'existence de 16 lacunes d'oxygène qui déforme le cube. Les atomes d'indium occupent deux positions non équivalentes [9-11] qui sont présentées sur la **fig I.2**.

- **Le site In₁**: les atomes d'indium entourés par un octaèdre des atomes d'oxygène, leur coordination est 2,18Å, les lacunes sont sur la direction <111>.
- **Le site In₂**: où les atomes d'indium sont situés au centre d'un octaèdre moins symétrie que le premier car l'absence de deux atomes d'oxygène de la face du cube, c'est-à-dire, les lacunes d'oxygène sont suivant la direction <1̄01 >.

Le site **In₂** est occupé par la plupart des atomes d'indium (24 atomes) et les restes (1/4) sont situés dans la position **In₁**. Le paramètre de maille est 10,118Å, la densité volumique est égale à 7,12 gcm⁻³ et de groupe d'espace **Ia₃** [9-12].

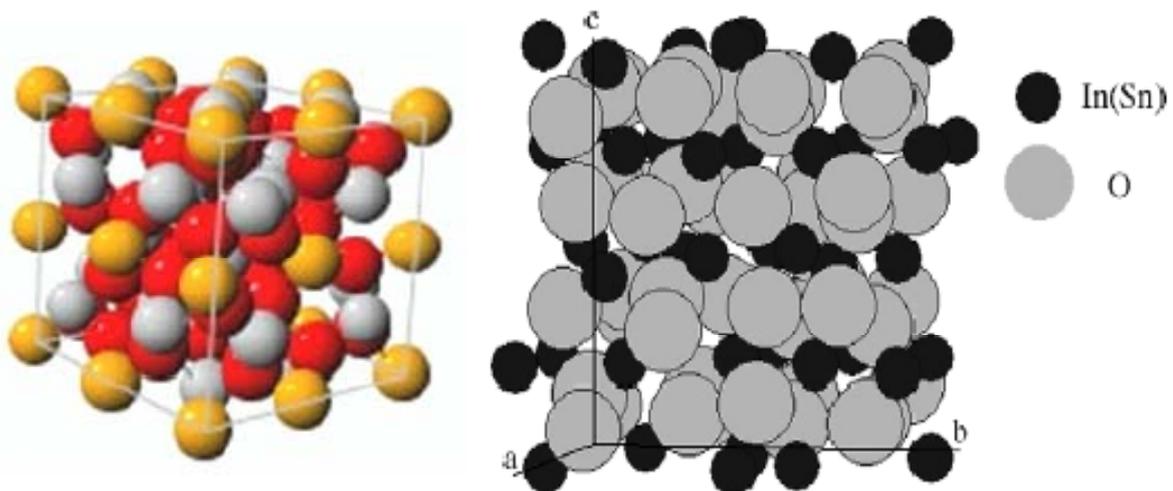


Figure I.1: Maille élémentaire de Bixbyite d'In₂O₃.

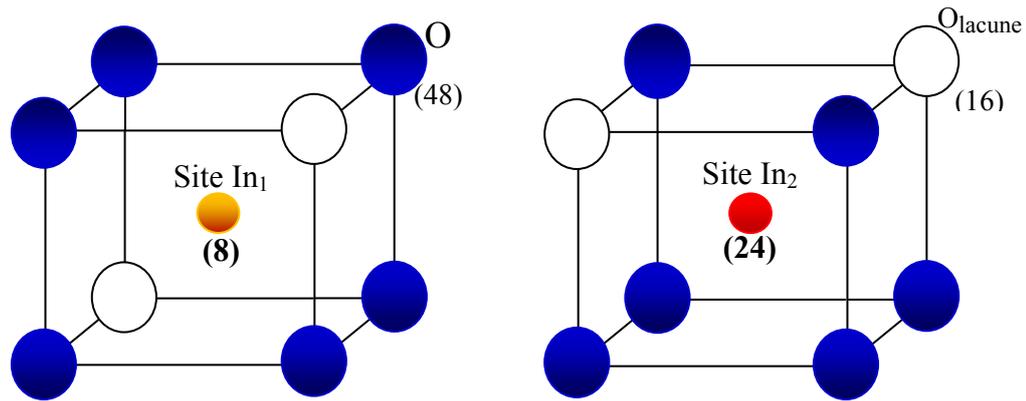


Figure I.2: Représentation schématique des sites In_1 et In_2 dans la structure bixbyite de l'oxyde d'indium dopé à l'étain.

Dans le cas de dopage, les atomes d'étain se substituent dans les sites des atomes d'indium où $\frac{1}{4}$ des atomes dopants se trouvent sur le site In_1 et les $\frac{3}{4}$ restants sont substitués dans le site In_2 [10]. Cependant, si le dopage est élevé, les atomes d'étain peuvent prendre des positions interstitielles dans la maille de l'ITO et déforment la maille cubique qui permet l'apparence de la structure hexagonale.

b) Structure hexagonale

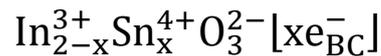
L'ITO possède une autre structure cristallographique de type hexagonale. Cette structure est obtenue pour des conditions d'élaboration exceptionnelles de pression et de température (exemple 65kBar est 10^3 °C [10]) ou dans le cas de fort dopant. Dans cette structure, la maille élémentaire contient six mailles d'oxyde d'indium In_2O_3 où dans ce cas, les paramètres de maille sont égaux à $5,49\text{\AA}$ et $14,52\text{\AA}$, la densité volumique est $7,30\text{ gm}^{-3}$ et le groupe d'espace est $R\bar{3}C$ [11].

I.1.2.2 Propriétés électriques

L'ITO est un semiconducteur de type n généralement dégénéré. Le niveau de Fermi est situé au-dessous de la bande de conduction et le dopage d'oxyde d'indium par l'étain élève le niveau d'énergie à l'intérieur de la bande de conduction, donc le comportement de l'ITO est quasi-métallique.

L'ITO est caractérisé par une faible résistivité, qui peut atteindre $10^{-4}\Omega\text{cm}$ [3,7,13-18]. La conductivité élevée de l'ITO résulte de la formation de lacunes d'oxygène présente dans la

structure d'oxyde d'indium, en effet la structure non-stœchiométrique est à l'origine de l'existence d'électrons libres qui sont les porteurs permanant de la conductivité électrique. Le deuxième raison de la conductivité est associée à des atomes d'étain qui jouent un rôle important pour augmenter la concentration de porteurs de charge. La substitution des atomes d'étain, Sn^{4+} , aux positions des ions d'indium, In^{3+} , dans le réseau d'oxyde d'indium In_2O_3 produit des électrons libres dans la bande de conduction selon [8]:



x représente la concentration des porteurs libres qui produise $\text{x}e_{\text{BC}}^-$.

La concentration des porteurs de charge maximale est d'ordre de 10^{21}cm^{-3} [2,10,19]. La mobilité de Hall, généralement varié entre 2 et $50\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [11].

I.1.2.3 Propriétés optiques

L'ITO est caractérisé par une large bande interdite, directe, qui varié entre 3,5- 4,3eV [2,6,10,18-20], possédant une absorption élevée dans le domaine de l'ultraviolet, une bonne transmission dans le visible, généralement supérieur à **85%**, et une réflexion importante dans le domaine infrarouge [21].

La valeur de l'indice de réfraction de l'ITO se situe entre 1,66 et 2,48 [22]. La transmission du film ITO est influencée par certains facteurs telles que la microstructure, la rugosité et l'homogénéité de la surface.

Par ailleurs, les couches minces de l'oxyde d'indium dopé à l'étain sont, chimiquement, inertes et caractérisées par une bonne adhésion au substrat et par une dureté élevée. En générale les propriétés physiques de l'ITO ne dépendent pas de sa composition chimique mais de la méthode et les conditions d'élaboration, en plus de la nature, la température du substrat pendant le dépôt et sa structure et les traitements thermiques [1,11,17,18,20]. Les propriétés optiques et électriques sont aussi liées à la structure et la morphologie des couches minces ITO [18].

I.1.3 Applications de l'ITO

Les caractéristiques principales de l'ITO sont sa bonne conductivité électrique et sa bonne transparence optique qui permettent de l'utiliser dans plusieurs domaines technologiques: optique, électronique, optoélectronique, mécanique, énergétique...

Les couches minces ITO sont utilisées comme enrobage transparent conducteur pour les dispositifs optoélectroniques tels que les dispositifs électroluminescents des écrans plats FPD (*flat-panel displays*) [1,6,12,23,24], des écrans à plasma, des écrans tactiles et les afficheurs des écrans à cristaux liquides LCD [16,17,25]. Elles sont utilisées aussi comme électrode transparente pour assurer la conductivité électrique sans altérer la transparence du verre dans des dispositifs optoélectroniques organiques comme:

- ↪ les cellules photovoltaïques organiques (OPV) [1,19,25]
- ↪ les transistors TFT (*Thin Film Transistor*) et les transistors organiques (OTFT),
- ↪ les diodes électroluminescentes LED "*Light Emitting Diode*" et les diodes électroluminescentes organiques "OLED" [12,16,17,19].

L'ITO est employé comme un revêtement optique, spécialement dans les recouvrements réflecteurs pour l'IR "miroir chauds" et en particulier pour les verres architecteurs automobiles. Il est utilisé comme dégivrage dans l'application pare brise en verre feuilleté, les fenêtres d'avion et des lampes à vapeur de sodium. Il est aussi utilisé comme un revêtement isolant dans l'industrie verrière "vitrage à isolation thermique renforcée"[3].

Il est en particulier utilisé pour:

- ↪ les détecteurs de gaz en raison de sa stabilité [14,19,23,25,26].
- ↪ l'enrobage anti-reflet (couche anti-reflet) [8,13] et antistatique [14].
- ↪ protection contre les champs électromagnétiques (blindage contre les interférences électromagnétiques) dans les écrans contre les radiations électromagnétiques mais transparents à la lumière visible.
- ↪ les vitrages électrochromes (miroir et fenêtres électrochromiques) [2,27].
- ↪ les réflecteurs de Bragg pour laser VCSEL [28].
- ↪ les systèmes biologiques [3,4]

Ils sont utilisés aussi comme un revêtement de barrière entre deux couches pour empêcher la diffusion des atomes [29,30].

1.2. Techniques d'élaborations des couches minces ITO

Les techniques de dépôt se distinguent traditionnellement par deux grandes méthodes: les méthodes chimiques, qui sont basées sur des réactions chimiques entre précurseurs dans la phase liquide ou la phase vapeur et les méthodes physiques qui se repartie en deux grandes catégories: la pulvérisation cathodique et l'évaporation. L'expérience montre qu'il n'existe pas un procédé universel pour le dépôt des couches minces car chacune d'entre elles présente des avantages et des inconvénients. Plusieurs de ces procédés ont été développés pour améliorer les avantages et réduire les inconvénients afin d'améliorer la qualité des films élaborés et donc il apparait plusieurs variantes. La **figure 1.3** résume les différents classements des méthodes d'élaboration des couches minces.

Les caractéristiques des films ITO sont propres à chaque technique de dépôt. Le choix d'une technique de dépôt se fait en fonction de l'application voulue. Nous décrivons brièvement, dans le paragraphe suivant, les méthodes les plus utilisées pour l'élaboration des couches minces ITO.

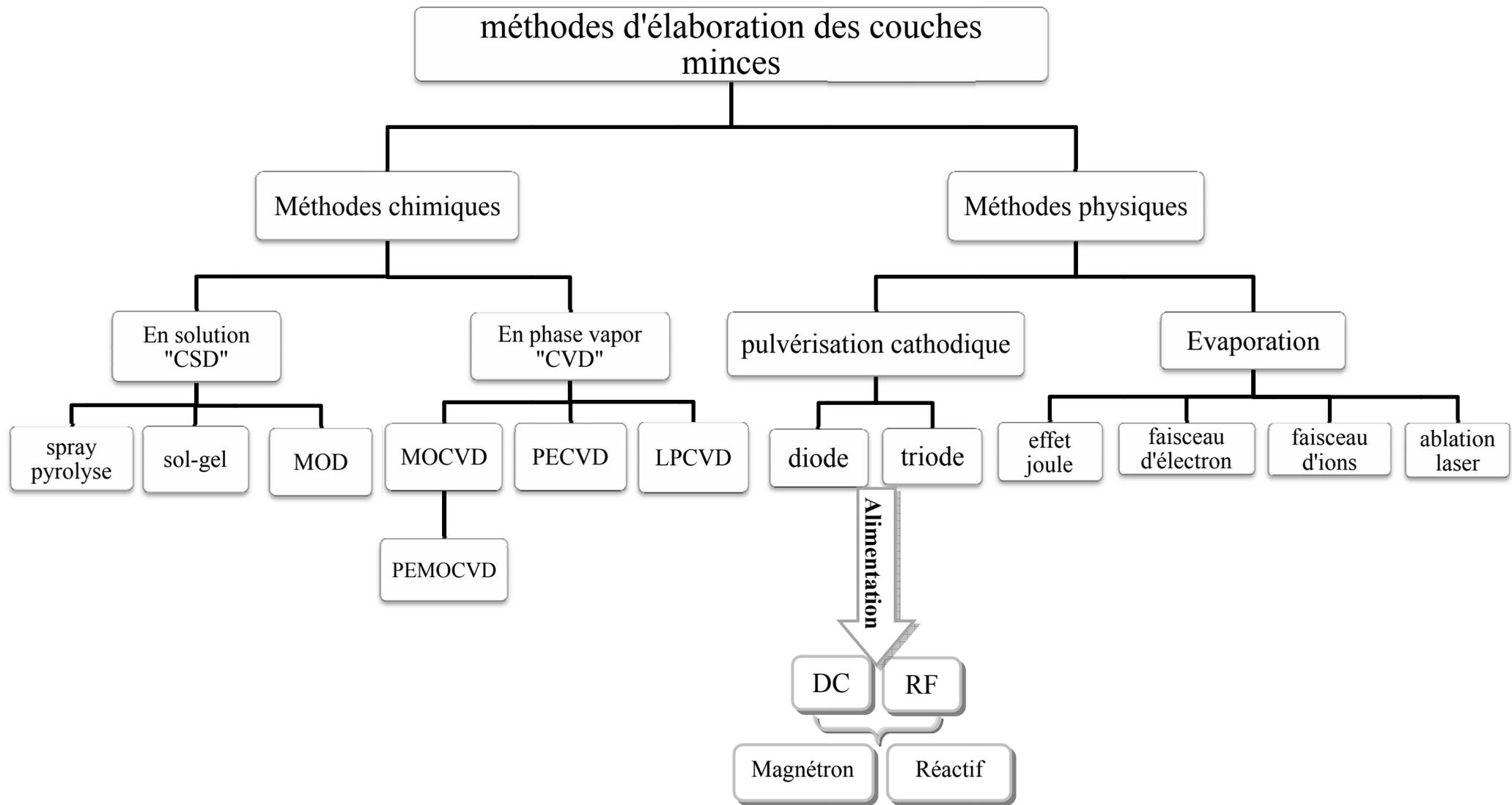


Figure I.3: Classement schématique des différentes méthodes de l'élaboration des couches minces.

1.2.1 Méthodes chimiques

Le dépôt chimique des films est basé sur des réactions chimiques entre des précurseurs, liquides ou gazeux, pour former un dépôt solide sur un substrat. La température du substrat est un paramètre très important de ce type de dépôt qui assure l'énergie nécessaire pour activer les réactions chimiques. Les procédés chimiques sont les plus utilisés industriellement pour l'élaboration des couches minces en raison de leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus. On peut distinguer deux procédés: les dépôts en solution et les dépôts en phase vapeur.

1.2.1.1 Dépôt en phase liquide "CSD"

Le dépôt en phase liquide CSD, *Chemical Solution Deposition*, est une méthode dans laquelle les précurseurs liquides réagissent pour former un dépôt solide. L'intérêt principal de dépôt chimique en solution est sa simplicité et sa facilité de contrôler les conditions d'élaboration.

La réalisation des couches minces ITO par cette méthode se fait suivant trois étapes: préparation de la solution, nettoyage des substrats et tirage sur le substrat (le dépôt).

Pour la préparation de la solution, on dissout le trihydrate nitrate d'indium "*indium nitrate trihydrate*" ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) et chlorure d'étain (SnCl_4) dans un éthanol hydraté "*anhydrous ethanol*". La solution sera remuée et dégazée pendant quelques minutes. Un filtrage de la solution finale est effectué afin d'éviter les particules non dissoutes. Les substrats nettoyés sont plongés dans la solution préparée et retirés avec un taux constant. Et ensuite, le substrat est séché verticalement à 60°C pour 5h et stocké dans une chambre sous vide afin d'empêcher l'absorption d'humidité avant traitement thermique [31].

Suivant les caractéristiques du substrat telles que sa géométrie, on peut citer deux manières de dépôt des couches minces en solution:

↳ **dépôt à la tournette "*spin-coating*"**[32]: C'est une méthode de dépôt en utilisant une centrifugeuse. La solution est déposée par pipette et étalée par centrifugation rapide à l'aide d'une tournette. La mise en rotation permet au matériau de se répartir uniformément sur toute la surface du substrat grâce à la force centrifuge. L'épaisseur du film dépend de la vitesse de rotation, de l'accélération de la tournette et de la durée

de dépôt. Ce mode de dépôt donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm^2 .

↳ **trempe-tirage "dip-coating"** [2,33], où l'étalement de la solution fait par trempage du substrat dans un bain de matériau précurseur et le retirer dans des conditions très contrôlées et stables. Le dépôt est ensuite pyrolysé pour éliminer les composés organiques puis répété à plusieurs reprises pour atteindre l'épaisseur voulu et enfin recuit pour obtenir une couche cristallisée. Ce mode de dépôt permet de réaliser un dépôt uniforme.

Il ya plusieurs variantes de dépôt en solution, on peut citer: sol-gel, spray pyrolyse et le procédé MOD

a. Spray pyrolyse "pulvérisation hydrolyse"

Le principe de ce procédé est basé sur la pulvérisation d'une solution de deux composés réactifs sur une surface chaude à l'aide d'un atomiseur. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire pour activer la réaction chimique entre les composés de la solution.

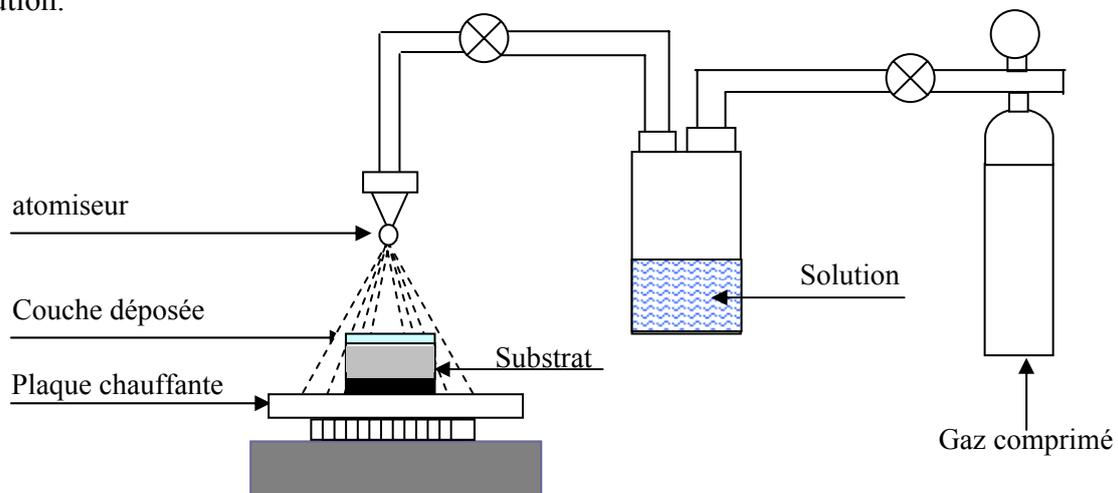


Figure I.4: Schéma de réacteur spray pyrolyse

Les films ITO sont obtenus à partir d'une solution alcoolique d'un mélange contenant le trichlorure d'indium InCl_3 et le tétrachlorure d'étain SnCl_4 [30,34]. La température du substrat nécessaire est entre 200°C et 500°C [23]. Les couches minces obtenues sont réalisées à l'air à partir d'une réaction chimique endothermique réversible [34]:



Afin d'obtenir des films ITO avec une épaisseur uniforme, il faut tourner le porte-substrat. Cette méthode ne permet pas l'obtention de dépôt de film d'épaisseur inférieure à 100nm.

b. Sol-gel

Parmi les différentes variantes de dépôt chimique en solution, la méthode sol-gel est la plus intéressante et la plus économique pour réaliser les couches minces. Cette méthode est basée sur l'hydrolyse et la condensation d'un mélange de précurseurs liquides par une réaction chimique de type polymérisation. Généralement, la solution de départ est constituée par un précurseur moléculaire, un solvant (en générale un alcool), l'eau et parfois un catalyseur (acide ou basique). Le choix du solvant ou du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. Cette technique permet d'obtenir un dépôt homogène de bonne pureté et peut contrôler facilement la concentration du dopant.

La préparation de l'ITO par la méthode sol-gel est assurée par une solution d'indium et d'étain dans une solution alcoolique. Une solution d'indium est obtenue par la dissolution du chlorure d'indium InCl_3 dans l'acétylacétone en le mélangeant à une température de 80°C pendant quelques heures. Une masse de chlorure d'étain, varie d'après le dopage voulu, est distillée dans l'éthanol absolu et chauffée à 80°C jusqu'à l'obtention d'une poudre de Sn après quatre heures [10]. Dans un agitateur (centrifugeuse), on mélange la solution In_2O_3 et la poudre Sn obtenue jusqu'à l'obtention d'une solution stable. Puis les substrats sont plongés dans le sol et déposés par centrifugeuse qui tourne à une certaine vitesse. Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir un dépôt cristallisé. Le cycle (tirage-séchage-recuit) est très important pour l'obtention des films ITO multicouches, applicable industriellement, avec de bonnes propriétés optoélectriques qui dépendent étroitement du nombre de couches et de l'épaisseur.

La technique LSMCD pour *Liquid Source Misted Chemical Deposition* est un procédé développé de la technique sol-gel qui permet de déposer des couches ultraminces, d'épaisseur inférieure à 5nm [33].

c. Dépôt organométallique MOD

Le procédé MOD, *Metal-Organic Decomposition*, utilise des précurseurs organométalliques dissous dans un bain d'alcool afin d'éviter l'hydrolyse. Les précurseurs MOD sont moins sensibles aux conditions ambiantes. Généralement, Les précurseurs MOD pour les films ITO contiennent le chlorure d'indium et d'étain. Cependant, la présence des ions de chlorure pendant le traitement thermique du film est défavorable dans certains cas et donc on peut utiliser l'acétate d'indium et le tétrachlorure d'étain, dissous dans n – propanol)

[24]

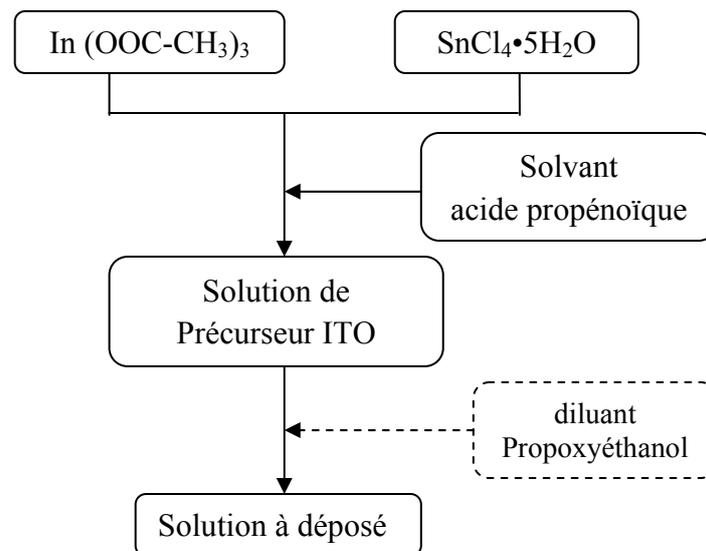


Figure 1.5: Présentation schématique de la préparation des précurseurs MOD pour l'ITO.

I.2.1.2 Dépôt en phase vapeur "CVD"

La méthode chimique de dépôt en phase vapeur CVD, *Chemical Vapor Deposition*, est parmi les plus utilisée pour l'élaboration des couches minces car elle permet le dépôt de tous les matériaux en plus c'est une technique relativement facile à mettre en œuvre. Elle est basée sur une réaction chimique entre des précurseurs vapeurs sur une surface chaude, où la température est un paramètre nécessaire pour activer la réaction chimique comprise entre 500°C et 2000°C selon les matériaux déposés, pour former un composé solide défini et des produits volatiles [35].

Cette synthèse s'effectue directement au contact du substrat puis de la couche en cours de croissance. Il ya plusieurs paramètres qui influent sur l'uniformité du dépôt tels que: la pression, la température et la géométrie du réacteur, la nature chimique du précurseurs gazeux, la nature et la température du substrat, le flux des gaz (réactive et dilution).....etc.

La méthode CVD exige une température de dépôt élevée. Afin de satisfaire les besoins industriels nécessitant des températures de dépôt plus basses, cette technique subit de nombreuses améliorations pour diminuer l'énergie thermique qui mène à l'apparition des nouvelles méthodes, on peut citer:

- **CVD à basse température:** "**LTCVD: Low Temperature Chemical Vapor Deposition**" où le substrat est chauffé à basse température (température ambiante). [36].
- **Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma** "**PECVD: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition** ou **PACVD** pour *Plasma Assisted CVD*" [37], dans laquelle, on utilise ici un plasma qui assure l'activation des réactions chimiques et améliore le rendement. Ceci permet d'effectuer un dépôt à de faibles températures, inférieure à 300°C) et donc les contraintes thermiques dues au refroidissement sont réduites. Il est difficile de déposer des matériaux purs par procédé PECVD. Par ailleurs, l'interaction du plasma avec les substrats peut éventuellement conduire à des inhomogénéités des films le long des substrats.
- **CVD organométallique** "**MOCVD: Metal-Organic Chemical Vapor Deposition**": où on utilise des précurseurs organométalliques. L'instabilité thermique de ces précurseurs permet l'obtenir leur décomposition et leur réaction à température relativement basse, donc d'utiliser des substrats thermiquement sensibles. L'autre intérêt de cette technique est la grande diversité des précurseurs disponibles [38]. Cependant, des réactions parasites peuvent apparaître, entraînant l'introduction d'impuretés au sein de la couche. cette méthode a une variante qui est effectuée sous plasma c'est le procédé PEMOCVD pour *Plasma Enhanced Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*.
- **CVD à basse pression** "**LPCVD: Low Pressure CVD**" les réactions chimiques ont lieu dans un environnement de pression inférieur à la pression atmosphérique (la pression utilisée est situé dans la gamme 10 Pa-10³ Pa [39,40]) à des températures relativement faibles (~300- 500°C). Ce procédé permet de limiter les réactions non désirées et d'améliorer l'uniformité d'épaisseur du film sur la surface de substrat.
- **UHV-CVD** "ultra-high vacuum CVD" la pression de croissance du film est moins de 10 Pa [40].

Pour l'obtention des couches minces ITO par la technique de dépôt chimique en phase vapeur CVD, on utilise des précurseurs réactifs et les plus courants sont le chlorure d'indium

InCl₃ et le chlorure d'étain SnCl₄. La réaction chimique, généralement l'oxydation, est activée par la température du substrat qui est comprise entre 250°C et 550°C [41].

1.2.2 Méthodes physiques

Les dépôts par les méthodes physiques sont des techniques qui permettent le transfert des atomes d'une source sur un substrat. Le dépôt est effectué dans une chambre sous vide secondaire. Il ya deux procédés principaux:

1.2.2.1 Évaporation

Cette méthode consiste à évaporer ou sublimer, sous vide secondaire, le matériau à déposer en le chauffant à une température suffisante. Les atomes du matériau sont évaporés et condensés sur le substrat. L'évaporation des couches minces nécessite l'existence de cache au départ qui protège les substrats jusqu'à l'obtention de la stabilité du régime d'évaporation. Les conditions expérimentales d'évaporation (le vide, la nature et la forme du creuset et la distance creuset-substrat...) influent sur la qualité, l'uniformité et l'adhésion des couches minces.

Elle se scinde en différentes techniques suivant le mode de chauffage du matériau évaporé, les plus utilisées sont:

- a) ***Évaporation résistive***, où le matériau à vaporiser est chauffé par effet joule soit par une résistance externe (filament) ou soit on utilise un creuset formant lui-même la résistance tels que le tungstène, molybdène ou les céramiques réfractaires, alumine, nitrure de bore...etc, afin d'éviter la réaction de l'évaporant avec le creuset. L'inconvénient de cette technique est la contamination des couches minces et l'enceinte par le creuset.
- b) ***Évaporation par bombardement électronique "EBE"***, *electron beam evaporation*, dans laquelle, on focalise sur le creuset un faisceau d'électron, créé à partir d'un filament de tungstène chauffé à haute température "2500- 2800°C" et accéléré par un champ magnétique. La déflexion du faisceau est contrôlée grâce à des bobines magnétiques qui permettent un balayage de toute la surface du creuset. Par cette variante, les couches minces réalisées sont propres.
- c) ***Évaporation à canon d'ion "IBAD: Ion Beam Assisted Deposition"***, cette technique consiste à évaporer le matériau présent dans le creuset et en même temps le film en cours de croissance est bombardé par un faisceau d'ions. Elle permet de réaliser un

dépôt sous un vide de 10^{-5} - 10^{-6} Pa quelque soit la température même à température ambiante.

- d) **Évaporation réactive** "ARE: Activated Reactive Evaporation" qui est effectué sous un plasma de gaz réactive oxygène, azote..., pour synthétiser des composés [42]
- e) **Évaporation par faisceau laser** "ablation laser", c'est un processus exemplaire pour le dépôt des matériaux supraconducteurs, ferroélectriques et les composés. Cette méthode consiste à vaporiser un matériau cible par un faisceau laser de forte intensité focalisé, ce qui produit une plume du matériau vaporisé dans une chambre sous vide secondaire. Les atomes évaporés sont condensés sur le substrat. La qualité de dépôt dépend des conditions de travail (énergie de laser, le gaz introduit et sa pression, température de substrat...). Cette technique permet de conserver la stœchiométrie de la cible et d'obtenir de films de bonne adhérence malgré son inhomogénéité en épaisseur sur de grandes surfaces.

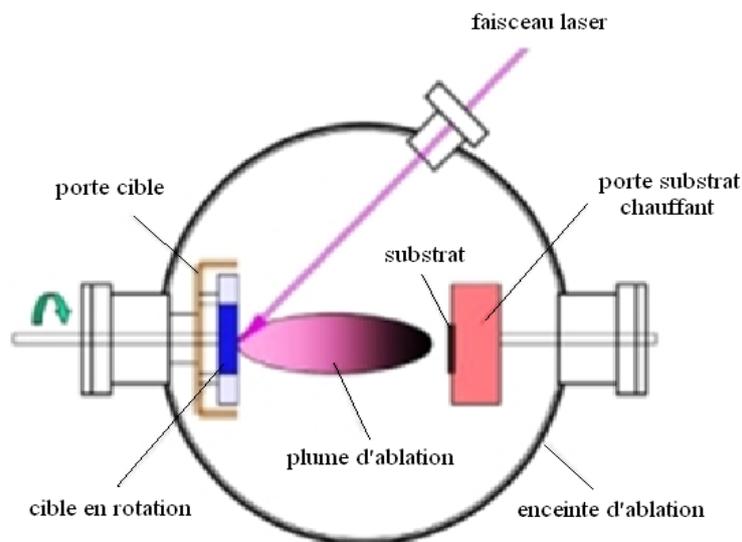


Figure I.6: Principe de l'ablation laser PLD

Par ailleurs l'évaporation des couches minces ITO se fait par différents procédés, on peut citer:

- L'évaporation directe d'une poudre contenant In_2O_3 et SnO_2 sans gaz introduit [26].
- L'évaporation directe sous atmosphère d'oxygène, évaporation réactive, du métal d'indium et d'étain [10,25].
- L'évaporation par faisceau d'électrons d' In_2O_3 et SnO_2 en poudre sans gaz introduit [43] ou sous atmosphère d'oxygène [44].
- Ablation laser PLD à partir d'une cible $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ [5,9,13].

I.2.2.3 Pulvérisation cathodique "sputtering"

La technique de pulvérisation cathodique est utilisée pour le dépôt de tous les matériaux soit conducteurs, semiconducteurs ou isolants (*pulvérisation RF*). Dans cette technique on peut utiliser une cible, *pulvérisation mono-cible*, ou des cibles, *pulvérisation multi-cible*, qui joue le rôle de la cathode qui contient le matériau ou les composés à déposer. Une différence de potentiel est appliquée entre les électrodes, ce qui provoque l'ionisation du gaz inerte de décharge, généralement l'argon. Quelques électrons toujours présents (action du rayonnement cosmique sur la matière) vont être accélérés et vont rentrer en collision avec les atomes d'argon et donc des ions Ar^+ et des électrons secondaires sont créés. Ces électrons secondaires vont subir des chocs avec d'autres atomes d'argon, créant de nouveaux ions et des électrons qui créent ainsi un plasma. Le dépôt est obtenu par condensation d'atomes provenant de la cible, créés par bombardement de celle-ci par les ions de plasma accélérés du fait de la décharge électrique. L'éjection d'atomes de la cible est un effet purement mécanique dû au choc des ions sur le matériau que l'on veut déposer. Les ions argon sont les seuls qui ont une énergie cinétique suffisante pour pouvoir arracher et pulvériser des atomes ou des particules de la cible. Les atomes pulvérisés subissent des collisions avec les particules du plasma et donc sont diffusés dans toutes les directions avant de venir se déposer sur le substrat à recouvrir placée en face de la cible.

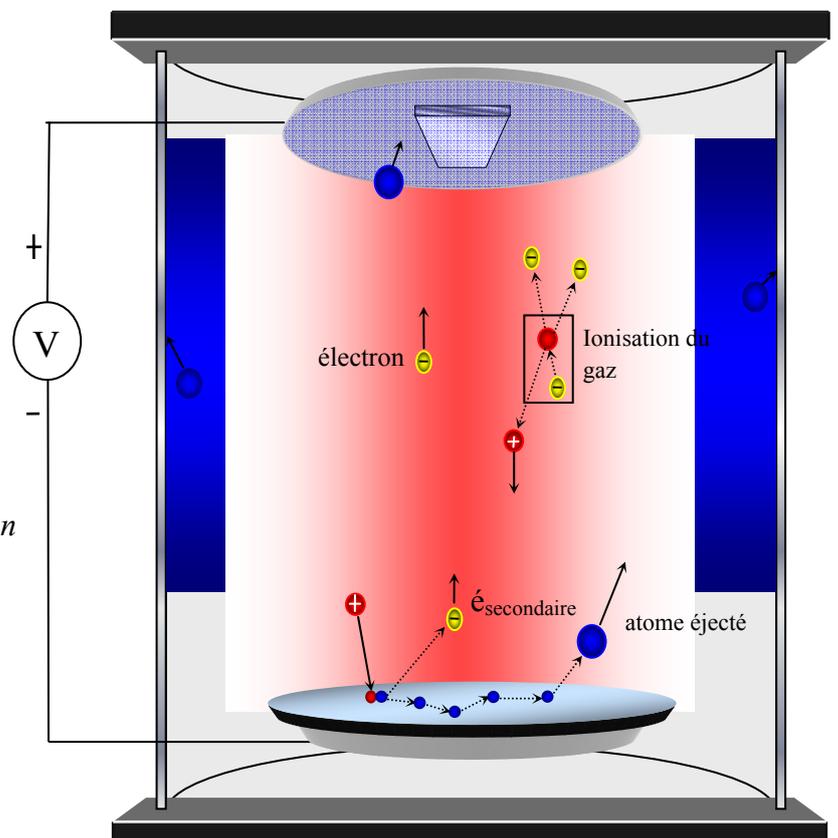


Figure I.7: Principe de pulvérisation cathodique

Suivant le mode d'alimentation, on distingue différentes techniques de pulvérisation cathodique:

a) *Pulvérisation cathodique de courant direct DC*

La pulvérisation cathodique de courant direct DC est une technique, où on applique un courant continu entre les deux électrodes. La tension appliquée est importante, entre 3 et 5KV, qui permet de déposer seulement les matériaux conducteurs ou semiconducteurs. En effet, la pulvérisation de matériaux isolants provoque rapidement la polarisation de la cible et les charges positives vont s'accumuler sur la surface de la cible, ils ne pourront être neutralisés par les électrons et donc la tension chute rapidement entre les électrodes et le plasma va disparaître, et la pulvérisation s'arrête.

b) *Pulvérisation cathodique Radiofréquence RF "RF sputtering"*

Cette variante permet de pulvériser n'importe quel matériau soit conducteurs ou isolants, comme les oxydes, les nitrures, les céramiques. Dans cette technique, on utilise un courant alternatif qui permet d'alterner la polarité de la cible c'est-à-dire les ions pulvérisés sont attiré alternativement ou des électrons qui neutralisent les charges apportées par les ions.

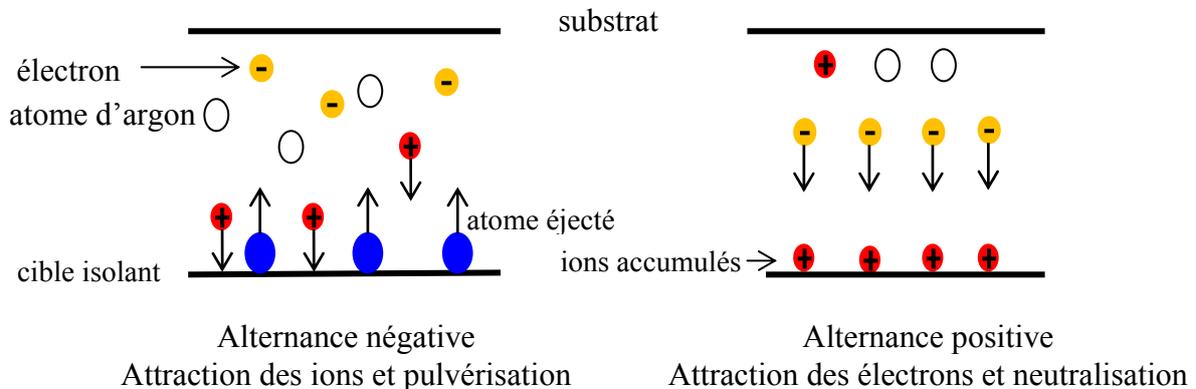


Figure 1.8: Principe de pulvérisation cathodique diode radiofréquence

Ce mode de pulvérisation est basé sur l'application d'une tension alternative. Lors de l'alternance négative, la cathode attire les ions d'argon (Ar^+) qui la pulvérisent en la chargeant positivement et lors de l'alternance positive, ce sont les électrons qui sont précipités sur la cible et qui la déchargent. [45] Pour éviter une pulvérisation du substrat lors l'alternance positive de la tension, la fréquence d'excitation doit être élevée pour limiter la mobilité des ions. Cette fréquence est normalisée à 13,56 MHz. Une capacité est alors ajoutée en série avec la cathode afin d'accumuler les charges négatives pour que les ions soient toujours accélérés

vers la cible. Cette tension est appelée potentiel d'autopolarisation. Cette technique permet de réaliser un dépôt homogène en densité et en épaisseur avec un assez bon rendement.

c) Pulvérisation réactive

On peut utiliser la pulvérisation *réactive* où le plasma créée est activé par l'introduction de gaz réactif, oxygène pour déposer les oxydes, azote pour déposer des nitrates, l'hydrogène pour déposer des hydrures..., pendant le dépôt pour stabiliser la composition chimique. Cette technique est utilisée afin de conserver la stœchiométrie en oxygène dans la couche et empêcher la réduction superficielle de la cible [33]. Les conditions de la réaction dépendent très fortement de la pression partielle du gaz actif; par conséquent l'utilisation de ce procédé impose un contrôle très sévère de l'alimentation en gaz. Cette technique peut être utilisée soit pour pulvériser un métal en présence du gaz réactif, en injectant un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon, afin de réaliser un matériau ou soit pour pulvériser un composé en présence du gaz actif pour maintenir sa composition.

d) Pulvérisation cathodique magnétron

Afin d'éviter la polarisation des parois, d'améliorer la qualité des couches minces déposées et d'augmenter la vitesse de dépôt, on utilise des aimants permanents distribués autour de l'enceinte, qui permettent de créer un champ magnétique parallèle à la surface de la cible. Les particules pulvérisées sont soumises à un champ magnétique et électrique perpendiculaires entre eux qui effectuent alors des trajectoires hélicoïdales. Le champ magnétique permet d'agrandir la densité ionique au voisinage de la cible et donc augmenter la probabilité de choc des électrons avec les atomes d'argon. En effet, le plasma est confiné près de la cible et le rendement de pulvérisation augmente.

e) Pulvérisation triode

Dans le mode *triode*, le plasma créée par une source auxiliaire des électrons, qui permet de travailler avec des pressions plus faible (0.1mTorr), et entretenu indépendamment de la cible. La tension d'attraction des ions est d'ordre d'une centaine de Volts ce qui est moins important que le mode diode [45].

Références du chapitre I

- [1] N. Manavizadeh, F. A. Boroumand, E. Asl-Soleimani, F. Raissi, S. Bagherzadeh, A. Khodayari, M. A. Rasouli, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2324–2327.
- [2] X. Zhang, W. Wu, T. Tian, Y. Man, J. Wang, *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 1016–1022.
- [3] A. El Hichou, A. Kachouane, J. L. Bubendorff, M. Addou, J. Ebothe, M. Troyon, A. Bougrine, *Thin Solid Films* 458 (2004) 263–268.
- [4] M. H. Habibi, N. Talebian. *Acta Chim. Slov.* 52 (2005) 53–59
- [5] G. Campet, C. Geoffroy, S.J. Wen, J. Portier, P. Keou, J. Salardenne, Z.W. Sun, *Active and Passive Elec. Comp.* 14 (1991) 151-161.
- [6] A. Khodorov, M. Piechowiak, M.J.M. Gomes, *Thin Solid Films* 515 (2007) 7829-7833.
- [7] Tania Konry, Robert S. Marks, *Thin Solid Films* 492 (2005) 313 – 321.
- [8] I. Saadeddin, Thèse de doctorat, Université Bordeaux I (2007).
- [9] G. Giusti, L. Tian, I.P. Jones, J.S. Abell, J. Bowen, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1140–1144.
- [10] K. Daoudi, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon1 (2003).
- [11] L. Kerkache, Thèse de doctorat d'état, UFAS (2006).
- [12] Erie H. Morales, Ulrike Diebold, *Applied physics letters* 95 (2009) 253105.
- [13] C. Viespe, I. Nicolas, C. Sima, C. Grigoriu, R. Medianu, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8771-8775.
- [14] M.T. Bhatti, A.M. Rana, A.F. Khan, M.I. Ansari, *Pakistan Journal of Applied Sciences* 2(5) (2002) 570-573.
- [15] Y.F. Lan, W.C. Peng, Y.H. Lo, J.L. He, *Organic Electronics* 11 (2010) 670–676.
- [16] H. H. Yu, S.-J. Hwang, M.-C. Tseng. C.-C. Tseng, *Optics Communications* 259 (2006) 187–193.
- [17] K.-H. Kim, K. Choi, E.-S. Choi, J.-H. Hwang, J.-T Hwang, *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 4, No. 2 (2003) 96-100.
- [18] V. Malathy, S. Sivaranjani, V.S. Vidhya, J. Joseph Prince, T. Balasubramanian, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 1508–1516.
- [19] J. Liu, D. Wu, S. Zeng, *journal of materials processing technology* 209 (2009) 3943–3948.

- [20] G.H. Dobrikov, M.M. Rassovska, S. I. Boiadjiev, K.A. Gesheva, P.S. Sharlandjiev, A.S. Koserkova, *Electronics* (2007), Sozopol, BULGARIA.
- [21] M. C. Radhakrishna, M. R. Rao, *Pramāna*, Vol. 9, No. 1 (1977) 1-6.
- [22] J.-C. Manificier, L. Szepessy, J. F. Bresse, NI. Perctin, R. Stuck, *Mat. Res. Bull.* 14 (1979) 163-175.
- [23] Z. Jiao, M. Wu, Z. Qin, M. Lu, J. Gu. *Sensors* 3 (2003) 285-289.
- [24] A.-C. Dippel, T. Schneller, P. Gerber, R. Waser, *Thin Solid Films.* 515 (2007) 3797-3801.
- [25] M. D. Benoy, E. M. Mohammed, Suresh Babu M., Binu P. J, B. Pradeep. *Brazilian Journal of Physics*, Vol. 39, No. 4 (2009) 629-632.
- [26] V.S. Vaishnav, P.D. Patel, N.G. Patel. *Thin Solid Films* 487 (2005) 277– 282.
- [27] C. Trejo-Cruz, A. Mendoza-Galván, A.M. López-Beltrán, M. Gracia-Jiménez. *Thin Solid Films* 517 (2009) 4615–4620.
- [28] F.-I. Lai, Y.-H. Chang, T.H. Hsueh, H.W. Huang, L.H. Laih, H.C. Kuo, S.C. Wang, T.-C. Guung, *Materials Science and Engineering B* 113 (2004) 203–206.
- [29] Y.-g. Han, J. H. Lee, U.-J. Yeo, S.-K. Song, J.-W. Sung, J.-S. Cho, S.-K. Koh, H. Kim, *Current Applied Physics* 7 (2007) 561-573.
- [30] O. Malik, V. Grimalsky, J. De la Hidalga-W, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 1461–1465.
- [31] M.-S. Tsai, C.-L. Wang, M.-H. Hon, *Surface and Coatings Technology* 172 (2003) 95–101.
- [32] A. El Amrani. Thèse de doctorat. Université de Limoges (2008).
- [33] V. Reymond, Thèse de doctorat. Université de Bordeaux I (2004).
- [34] A. Simashkevich, D. Serban, L. Bruc, A. Coval, V. Fedorov, E. Bobeico, Iu. Usatii. *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, N 3-4, Vol.3 (2004).
- [35] H. J. Mathieu, E. Bergmann, R. Gras, *Traité des matériaux 4. Analyse et Technologie des surfaces*, Presses polytechniques et universitaires romandes. Lausanne (2003) 1^{ère} édition.
- [36] J. Guillan. Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier- Grenoble I (2005).
- [37] Anne-Sophie LOIR, Thèse de doctorat. Université Jean Monnet de Saint-Etienne (2004).
- [38] C. Sarantopoulos, Thèse de doctorat, Institut national polytechnique, Toulouse (2007).
- [39] L. B. Freund, S. Suresh. *Thin Film Materials: Stess, Defect Formation and Surface Evolution* (2003).
- [40] L. Bornstein. *Semiconductor quantum structures*. Vol 34. Subvolume C; *optical properties* part3.

- [41] Dieter K. Schroder. *Semiconductor material and device characterization*. 3rd edition. IEEE (2006).
- [42] T. F. Stoica, T.A. Stoica, M. Zaharescu, M. Popescu, F. Sava, N. Popescu-Pogrion, L.Frunza, *Journal of optoelectronics and advanced Materials*, Vol. 2, No. 5 (2000) 684-688.
- [43] S. H. Mohamed, F. M. El-Hossary, G. A. Gamal, M. M. Kahlid, *Acta Physica Polonica A* No. 3, Vol. 115 (2009).
- [44] A. Pokaipisit, M. Horprathum, P. Limsuwan. *Kasetsart J. Nat. Sci.* 41 (2007) 255-261.
- [45] E. DEFRAÏ, Thèse de doctorat, Institut des sciences appliquées de LYON (1999).

Chapitre II

Élaboration et caractérisation structurale des films ITO

Nous présentons dans ce chapitre, les étapes et les conditions expérimentales de préparation de nos échantillons, puis nous décrivons les différentes techniques expérimentales mises en œuvre pour leur caractérisation. Nous étudions ensuite l'influence des conditions de la pulvérisation sur les propriétés structurales des films ITO. On termine par une présentation des résultats de l'effet du recuit sur l'évolution de la structure cristalline des films ITO.

II.1 Élaboration des films ITO par la pulvérisation cathodique RF et les techniques de caractérisation

II.1.1 Élaboration des échantillons ITO

Les couches minces ITO sont déposées par les différentes procédés soit chimique ou physique et l'expérience montre que leurs caractéristiques sont fortement reliées à la méthode et ses conditions d'élaboration. Parmi les voies de l'élaboration, on trouve la pulvérisation cathodique. Cette méthode présente l'avantage de réaliser des couches minces ITO de bonne conductivité électrique et de transparence élevée. La pulvérisation cathodique possède quelques paramètres principaux, on peut citer:

- ⇒ La nature du gaz de plasma et sa composition.
- ⇒ La pression totale de pulvérisation et la pression partielle des gaz introduit.
- ⇒ La nature de la cible (composition de la cible, état de surface et sa pureté).
- ⇒ La distance entre la cible, qui joue le rôle de la cathode, et le porte échantillon (la distance inter-électrodes).
- ⇒ La décharge électrique entre les électrodes.
- ⇒ La puissance RF du plasma.
- ⇒ La nature et la température du substrat pendant le dépôt.

Dans ce travail, l'attention a été focalisée sur la puissance radiofréquence appliquée à un plasma d'argon qui est égale à 200W et 250W pour différentes épaisseurs des films.

II.1.1.1 Préparation des substrats

La préparation des substrats, avant le dépôt, est nécessaire pour obtenir de bon résultat, c'est une étape critique dans la réalisation des films de bonne qualité. En effet, l'état de la surface du substrat influe fortement sur les propriétés des films déposés et en particulier sur l'homogénéité et l'adhésion. On utilise cette étape pour enlever les différents contaminants recouvrant la surface du substrat (les graisses, les poussières, les empreintes, les impuretés organiques, ...).

Les lames de verre sont nettoyés chimiquement dans quatre bains et sont systématiquement appliquées à tous les échantillons Ils sont plongés successivement dans un bain de:

- ↪ dichlométhane1 chaud sous ultrason pendant 1min 30s.
- ↪ dichlométhane2 chaud sous ultrason pendant 1min 30s.
- ↪ acétone à température ambiante sous ultrason pendant 1min 30s.
- ↪ isopropyl (propanol) chaud sous ultrason pendant 1min 30s.

Les substrats sont ensuite séchés par un gaz d'argon.

II.1.1.2 Réalisation des échantillons

Les films ITO ont été déposés sur lame de verre à faces parallèles par la pulvérisation cathodique radiofréquence au niveau du laboratoire de l'Institut d'Electronique, Microélectronique et Nanotechnologie (IEMN) de l'université de Lille, France. Deux séries d'échantillons ont été réalisées à différentes épaisseurs, la première pour une puissance RF de 200W et la deuxième pour une puissance RF de 250W. Chaque série contient quatre échantillons.

Un pulvérisateur cathodique en radiofréquence de type MRC (*Material Research Corporation*) équipé de trois cathodes supportant des cibles métalliques de 6 pouces (15 cm) de diamètre est utilisé. Les substrats sont placés sur un support rotatif en vis-à-vis des cibles qui se situent en haut.

Le groupe de pompage est constitué d'un pompage primaire en série avec une pompe turbo-moléculaire. Ce système permet d'atteindre un vide limite de 10^{-7} mbar. La mesure de pression est assurée par trois jauges:

- une jauge Pirani pour le vide primaire
- une jauge Penning pour le vide secondaire.
- une jauge capacitive pour la mesure pendant la phase de dépôt.

Le générateur peut produire une puissance maximale de 1000W à la fréquence de 13,56MHz.

Afin de réaliser les échantillons, une cible d'ITO utilisée, fabriquée par la société *PREUSSAG*, est composée de poudres compressées d'oxyde d'indium et d'oxyde d'étain dans les proportions massiques 90:10.

Après avoir placé les substrats propres et la cible dans l'enceinte et fixer la distance inter-électrodes, un pompage primaire, jusqu'à quelque 10^{-3} mtorr, puis un pompage secondaire jusqu'à l'obtention d'une pression d'environ 10^{-6} - 10^{-7} mtorr est effectué. Un gaz inerte, d'Argon, est injecté jusqu'à l'obtention d'une pression totale de 1bar puis la pression diminue jusqu'à la valeur voulu. On crée un plasma, en appliquant une puissance RF à la fréquence 13,56 MHz. Lorsque le plasma stabilisé et les paramètres de dépôt sont ajustés, on cache les substrats et on lance un nettoyage de la cible, pré-pulvérisation, pendant 15 à 20 min afin de nettoyer et stabiliser thermiquement la cible.

A la fin de pré-pulvérisation, on ajuste la puissance de dépôt et on enlève le cache afin que les substrats soient au-dessus de la cible. Lorsque le dépôt est terminé, la puissance est réduite à zéro et donc la décharge du plasma est terminée. L'alimentation de gaz d'argon est fermée. On arrête le système de pompage après le refroidissement des échantillons.

Les conditions expérimentales de réalisation les échantillons sont présentées dans la *table II.1*.

| | |
|---------------------------|----------------|
| gaz introduit | Argon. |
| distance interélectrodes | 7,5cm. |
| pression de pulvérisation | 2,8 - 4 mTorr. |
| puissance RF | 200W et 250W. |
| Temps de dépôt | 15- 60mn. |

Table II.1: *Conditions expérimentales utilisés pour réaliser des films ITO.*

Les échantillons ont été réalisés à des conditions douces c'est-à-dire sans chauffage additionnel du substrat. Notons que le pulvérisateur ne contient aucun dispositif qui permet la mesure de la température de l'anode et donc le substrat aura une température fonction des conditions de pulvérisation. L'influence de ces paramètres de dépôt sur les propriétés structurales, optiques et électriques sera étudiée.

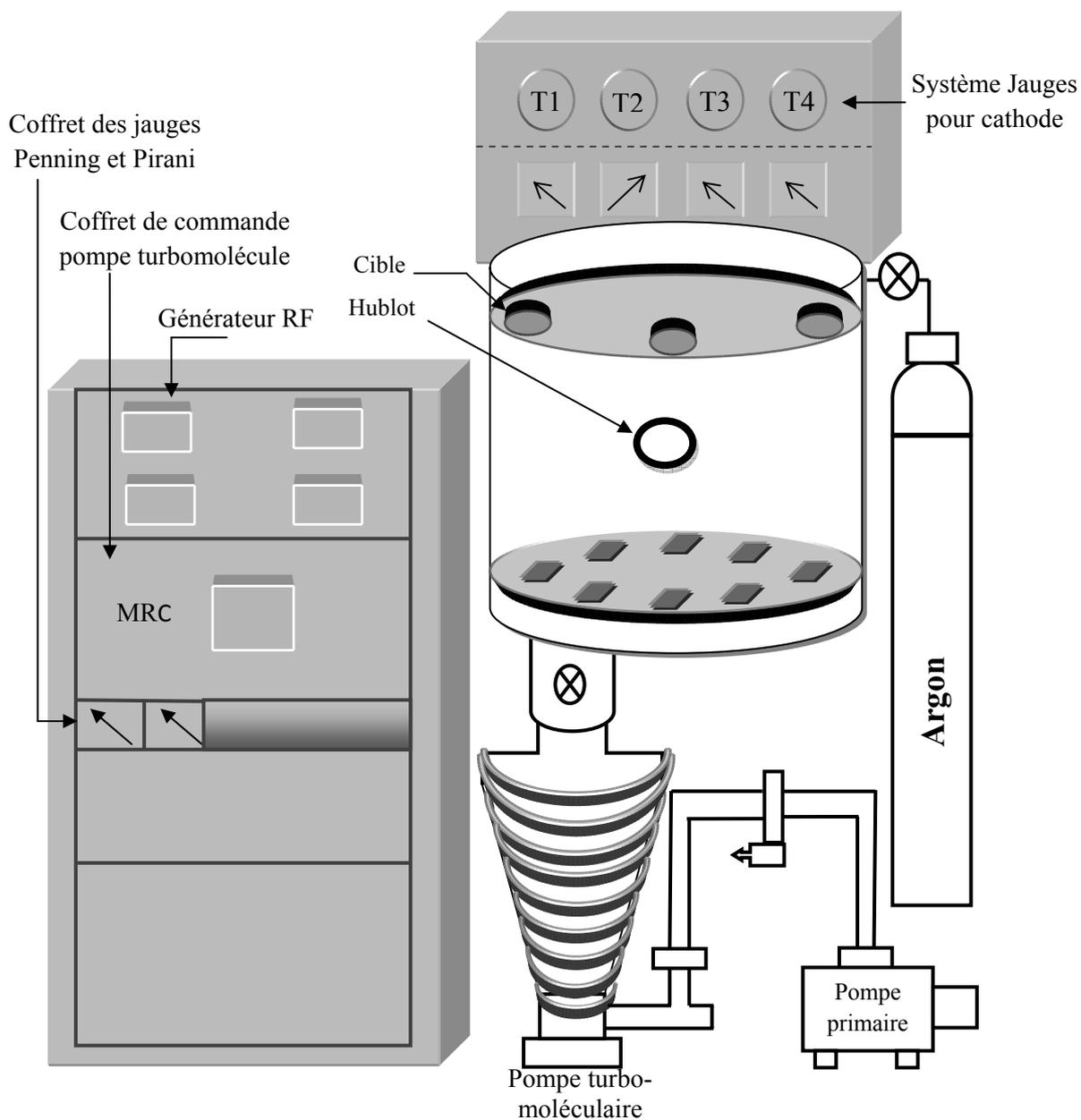


Figure II.1: Montage expérimentale de pulvérisateur RF

II.1.2 Techniques expérimentales de caractérisation

La caractérisation physiques des couches minces ITO est effectuée par différentes techniques, à savoir, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, le spectrophotomètre UV-visible et le montage des quatre pointes. Dans ce paragraphe, nous rappelons brièvement les différentes méthodes de caractérisation utilisées.

II.1.2.1 Diffractomètre des rayons X (DRX)

La technique de diffraction des rayons X est un processus principal pour caractériser les matériaux. Elle donne des renseignements sur la cristallisation ou non, l'orientation préférentielle, paramètre de maille et sur l'existence des contraintes (tension ou compression). Cette technique repose sur l'interaction d'un faisceau de rayon X monochromatique, émis par une source, avec l'échantillon à analyser. Un détecteur reçoit le faisceau diffracté par cet échantillon et on enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée obtenu vérifié la loi de Bragg (figII.2) [1]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{II-1}$$

où λ est la longueur d'onde du rayon X utilisé, θ l'angle d'incidence (angle de Bragg), n est l'ordre de la diffraction et d la distance interréticulaire. Les pics mis en évidence doivent être alors comparés aux tables internationales des fiches JCPDS-ICDD¹. On peut alors, par comparaison avec ses fiches, établir les plans diffractés et l'orientation des couches réalisées.

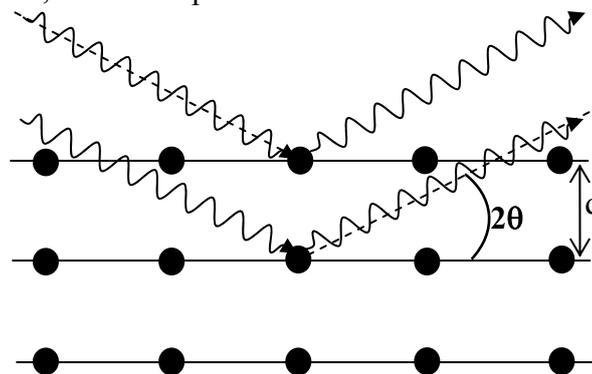


Figure II.2: Principe de diffraction des rayons X

¹ JCPDS-ICDD: Joint Committee of Powder Diffraction Standard International Centre for Diffraction Data.

Cette technique permet aussi d'estimer la taille des grains en mesurant la largeur des pics à mi-hauteur β (loi de Scherrer).

$$D = k\lambda/\beta \cos \theta \quad \text{II-2}$$

où:

β est la largeur à mi-hauteur du pic calculé en radians (FWHM: *full width at half maximum*).

λ : la longueur d'onde des rayons X utilisé égale à **1,5405980 Å**.

θ : l'angle de Bragg correspondant à la position du plan principal.

K est une constante voisine de l'unité. pour une couche mince, elle est égal à 0,9.

Les spectres de diffraction des rayons X de nos échantillons ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre **X'Pert-PRO PANalytical** de l'université M^{ed} Boudiaf de M'sila. Un tube de rayons X, de tube *PW3373/00*, est excité à la tension d'accélération du rayonnement caractéristique **40KV** et un courant de **30mA**. Le rayonnement incident est donné par la raie K_{α} du cuivre de longueur d'onde **1,540598Å** et collecté par un détecteur de type *PW3011/20*. On fait un balayage continu de l'échantillon par pas de **0,02°** avec un temps de **0,5s** par pas.

II.1.2.2 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage, MEB où SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais, est une technique applicable pour l'étude de la microstructure des matériaux. Le principe du MEB consiste à balayer la surface point par point par un faisceau d'électrons très fin. En effet, l'interaction électrons-matière est capable de produire des images en haute résolution de la surface. L'interaction électrons-matière donne naissance à divers rayonnements qui transportent des informations sur l'objet dont ils sont issus: électrons secondaires et rétrodiffusés, électrons transmis, rayons X et électrons Auger [1,2]. Un détecteur fournit un signal électronique qui correspond à l'intensité du rayonnement considéré, en tout point de la surface, successivement. La variation d'intensité d'un point à l'autre de l'image sera l'origine du contraste.

Les électrons secondaires résultent de l'ionisation des atomes de l'échantillon par le faisceau d'électrons. Ces électrons sont de faible énergie, quelques eV, et donc un libre parcours moyen dans la matière très faible. L'image formée par ce signal donnera donc des

informations de la nature topographique avec une grande résolution spatiale, il est utilisé pour identifier la structure des films (taille de grain, organisation, etc...).

La deuxième grande source de contraste de l'imagerie électronique est constituée par les électrons rétrodiffusés à la suite d'un choc élastique entre le faisceau incident et les atomes de la cible. Ces électrons proviennent de la zone relativement profonde autour du point d'impact à cause de leur énergie élevée. Le contraste de l'image obtenue par la détection de ces électrons est topographique dans une faible mesure mais surtout un contraste dit atomique ou de composition car il est fonction du nombre de charges des atomes cibles. Ils permettent d'obtenir des informations sur la composition chimique des films.

II.1.2.3 Spectrophotomètre UV-visible

La spectrophotométrie est une méthode optique qui permet de déterminer les différents paramètres optiques comme l'indice de réfraction, coefficient d'extinction, gap d'énergie ...etc, à partir de la détection des rayonnements transmis, absorbés ou réfléchis.

Les spectres optiques ont été obtenus par un spectrophotomètre UV-visible double faisceau de type *Perkin-Elmer Lambda*. Ce système utilise une source lumineuse qui contient deux lampes: un de Deutérium pour couvrir la gamme ultraviolet (190- 400nm) et l'autre en Tungstène utilisée pour la gamme allant de 350 à 900nm (gamme du visible).

Le spectrophotomètre UV-Vis est relié à un microordinateur pour enregistrer les spectres qui permet de traiter les données par un logiciel.

Le principe de mesure dans le spectrophotomètre UV-visible double faisceaux consiste en deux étapes principales:

- placer un substrat de référence sur une fente de l'appareil et l'autre fente reste vide qui est traversée par la lumière et donc on obtient un spectre de substrat. Le spectre obtenu est enregistré comme un spectre de base. Cette étape vise à éliminer des effets du substrat.
- placer l'échantillon sur la deuxième fente et le substrat de référence reste à la première fente. Les spectres enregistrés représentent seulement la transmission ou l'absorption des couches minces.

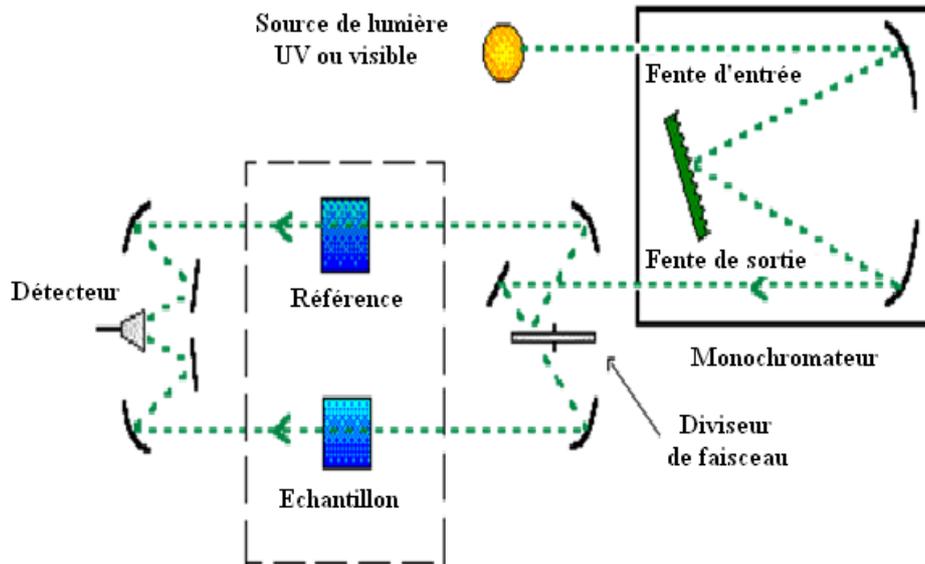


Figure II.3: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

II.1.2.4 Méthode des quatre pointes

La méthode des quatre pointes est une technique très simple et rapide pour mesurer la résistance carrée puis calculer la résistivité électrique. On applique quatre pointes métalliques, alignées ou disposées en carré, sur la surface du film. Le courant circule entre les deux pointes de sortie (1,4) et la tension est mesurée entre les autres pointes par voltmètre de forte impédance d'entrée.

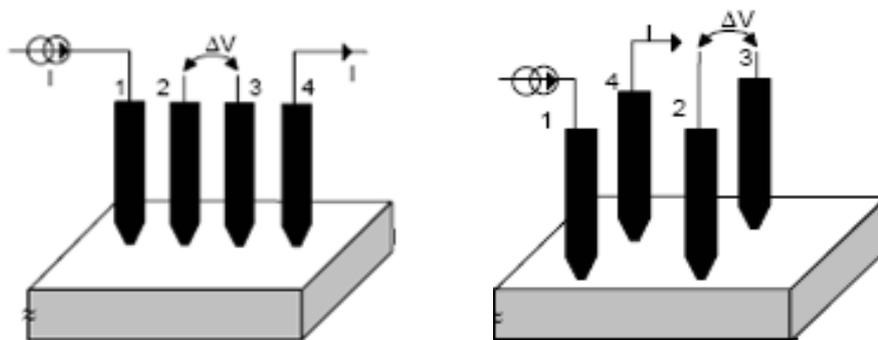


Figure II.4: Méthode de quatre pointes

La résistivité électrique est un paramètre très important pour les matériaux et les dispositifs semiconducteurs. Pour le dispositif de quatre pointes, les pointes sont équidistantes et la résistivité est donnée par la relation [3]:

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I}$$

II-3

où: **I** est l'intensité et **V** la tension.

S la distance entre deux pointes successives.

Pour une couche mince semiconductrice, la résistivité électrique doit être corrigée pour la géométrie finie et donnée par l'expression:

$$\rho = 2\pi s F \frac{V}{I}$$

F étant un facteur de correction sans dimension qui dépend de la forme de quatre pointes. Pour des pointes en ligne et lorsque l'épaisseur du film est négligeable devant la moitié de la distance **S** entre les pointes ($t \ll S/2$),

$$F = \frac{t/s}{2\ln 2} \quad \text{II-4}$$

Donc,

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} t \frac{V}{I} \quad \text{II-5}$$

De façon pratique, on définit la résistance carrée d'une couche par la résistance que l'on mesure entre deux électrodes larges de 1cm et distantes de 1cm [4], ou bien la résistance de matériau par rapport de la surface. Dans le cas d'une couche uniformément dopée d'épaisseur t , la résistance carrée R_{\square} , exprimé en unités d'ohm par carré, est reliée à la résistivité ρ par la relation:

$$R_{\square} = \rho/t \quad \text{II-6}$$

Et donc la résistance carrée, pour les pointes alignées et équidistantes, est donnée par l'expression:

$$R_{\square} = 4.532 \frac{V}{I} \quad \text{II-7}$$

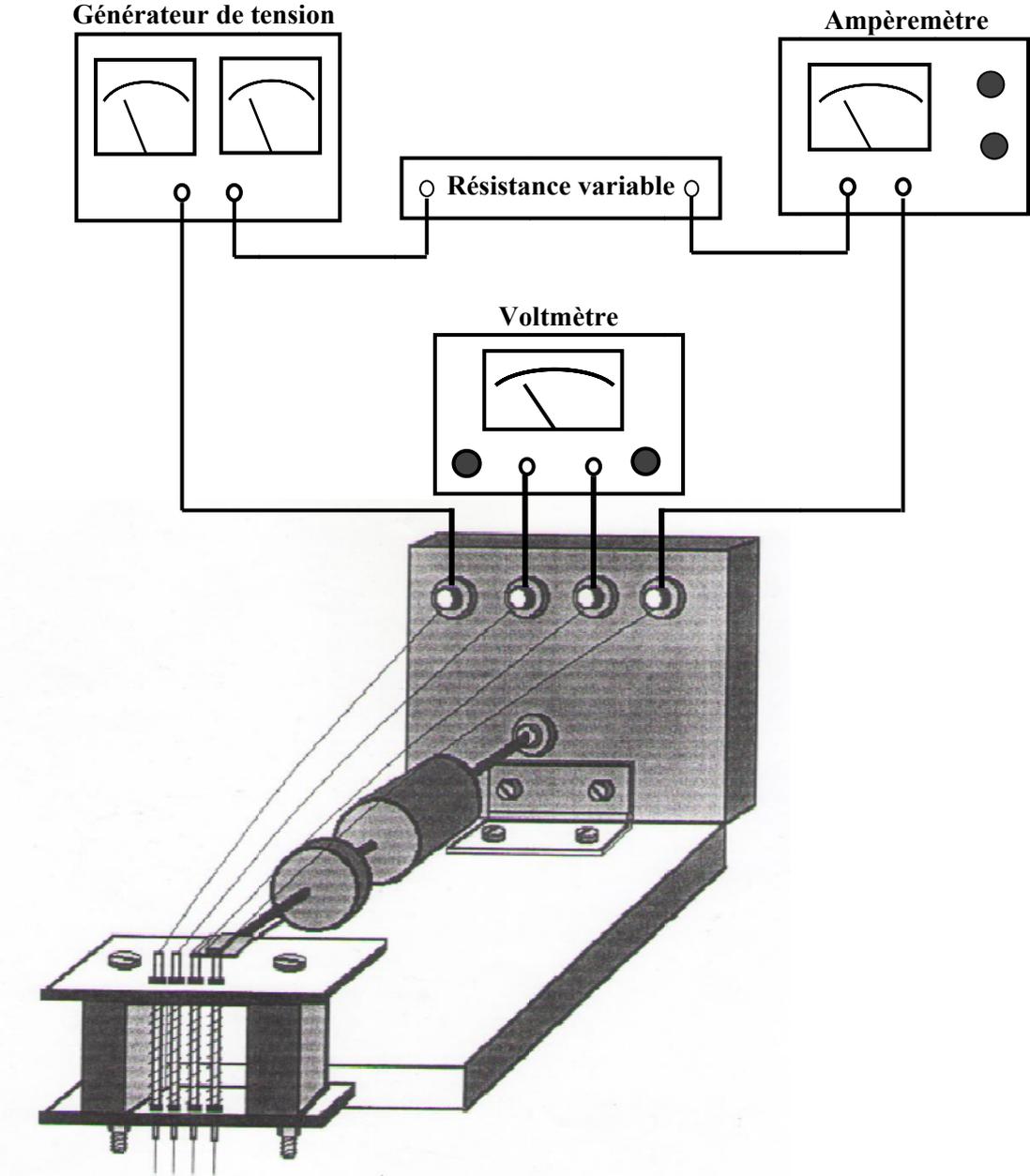


Figure II.5: Dispositif expérimental des quatre pointes.

II.2 Caractérisation structurale

La caractérisation structurale donne des renseignements sur la structure cristalline des couches minces et sur le mode et les conditions de leur croissance. Elle nous renseigne aussi sur l'existence des défauts dans la structure cristallographique ainsi que les contraintes et leurs types (dilatation où contraction). De nombreux travaux de recherche montrent que la caractérisation structurale des couches minces ITO est étroitement liée aux conditions d'élaboration [5,6], ainsi les propriétés des films ITO, en particulier sur les propriétés électriques et mécaniques, sont liées étroitement à leurs structures. En effet, l'amélioration de la cristallinité des films déposés est un sujet de recherche intéressant pour augmenter leurs qualités et pour comprendre la relation entre la structure et les autres caractéristiques.

Deux séries, d'échantillons ont été réalisées à différentes épaisseurs, la première pour une puissance RF de 200W et la deuxième pour une puissance RF de 250W. Chaque série contient quatre échantillons. La caractérisation structurale a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de rayons X et d'un microscope électronique à balayage (MEB), ce dernier est utilisé pour étudier la taille des grains et pour déduire les épaisseurs de nos échantillons. Les épaisseurs de quelques échantillons ont été déterminées directement par le MEB tandis que les autres valeurs ont été déduites à partir des conditions d'élaboration.

II.2.1 Structure cristalline

Les spectres de diffraction de rayons X correspondants aux deux séries d'échantillons élaborés à une puissance de 200W et 250W sont illustrés respectivement sur les **fig II.6** et **fig II.7**. Ces spectres montrent que tous les échantillons sont polycristallins avec un plan de diffraction (222) plus intense, nous remarquons aussi que l'intensité du pic principale (222) augmente avec l'augmentation de l'épaisseur des couches minces et que sa variation est bien remarquable pour les échantillons élaborés à une puissance de 250W qui présentent une augmentation de l'intensité des pics et une diminution de la largeur à mi-hauteur *FWHM*.

Pour de faibles épaisseurs, la cristallisation des films, pour les deux séries, se fait uniquement sur le plan (222), quand l'épaisseur augmente d'autres orientations apparaissent, (400) et (440), mais l'orientation (222) reste toujours préférentielle.

On montre que la structure de nos échantillons dépend de la puissance RF, en effet les films réalisés à une puissance de 250W présentent une cristallinité meilleure que ceux réalisés à P= 200W. Un tel résultat a été observé par Malathy et al [6]. Ils ont réalisé des couches

minces ITO sur des substrats de quartz, à température ambiante, par pulvérisation RF magnétron avec une puissance qui varié dans la gamme [50W- 300W] avec un pas de 50W. La cristallinité des films commence à une puissance de 150W et devient meilleure pour une puissance de 250W. Yu et al [7] signalent une augmentation de la densité de pic maximale (222) avec l'augmentation de la puissance RF et l'apparition des autres pics à partir de 250W. Kim et al [8] ont déposé des films ITO sur le verre par pulvérisation RF magnétron à une puissance varié entre 50W et 150W avec un pas de 25W, ils obtiennent des films cristallisés pour des puissances supérieures de 75W et la cristallinité s'améliore quand la puissance augmente jusqu'à 125W. Dobrikov et al [9] constatent que les films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF sur substrats de verre à température ambiante sont amorphes. Pokaipisit et al [10] ont élaboré des films ITO à différentes épaisseurs, 200- 700nm, par l'évaporation de faisceau d'électrons sur verre, les films d'épaisseur supérieure à 400nm sont polycristallins et la densité des pics augmente avec l'épaisseur, alors la cristallinité s'améliore en fonction de l'épaisseur. Kim et al [11] trouvent que la cristallinité des films ITO, déposé sur substrat de PMMA (*poly methyl metacrylate*) par pulvérisation RF magnétron, s'améliore avec l'augmentation de l'épaisseur. Vaishnav et al [12] ont élaboré des films ITO, d'épaisseur qui varie entre 100 et 300nm, par l'évaporation directe à partir d'une poudre contenant 17% SnO₂. Ils trouvent une amélioration de la cristallinité quand l'épaisseur augmente. Gao et al [13] constatent que la cristallinité des films ITO, déposés sur des substrats de verre et de silicone par pulvérisation DC magnétron, s'améliore avec l'augmentation de l'épaisseur.

II.2.2 *Texture*

La croissance des cristallites se fait suivant certaine direction cristallographiques appelées l'orientation préférentielle ou texture. L'orientation préférentielle se traduit par une intensité plus importante d'un plan de diffraction par rapport à celle de la fiche JCPDS de la poudre. Elle influe sur les caractéristiques physiques du matériau et donne des informations sur les défauts.

Les spectres de DRX montrent que la structure est polycristalline et l'orientation se fait suivant le plan (222) et aucun changement n'est observé dans la texture quand la puissance RF change.

A titre de comparaison, Malathy et al [6] remarquent que le film bien cristallisé, réalisé à 250W, est orienté suivant la direction (400), de même Sandoval et al [14] observent une changement de texture avec l'augmentation de la puissance RF, de (222) pour une puissance de 100W à (400) pour une puissance de 130W, pour des films ITO déposés sur du

substrat de polyéthylène téréphtalate "PET" par pulvérisation cathodique RF magnétron. Sathiaraj [15] a déposé des films ITO sur le verre par pulvérisation cathodique RF magnétron à deux valeurs de puissance 100 et 200W. Il trouve des films orientés suivant la direction (222). Vaishnav et al [12] remarquent que l'orientation préférentielle est suivant la direction (400) qui s'améliore avec l'augmentation de l'épaisseur jusqu'à 180nm. Quand l'épaisseur augmente, un changement de texture de (400) à (222) est remarquable. Les films ITO déposés sur lame de verre par évaporation réactive présentent une orientation préférentielle suivant la direction (111) [16].

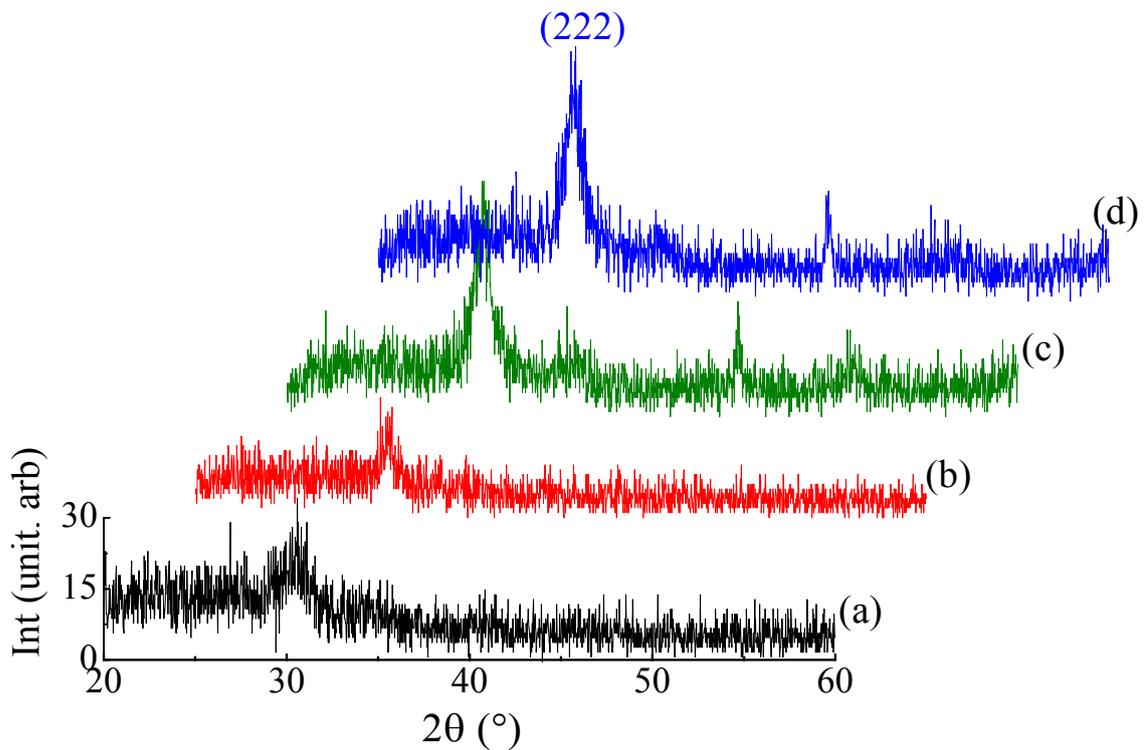


Figure II.6: Spectres de la diffraction des RX des films ITO pulvérisés à une puissance de 200W pour différentes épaisseurs: (a) 120nm, (b) 191nm, (c) 254nm, (d) 382nm.

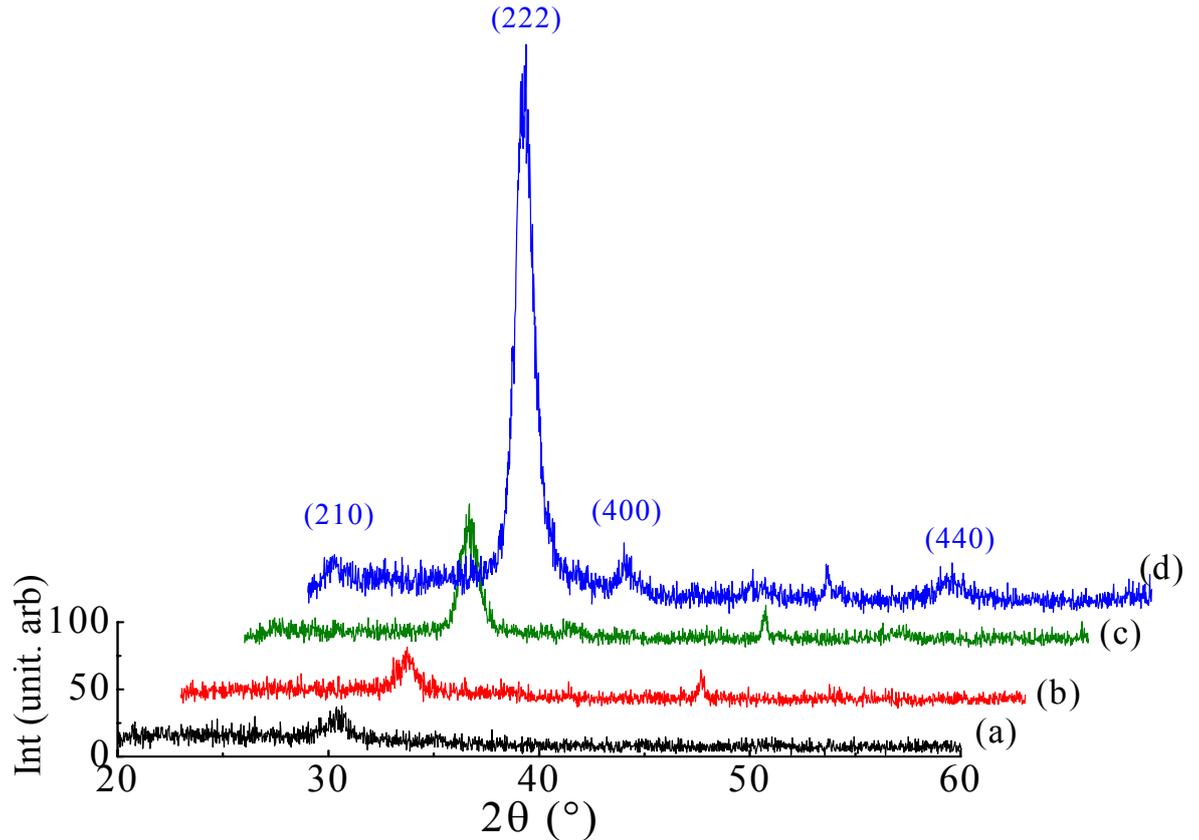


Figure II.7: Spectres de diffraction des RX des films ITO pulvérisés à une puissance de 250W pour différentes épaisseurs: (a) 130nm, (b) 171nm, (c) 333nm, (d) 513nm.

II.2.3 Paramètre de maille

Le paramètre de maille est un facteur très important car il donne des renseignements sur l'existence et le type des contraintes (compression ou dilatation). Il est déduit, à partir des spectres de diffraction des rayons X, par la relation de Bragg (équation II-1). Pour le système cubique le paramètre de maille est relié à la distance interréticulaire par l'expression:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a_0^2}$$

La **fig II.8** indique la variation du paramètre de maille, calculé pour le pic le plus intense (222), en fonction de l'épaisseur. Les valeurs de paramètre de maille diffèrent de celui du cristal massif (10,118Å) [17-19], ce qui montre que nos échantillons sont soumis à des contraintes pendant le dépôt.

La diminution du paramètre de maille quand l'épaisseur augmente jusqu'à 254nm est remarquable pour les échantillons réalisés à une puissance de 200W. Pour les échantillons d'épaisseur 120nm et 382nm, le paramètre de maille est très élevé comparé à celui du massif. Nous trouvons un paramètre de maille très proche de la valeur du massif pour une épaisseur de 254nm. Les films réalisés à une puissance de 250W dont les épaisseurs sont comprises entre 130- 333 nm présentent un paramètre de maille inférieur à celui du massif, cependant l'échantillon d'épaisseurs 513 nm présente un paramètre de maille supérieur à celui du massif.

Malathy et al [6] remarquent une diminution du paramètre de maille quand la puissance atteint 250W et puis il augmente. Sandoval et al [14] montrent que le paramètre de maille diminue quand la puissance RF augmente. Nisha et al [20] ont déposés des couches minces ITO en proportion massique ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$; 95%: 5%) sur des substrats de verre par la pulvérisation cathodique RF magnétron pour des puissances variant entre 20 et 50W. Ils montrent que le paramètre de maille croit en fonction de la puissance RF. Hao et al [18] observent la diminution de paramètre de maille en fonction de l'épaisseur.

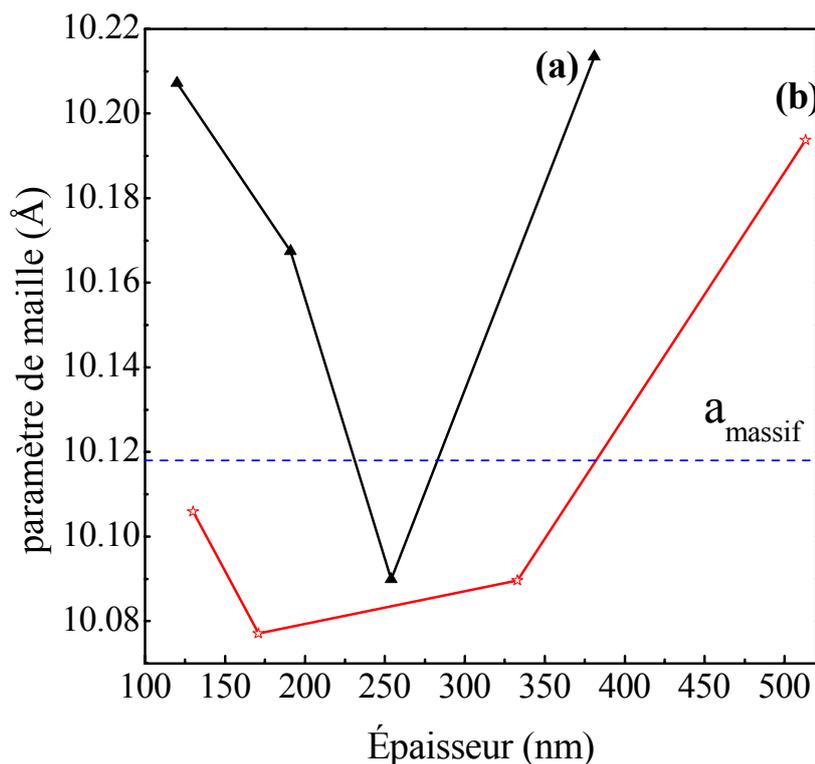


Figure II.8: *Évolution du paramètre de maille en fonction de l'épaisseur pour les échantillons élaborés à une puissance de: (a)200W, (b) 250W.*

II.2.4 Contraintes

Durant la croissance du film, il apparaît des déformations sur sa structure "la géométrie où la morphologie " qui jouent un rôle important dans les propriétés des couches minces, en particulier les propriétés électriques et mécaniques. Les couches minces élaborées par pulvérisation cathodique sont généralement soumises à deux types de contraintes [21]:

↳ *Contraintes thermiques* σ_{th} consiste au phénomène de dilatation des matériaux soumis à une variation de température. Pour les couches minces, elles sont dues à la différence du coefficient de dilatation entre le substrat et le film.

↳ *Contraintes intrinsèques* σ_i où "*contraintes induites de croissance*" sont dues à la modification physico-chimiques internes au matériau. Elles découlent directement du procédé de condensation des couches, donc elles sont liées au bombardement du substrat par des particules énergétiques. En effet, les contraintes intrinsèques sont directement liées aux conditions de dépôt. Ce type de stress influe sur le paramètre cristallin des couches minces et peut être déterminé, en utilisant la diffraction des RX, par la relation:

$$\epsilon_{hkl} = \frac{a_{exp} - a_0}{a_0}$$

En effet, dans le cas où ϵ_{hkl} est négatif, la couche est en compression, le paramètre cristallin subit une contraction dans le plan de la couche, et simultanément, les espaces entre les plans atomiques croissent dans la direction perpendiculaire à la couche. Dans ce cas, les angles de Bragg enregistrés par diffraction des rayons X sont déplacés vers les petits angles. [21].

L'évolution des contraintes, imposées sur la déformation de la maille, dans les films élaborés à différentes puissances en fonction de l'épaisseur est illustrée sur la *fig II.9*. Les valeurs de ϵ_{hkl} calculées ne sont pas nulles ceci indique que tous les échantillons sont soumis à des contraintes et la variation de stress avec l'épaisseur suit la même allure que le paramètre de maille.

L'ensemble des échantillons réalisés à P= 200W présente une dilatation ($\epsilon_{111} > 0$) excepté l'échantillon d'épaisseur 254nm. Cependant les échantillons réalisés à une puissance de 250W montrent l'existence des contraintes de compression ($\epsilon_{111} < 0$) pour de faibles épaisseurs de 513nm et quand l'épaisseur augmente les échantillons présentent des contraintes de dilatation ($\epsilon_{111} > 0$).

En comparant nos résultats avec ceux donnés par d'autres auteurs: Hao et al [18] trouvent une diminution des stress avec l'augmentation de l'épaisseur.

L'évolution des contraintes en fonction de la puissance RF est aussi étudié par d'autres auteurs, on peut citer, Sandoval et al [14] qui montrent que le stress décroît avec la puissance RF. Malathy et al [6] montrent la diminution des contraintes avec l'augmentation de la puissance RF jusqu'à 250W. Sathiaraj [15] trouve que les contraintes sont généralement plus grandes pour les films déposés à la puissance 100W que ceux déposés à la puissance 200W.

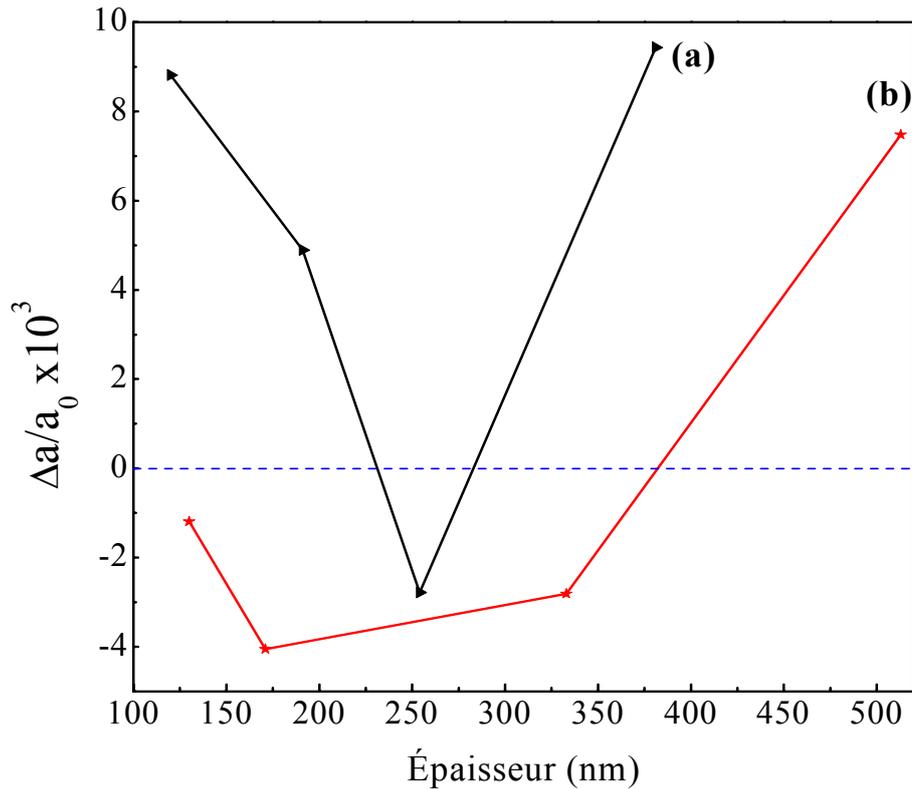


Figure II.9: Évolution de la déformation en fonction de l'épaisseur pour des films ITO élaborés à une puissance de: (a) 200W ; (b) 250W.

II.2.5 Taille des grains

La taille moyenne des grains donne des renseignements sur les conditions d'élaboration d'un matériau et de leurs propriétés mécaniques [1]. La détermination de la taille des grains est déduite à partir des spectres de diffraction de rayons X en utilisant la méthode de Scherrer [22]

$$D = 0,9\lambda / \beta \cos \theta$$

Nous avons calculé la taille des grains uniquement pour l'orientation (111) vu son importance. La **fig II.10** reporte la taille des grains calculée en fonction de l'épaisseur. Nous constatons une augmentation de la taille des grains avec l'épaisseur. Les films ITO élaborés à une puissance de 250W ont une taille des grains plus grande que ceux élaborés à une puissance de 200W.

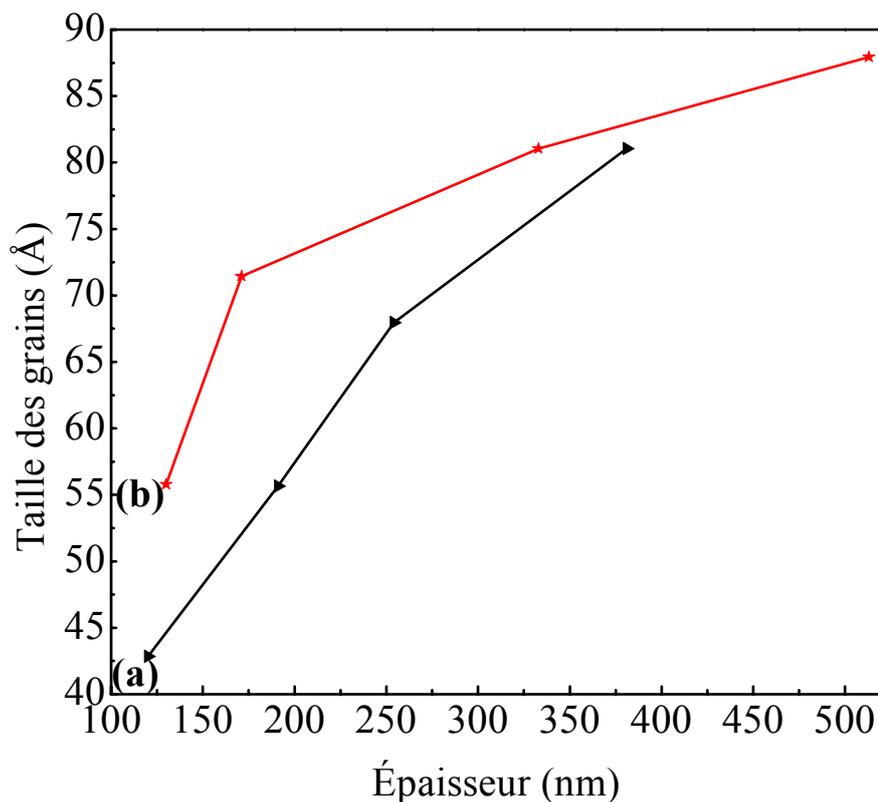


Figure II.10: Évolution de la taille des grains en fonction de l'épaisseur pour les échantillons élaborés à différentes puissance: (a) 200W, (b) 250W.

En comparant nos résultats avec ceux donnés par autres auteurs, nous pouvons citer à titre d'exemple Hao et al [18] qui trouvent une augmentation de la taille des grains en fonction de l'épaisseur. Malathy et al [6] trouvent que la taille des grains augmente quand la puissance augmente jusqu'à 250W et puis décroît. Dans la même gamme de la puissance RF, Yu et al [7] remarque que la taille des grains augmente avec la puissance et aussi avec l'épaisseur des films et devient pratiquement stable si l'épaisseur est supérieure à 100nm. Par contre Benoy et al [16] trouvent que la taille des grains est indépendante de l'épaisseur des films ITO réalisés par l'évaporation réactive ARE.

II.2.6 Microstructure des couches minces ITO

Des exemples types de la morphologie et de la détermination des épaisseurs des films ITO observés au microscope électronique à balayage sont illustrés sur les **fig II.11** et **fig II.12** montrant que les films sont polycristallins et présentent une structure granulaire, dense et colonnaire.

La taille des grains est comprise entre 25 et 40 nm. Ces valeurs sont plus grandes que celles estimées par la méthode de Scherrer. Nous remarquons que l'espace entre les grains est réduit quand l'épaisseur augmente, en effet la densité des cristallites augmente. Aussi, les cristallites croient perpendiculairement à la surface du film. Les images MEB permettent aussi de visualiser l'état de surface des échantillons. Ils montrent que l'état de la surface s'améliore quand l'épaisseur du film croît ce qui montre que la surface devient plus uniforme.

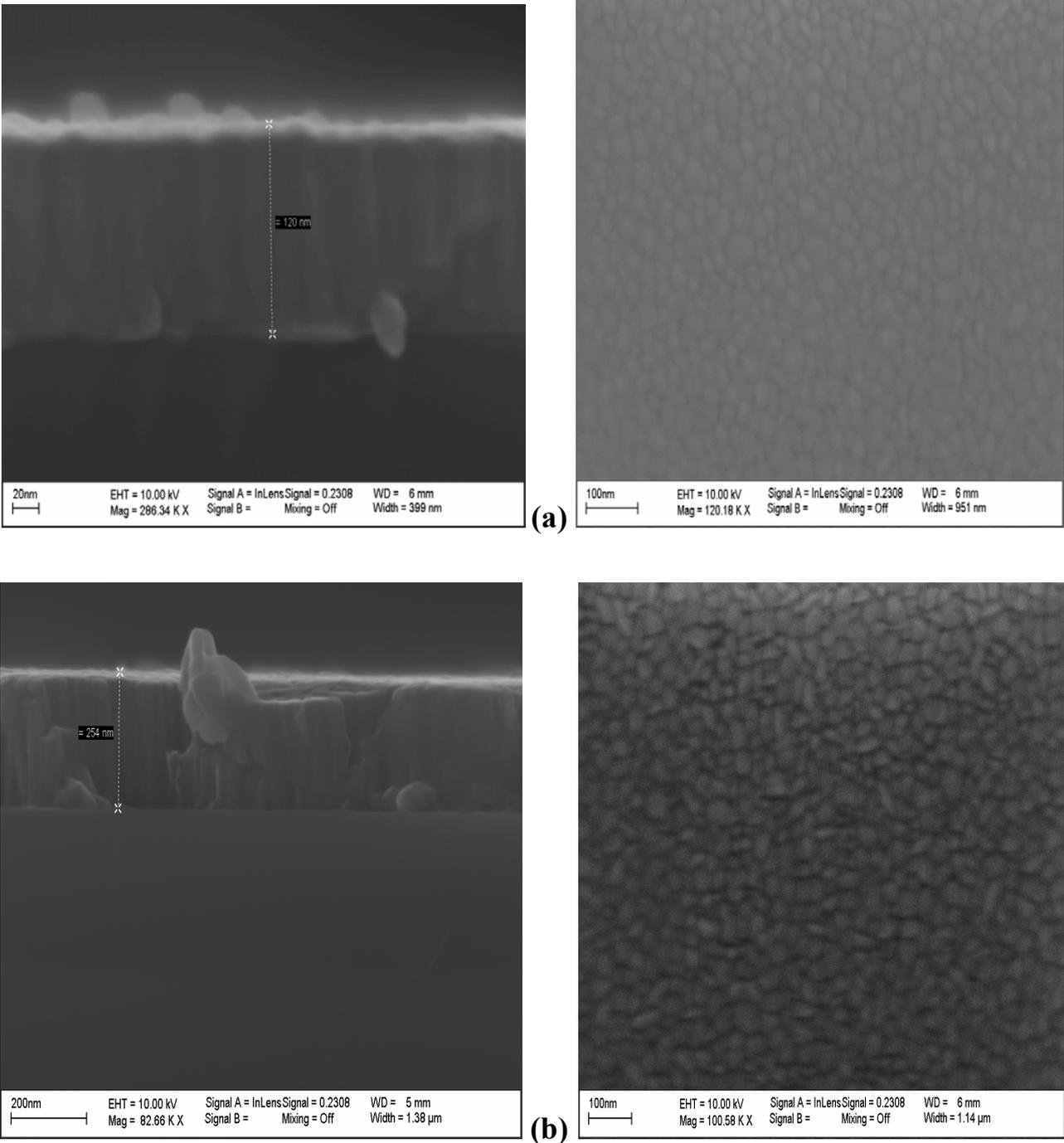


Figure II.11: Images MEB des échantillons pulvérisés à 200W ‘épaisseur de : (a) 120nm, (b) 254nm

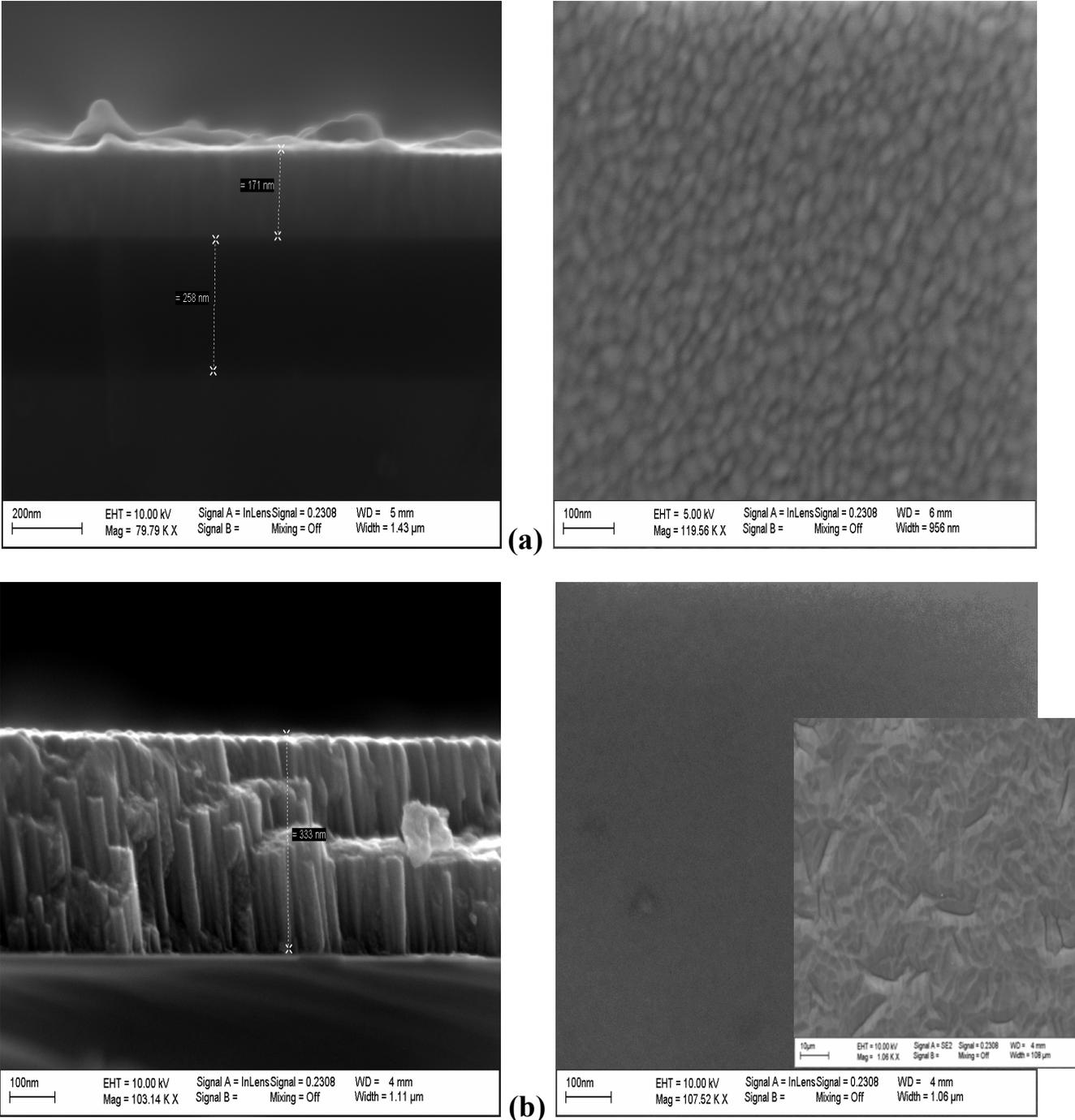


Figure II.12: Images MEB des échantillons pulvérisés à 250W ‘épaisseur de : (a) 171nm, (b) 333nm

II.3 Effet du recuit

Les traitements thermiques sont utilisés pour améliorer les propriétés physico-chimiques des couches minces selon les besoins technologiques. Le recuit peut être effectué à une température bien définie à l'air, sous vide ou dans une atmosphère de gaz, pendant quelques temps suivi par un refroidissement généralement lent. Cette étape permet d'améliorer la cristallisation du film et quelques propriétés physiques telles que la résistivité électrique [5,19].

Les films élaborés par la pulvérisation cathodique nécessitent un recuit de recristallisation quand il s'agit d'un dépôt amorphe [5,9,13,23-25]. Ce recuit peut être effectué sous forme classique ou par recuit rapide RTA "*Rapid Thermal Anneal*".

Des travaux antérieurs ont été faits au niveau de notre laboratoire où l'on a montré que la température optimum du recuit pour une bonne cristallisation et une bonne conductivité électrique est de 400°C [5,25]. D'autres auteurs montrent également que le recuit se fait à une telle température [17,20].

Pour notre cas, les films ITO ont été traités thermiquement à l'air libre dans un four programmable, équipé d'un tube et d'un porte échantillon en quartz. La température du four augmente progressivement avec une vitesse de montée égale 5°C/min jusqu'à une température de 400°C pendant 1 heure (plateau thermique). Et ensuite, les échantillons se refroidissent plus lentement à une descente en température de 1°C/min.

L'influence du recuit sur la structure de nos échantillons et les autres paramètres cristallins sont discutés dans cette partie.

II.3.1 *Structure cristalline*

La caractérisation des couches minces ITO après recuit par diffraction des rayons X permet d'obtenir les spectres présentés sur les *fig II.13* et *fig II.14*. La *fig II.15* illustre l'effet du recuit sur la cristallinité des films d'épaisseur de 254nm (200W) et 333nm (250W). Nous remarquons l'apparition de nouveaux pics (211), (440) et l'augmentation des pics correspondant au plan (222). Nous n'observons aucun changement de l'orientation préférentielle après recuit.

Ces résultats sont en bon accord avec Lin et al [26], Kalhor et al [27] où les films deviennent cristallisés après recuit et leurs cristallinité s'améliorent en fonction de la température du recuit. Balasundaraprabhu et al [28] trouvent que les films déposés sur Si(100) par pulvérisation cathodique DC magnétron et recuit à l'air à une température de 100°C sont amorphe, quand la température augmente, les films deviennent cristallisés et leurs cristallinité s'améliore en fonction de la température du recuit. L'orientation (222) est dominante pour tous les échantillons recuits à T=200- 400°C. Yang et al [24] rapportent pour les films ITO déposés sur des substrats de verre par pulvérisation cathodique RF magnétron, la température de recristallisation est située dans la gamme 150 -250°C et quand la température augmente jusqu'à 450°C, la cristallisation est presque complet. Les films ITO déposés sur des substrat de verre à température ambiante par pulvérisation RF deviennent polycristallins après recuit à 250°C [9], même Zhi-hua et al [29] remarquent que les films ITO réalisés par sol-gel commencent à cristalliser après recuit à 200°C et la cristallinité s'améliore avec l'augmentation de la température du recuit.

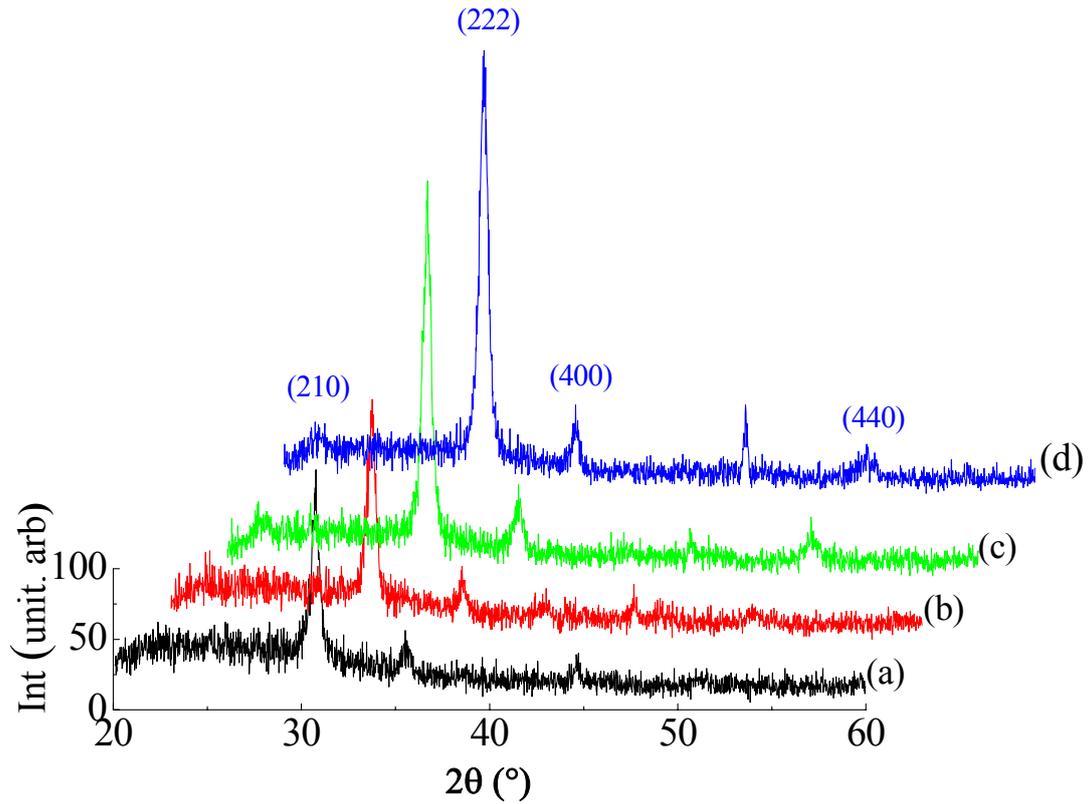


Figure II.13: Spectres de RX des films ITO pulvérisés à une puissance de 200W et recuite pour différentes épaisseurs: (a) 120nm, (b) 191nm, (c) 254nm, (d) 382nm.

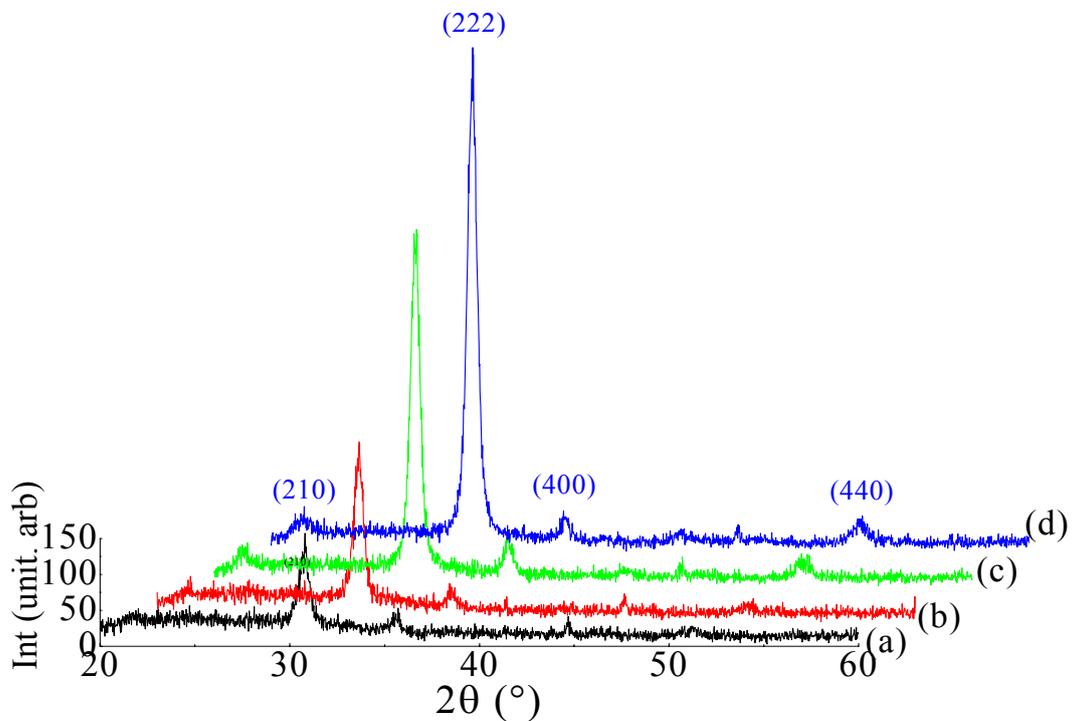


Figure II.14: Spectres de RX des films ITO pulvérisés à une puissance de 250W et recuits pour différentes épaisseurs: (a) 130nm, (b) 171nm, (c) 333nm, (d) 513nm.

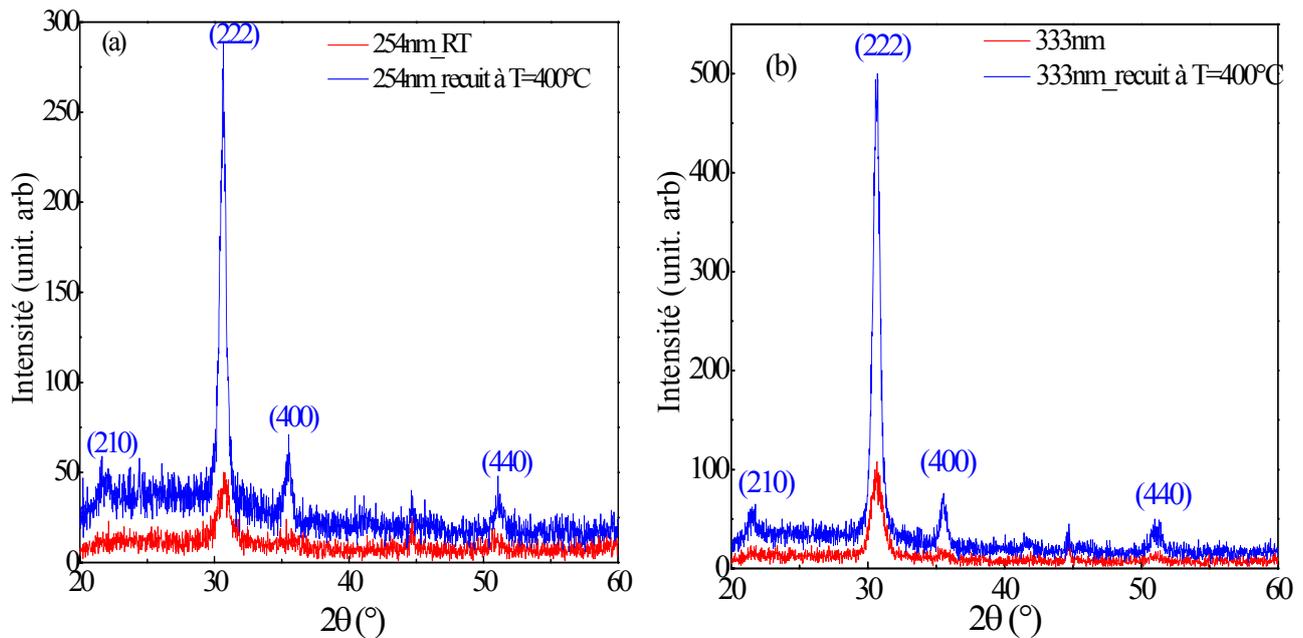


Figure II.15: Spectres de RX des films ITO pulvérisés à différente puissance: (a) 200W, (b) 250W.

II.3.2 Paramètre de maille

La **fig II.16** indique l'évolution du paramètre de maille des films ITO recuit en fonction de l'épaisseur. Il apparait clairement que le paramètre de maille augmente avec l'épaisseur et s'approche de la valeur du massif ce qui montre la diminution des contraintes.

Dans la **fig II.17**, nous présentons l'effet du recuit sur le paramètre de maille pour les deux séries d'échantillon. Pour la première série, nous remarquons que le paramètre de maille diminue après recuit sauf pour l'échantillon d'épaisseur de 254nm où il augmente. Même remarque est observée pour les échantillons d'épaisseur de 171nm et 333nm pulvérisés à 250W.

La diminution de paramètre de maille après recuit est rapportée par Kerkache et al [5,25], Sathiaraj [15] et Manavizadeh et al [17,19].

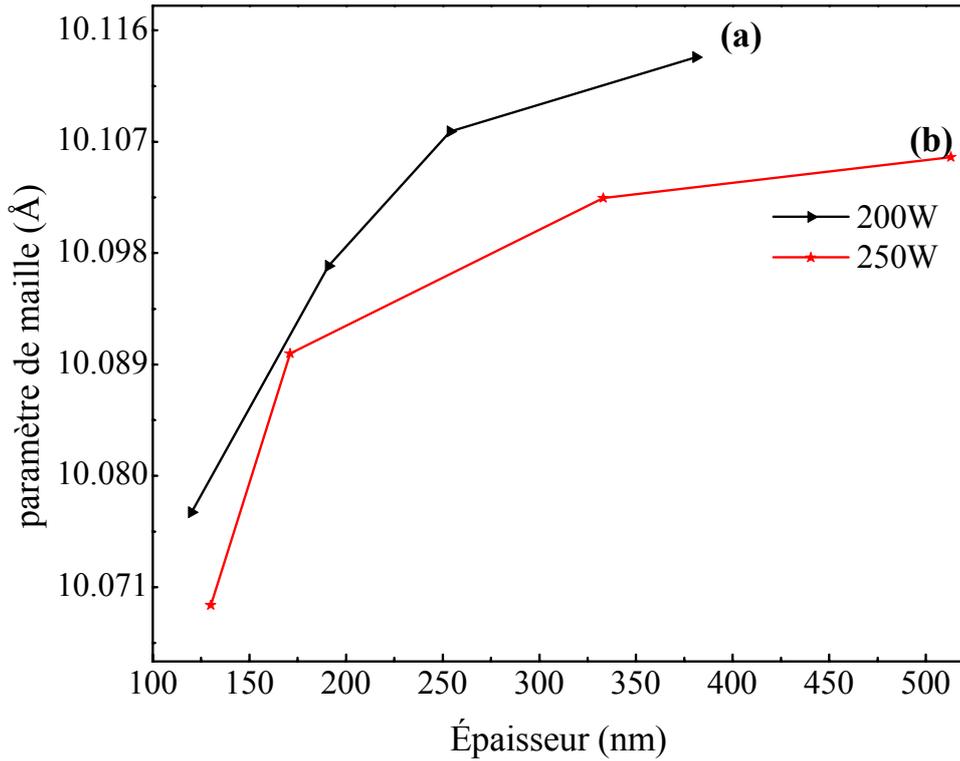


Figure II.16: Évolution du paramètre de maille des films ITO pulvérisés à différentes puissances: (a) 200W, (b) 250W et recuits à $T=400^{\circ}\text{C}$ en fonction de l'épaisseur.

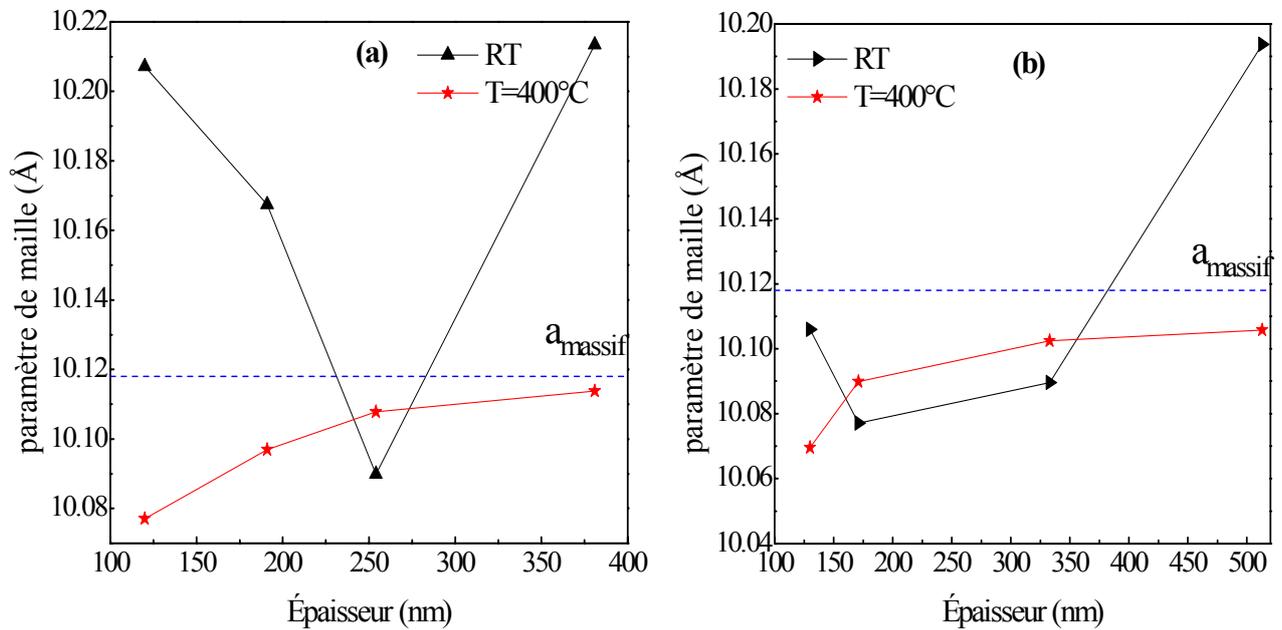


Figure II.17: Évolution en fonction de l'épaisseur du paramètre de maille des échantillons élaborés à une puissance de: (a) 200W, (b) 250W avant et après recuit à $T= 400^{\circ}\text{C}$.

II.3.3 Contraintes

L'étude de l'évolution des contraintes après recuit montre que tous les échantillons sont soumis à des contraintes de compression et quand l'épaisseur augmente, ces valeurs diminuent et tendent vers la valeur du massif. On remarque aussi un changement de type des contraintes (**fig II.18**) surtout pour les échantillons pulvérisés à une puissance de 200W. Notons que l'échantillon d'épaisseur de 254nm, réalisé à 200W, devient moins stressé après recuit et relativement dilaté, ainsi que les échantillons de la deuxième série pour les épaisseurs de 171nm et 333nm. Pour les deux séries, on remarque que les échantillons d'épaisseur important (>250nm) présentent moins de contraintes.

Donc, Le recuit est un facteur important qui permet de réduire les déformations dans la maille. Cette influence est remarquée par Sathiaraj [15]. Manavizadeh et al [17] trouvent que les contraintes changent de mode, il passe de la compression à la dilatation pour des films ITO déposé sur le verre par pulvérisation cathodique.

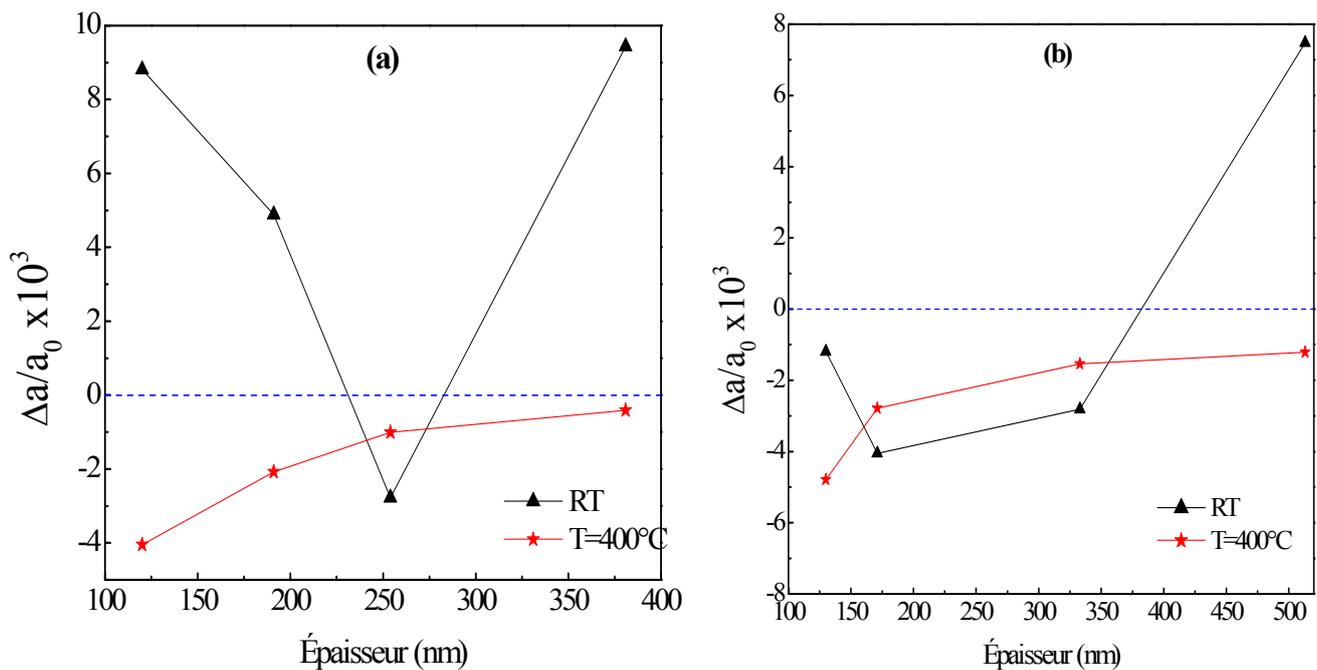


Figure II.18: Évolution de la déformation en fonction de l'épaisseur, avant et après recuit, pour des films ITO déposés sur lame de verre par pulvérisation cathodique RF à une puissance de: (a) 200W, (b) 250W

II.3.4 Taille des grains

Une augmentation de la taille des grains est remarquée après recuit à température de 400°C (**fig II.19**) pour tous les échantillons et augmente d'une façon monotone en fonction de l'épaisseur. On constate que les grains deviennent plus grands après recuit pour les échantillons pulvérisés à P=250W. Ce comportement est observé par Sathiaraj [15] et Kerkache et al [25].

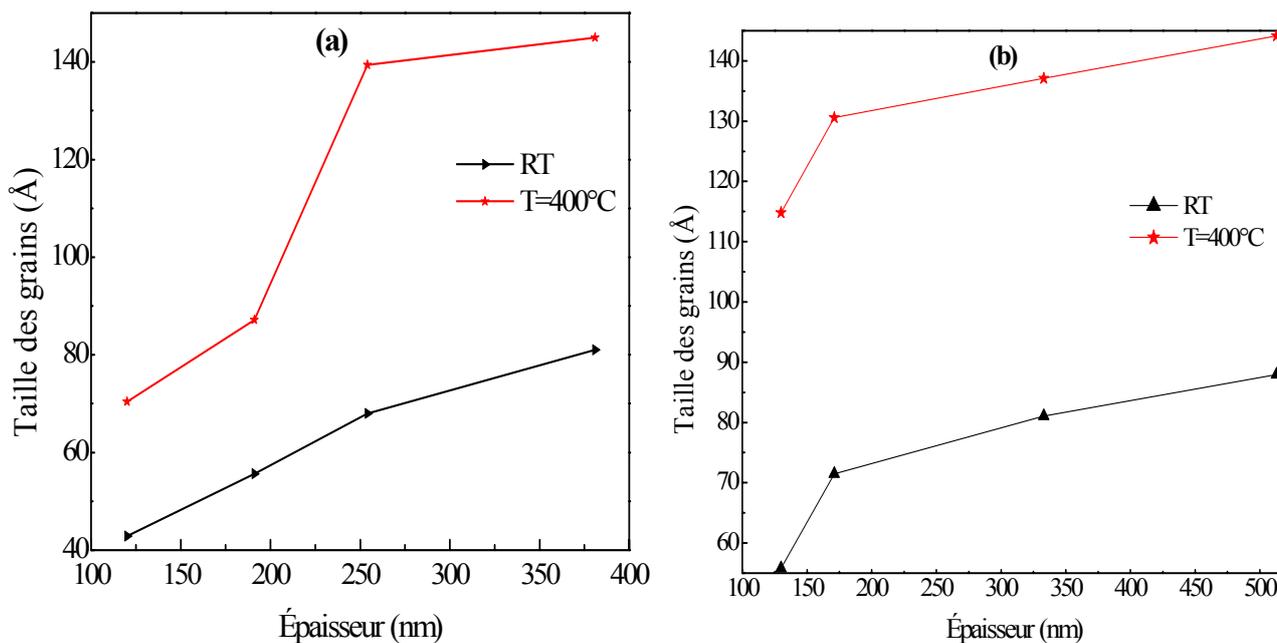


Figure II.19: Évolution de la taille des grains, avant et après recuit à 400°C, en fonction de l'épaisseur pour des films ITO pulvérisés à une puissance de : (a) 200W, (b) 250W

II.4 Conclusion

L'étude des propriétés structurales des films ITO déposés sur lame de verre par pulvérisation cathodique RF pour deux puissances: 200W et 250W, montre que tous nos échantillons sont polycristallins avec une orientation préférentielle suivant le plan (222). Pour les deux lots d'échantillons, la cristallinité s'améliore en fonction de l'épaisseur sans changement de la texture. Nous remarquons que les échantillons pulvérisés à 250W présentent une cristallisation meilleure que ceux réalisés à 200W.

La structure cristalline de nos échantillons s'améliore après recuit à l'air libre à une température de 400°C pendant 60min et la texture ne change pas et reste toujours suivant la direction <111> avec une diminution des contraintes résiduelles.

Avant recuit, les échantillons présentent des contraintes de dilatation et de compression. Après recuit, tous les échantillons ont un paramètre de maille inférieur à celui du massif et il augmente en fonction de l'épaisseur.

La taille moyenne des grains augmente nettement avec la croissance de l'épaisseur. Les échantillons réalisés à une puissance de 250W ont des grains plus importants. Après recuit, l'augmentation de la taille des grains est remarquable et sa variation est plus importante pour les films pulvérisés à 250W.

Références du chapitre II

- [1] J. P. Eberhart, *Analyse Structurale et Chimique des Matériaux*, édition DUNOD paris (1997).
- [2] J.-L. Martin, A. George, *Traité des matériaux vol 3: caractérisation Expérimentale des matériaux II*, 1^{ère} édition, Presses polytechniques et universitaires romandes. Lausanne (1998).
- [3] Dieter K. Schroder. *Semiconductor material and device characterization*. 3rd edition. IEEE (2006).
- [4] A. El Amrani. Thèse de doctorat. Université de Limoges (2008).
- [5] L. Kerkache, A. Layadi, E. Dogheche, D. Rémiens, J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (2006) 184-189.
- [6] V. Malathy, S. Sivaranjani, V.S. Vidhya, J. Joseph Prince, T. Balasubramanian, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, Journal of Non-Crystalline Solids 355 (2009) 1508–1516.
- [7] H. H. Yu, S.-J. Hwang, M.-C. Tseng, C.-C. Tseng, Optics Communications 259 (2006) 187–193.
- [8] K.-H. Kim, K. Choi, E.-S. Choi, J.-H. Hwang, J.-T. Hwang, Journal of Ceramic Processing Research. No. 2, Vol. 4 (2003) 96-100.
- [9] G.H. Dobrikov, M.M. Rassoyska, S. I. Boiadjiev, K.A. Gesheva, P.S. Sharlandjiev, A.S. Koserkova, Electronics (2007) 19 –21 September, Sozopol, BULGARIA.
- [10] A. Pokaipisit, M. Horprathum, P. Limsuwan. Kasetsart J. Nat. Sci. 41 (2007) 255-261.
- [11] D.-H. Kim, M.-R. Park, H.-J. Lee, G.-H. Lee, Applied Surface Science 253 (2006) 409–411.
- [12] V.S. Vaishnav, P.D. Patel, N.G. Patel. Thin Solid Films 487 (2005) 277– 282.
- [13] Gao. Mei-Zhen, Job R, Xue De-Sheng, Fahrner W R, Chin. Phys. Lett. Vol. 25, No. 4 (2008) 1380-1383.
- [14] M. G. Sandoval-Paz, R. Ramírez-Bon, Thin Solid Films 517 (2009) 2596–2601.
- [15] T.S. Sathiaraj. Microelectronics Journal 39 (2008) 1444– 1451.
- [16] M. D. Benoy, E. M. Mohammed, Suresh Babu M., Binu P. J, B. Pradeep. Brazilian Journal of Physics, Vol. 39, No. 4 (2009) 629-632.
- [17] N. Manavizadeh, F. A. Boroumand, E. Asl-Soleimani, F. Raissi, S. Bagherzadeh, A. Khodayari, M. A. Rasouli, Thin Solid Films 517 (2009) 2324–2327.
- [18] L. Hao, X. Diao, H. Xu, B. Gu, T. Wang, Applied Surface Science 254 (2008) 3504–3508.

- [19] N. Manavizadeh, A. Khodayari, E. Asl Soleimani, S. Bagherzadeh, M. H. Maleki, Iran. J. Chem. Chem. Eng. Vol. 28, No. 2 (2009) 57-61.
- [20] M. Nisha, M.K. Jayaraj, Applied Surface Science 255 (2008) 1790-1795.
- [21] S. Capdeville, thèse de doctorat, Université Toulouse III (2005).
- [22] B. D. Cullity, *Element X-ray diffraction*, addition-Wesley publishing company. Inc (1956).
- [23] H. R. Fallah, M. Ghasemi, A. Hassanzadeh, H. Steki, Materials Research Bulletin 42 (2007) 487–496.
- [24] C.-H. Yang, S.- C. Lee, S.- C. Chen, T.- C. Lin, Materials Science and Engineering B 129 (2006) 154–160.
- [25] L. Kerkache, A. Layadi, E. Dogheche, D. Rémiens, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 39 (2007) 1-5.
- [26] T.-C. Lin, S.-C. Chang, C.-F. Chiu. Materials Science and Engineering B 129 (2006) 39–42.
- [27] D. Kalhor, S.A. Ketabi, A. Ebrahimzad, M. Moosa Rezaei. World Applied Sciences Journal 6 (1): (2009) 83-87.
- [28] R. Balasundaraprabhu, E.V. Monakhov, N. Muthukumarasamy, O. Nilsen, B.G. Svensson. Materials Chemistry and Physics 114 (2009) 425–429.
- [29] L. Zhi-hua, K. Yu-peng, R. Dong-yan, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 18 (2008) 366-371.

Chapitre III

Caractérisation optique et électrique des films ITO

La réalisation des films ITO de bonne conductivité électrique sans altérer la transparence optique avec des conditions bien contrôlées constitue un axe de recherche important dans tous les laboratoires.

Ce chapitre est consacré à l'étude des caractéristiques optiques et électriques des films ITO pulvérisés à une puissance RF de 200W et 250W, pour différentes épaisseurs avant et après recuit à $T=400^{\circ}\text{C}$. Nous présentons tout d'abord l'évolution des paramètres optiques tels que la transmission, le gap d'énergie et le coefficient d'extinction en fonction de l'épaisseur avant et après recuit, ensuite nous étudions le comportement de la résistance carrée et de la résistivité électrique de ces échantillons.

III.1 Caractérisation optique

Les méthodes spectrophotométriques qui sont des techniques directes et non destructives sont les plus utilisées pour la mesure des paramètres optiques.

À partir des spectres de transmission optique (ou d'absorption) des couches minces ITO obtenus par spectrophotomètre UV-Visible double faisceau de type Perkin-Elmer (Lambda), nous déduisons les différents paramètres optiques.

Les spectres de transmission obtenus sont caractérisés par deux domaines:

- ↳ Un domaine de forte absorption ($\sim 300 - 400\text{nm}$) qui correspond au domaine des ultra-violet où le spectre présente une partie linéaire, utilisé pour la détermination du gap d'énergie.
- ↳ Un domaine de forte transmission (400- 900nm), domaine du visible, où le spectre peut présenter des oscillations (suivant l'épaisseur des films) due aux interférences. Ce domaine est utilisé pour déterminer d'autres paramètres optiques tels que l'indice de diffraction, le coefficient d'extinction...

Dans cette section, on s'est intéressé essentiellement à l'étude de l'évolution de la transmission optique, du gap d'énergie et du coefficient d'extinction en fonction de l'épaisseur pour les deux séries d'échantillons élaborées à des puissances RF de 200W et 250W.

III.1.1 Méthode des enveloppes

La méthode des enveloppes est un outil optique qui permet de déterminer les paramètres optiques des couches minces. Elle repose sur les oscillations dans le spectre de transmission.

Dans le cas d'une incidence normale et pour une couche mince homogène, d'épaisseur t et d'indice de réfraction n , déposée sur un substrat de verre à faces parallèles, la transmission optique est donnée par l'expression [1]:

$$T = \frac{16n_0n_1n^2\alpha}{C_1^2 + C_2^2\alpha^2 + 2C_1C_2\alpha \cos(4\pi nt/\lambda)} \quad \text{III-1}$$

tel que :

$$C_1 = (n + n_0)(n_1 + n)$$

$$C_2 = (n - n_0)(n_1 - n)$$

$$\alpha = \exp(-4\pi nt/\lambda)$$

où:

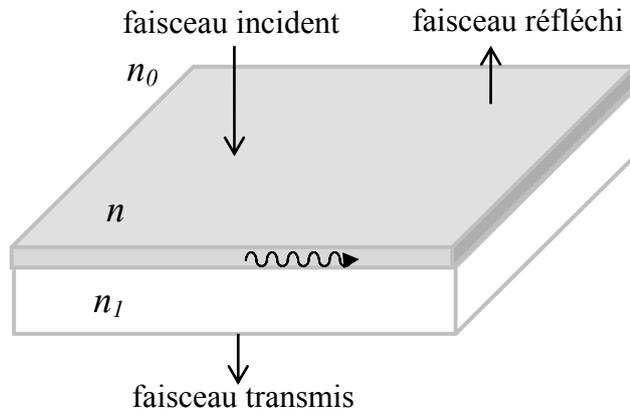


Figure III.1: Transmission et réflexion du film

n, n_0, n_1 : sont l'indice de réfraction du film, de l'air et du substrat, respectivement.

K est un coefficient d'extinction de la couche mince, où : $K = 4\pi n/\lambda$

Pour un substrat totalement transparent et pour un film non absorbant, la dispersion de n et K , généralement, n'est pas large donc les valeurs extrêmes de transmission sont données par la formule:

$$\begin{cases} T_{\max} = 16n_0n_1n^2\alpha / (C_1 + C_2\alpha)^2 \\ T_{\min} = 16n_0n_1n^2\alpha / (C_1 - C_2\alpha)^2 \end{cases} \quad \text{III-2}$$

La continuité de deux extrémités détermine deux enveloppes, une supérieure et l'autre inférieure, caractéristiques au spectre de transmission.

L'expression de l'indice de réfraction et l'épaisseur de film est [2]:

$$n = [N + (N^2 - n_0^2 n_1^2)^{1/2}]^{1/2} \quad \text{III-3}$$

Avec

$$N = \frac{(n_0^2 + n_1^2)}{2} + 2n_0 n_1 \frac{(T_{\max} - T_{\min})}{T_{\max} T_{\min}} \quad \text{III-4}$$

$$t = \frac{M \lambda_1 \lambda_2}{2 |n(\lambda_1) \lambda_2 - n(\lambda_2) \lambda_1|} \quad \text{III-5}$$

où : **M** est le nombre d'oscillation entre deux extrémités

$n(\lambda_1)$ et $n(\lambda_2)$ sont l'indice de réfraction correspondant à la longueur d'onde λ_1 et λ_2 respectivement.

Dans le cas du film très mince où il ya seulement un maximum et une valeur minimum, M peut prendre la valeur $\frac{1}{2}$ [2] et l'équation (III-6) devient:

$$t = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{4 (n(\lambda_1) \lambda_2 - n(\lambda_2) \lambda_1)} \quad \text{III-6}$$

L'absorbance du film mince peut être calculé par l'expression [3]:

$$A = C_1 / C_2 \left[1 - \left(T_{\max} / T_{\min} \right)^{1/2} / \left(1 + \sqrt{T_{\max} / T_{\min}} \right) \right] \quad \text{III-7}$$

Dans la région fondamentale d'absorption, la transmission est donnée par [2]:

$$T \propto \exp (-4\pi K t / \lambda)$$

tel que $\frac{4\pi K}{\lambda} = \alpha$, donc la relation de transmission au rayonnement devient:

$$T \propto \exp (-\alpha t)$$

À partir de la dernière équation, le coefficient d'absorption qui est donné par l'expression:

$$\alpha \propto \ln (T^{-1}) \quad \text{III-8}$$

Le coefficient d'absorption est déterminé par la relation [4]:

$$\alpha(\lambda) = 2.303 / t \ln(T^{-1}) \quad \text{III-9}$$

Le coefficient d'absorption est peu sensible à la valeur exacte de l'indice de réfraction du film. À partir des valeurs de $\alpha(\lambda)$, la valeur de gap d'énergie déduit par l'expression:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/n} \quad \text{III-10}$$

où:

α , E_g sont le coefficient d'absorption correspondant à fréquence ν et l'énergie de gap interdite respectivement. A est une constante dépendant du matériau [5].

La constante n dépend de la nature des transitions électronique, dans le cas de l'ITO, où le gap interdite est direct (semiconducteur de gap direct), n est égale **2** donc:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{III-11}$$

La détermination de la largeur de gap d'énergie se fait par interpolation de la partie linéaire de la courbe de α^2 en fonction de l'énergie de photon incident $h\nu$.

III.1.2 Transmission optique

Les spectres de transmission (**fig III.2**) montrent que tous les films sont d'une bonne transparence dans le visible (~75 à 90%), la transmission optique semble être indépendante de l'épaisseur des films et seules des interférences caractérisées par les oscillations de transmission sont en fonction de l'épaisseur et peuvent augmenter et diminuer localement. Les spectres de transmission montrent que les films pulvérisés à une puissance de 250W présentent une transparence plus élevée (~90%) que ceux réalisés à une puissance de 200W (~80%).

Un tel résultat est déjà observé par: El Amrani [6] qui a réalisé des films ITO, à partir d'une cible constituée à (95% In₂O₃; 5% SnO₂) par pulvérisation par faisceau d'ions IBS¹ sur les lames de verre. Même résultat remarqué pour des films ITO formés à partir d'un cible qui contient 10% SnO₂; 90% In₂O₃ par IBS [7].

Pokaipisit et al [8] ont étudié l'influence de l'épaisseur qui varie entre 200 et 700nm, sur les propriétés des films ITO déposés sur le verre par l'évaporation à faisceau d'électron. Ils observent une diminution de la transmission en fonction de l'épaisseur. Benoy et al [9] trouvent que la transmission des couches minces ITO, réalisées par évaporation réactive, est indépendante de l'épaisseur dans le domaine du visible, cependant elle diminue avec l'augmentation de l'épaisseur dans la région de proche infrarouge (NIR). Même résultat est obtenu par Yu et al [10] pour des longueurs d'ondes supérieures à 550nm pour des films ITO

¹ IBS: *Ion Beam Sputtering*.

déposé sur des substrats COC (*Cyclic Olefin Copolymer*). Wang et al [11] ont réalisé des films ITO, à partir d'une cible contenant 3% SnO₂, sur substrat de PET par pulvérisation cathodique RF magnétron sous atmosphère d'oxygène. Ils signalent une diminution de la transmission optique quand l'épaisseur augmente de 56nm à 224nm. Une diminution de transmission avec l'épaisseur est aussi observée pour des films réalisés par pulvérisation DC magnétron [12] et par évaporation à faisceau électron [13].

A titre de comparaison avec d'autre oxyde, Kim et al [14] ont étudié l'influence de la densité de puissance RF sur la caractérisation optique des couches minces ZnO dopé à gallium GZO². Ils observent que la transmission ne semble pas dépendante de la puissance RF. Par contre Kuo et al [15] trouvent que la transmission des films ZnO dopé à l'aluminium AZO³ déposés à température ambiante sur le verre par pulvérisation cathodique RF magnétron diminue graduellement avec l'augmentation de la puissance de 75 à 150W.

Il apparaît que la variation de transmission optique après recuit est relativement importante pour les échantillons réalisés à une puissance de 200W comparé aux échantillons pulvérisés à une puissance de 250W, **fig III.4**

Ce résultat est en bon accord avec ceux rapporté par Sathiaraj [16] pour les films ITO déposés sur le verre par pulvérisation RF magnétron. Lin et al [17] montrent que la transmission est pratiquement constante après recuit sous atmosphère d'hydrogène quelque soit la température, qui varie entre 100 et 500°C, par contre Zhi-hua et al [18] trouvent une amélioration de transmission, des couches minces réalisé par la méthode sol-gel, avec l'augmentation de la température du recuit. La transmission des films ITO, réalisés par pulvérisation cathodique DC magnétron et recuit à l'air à une température 100-300°C, augmente avec la température du recuit [19]. Même remarque est observé par Kalhor et al [20] pour des films ITO réalisé par l'évaporation thermique et recuits à température comprise entre 300 et 540°C. Hu et al [21] ont étudié l'effet du recuit sur les propriétés des films ITO réalisés par pulvérisation cathodique RF magnétron sur le verre. Ils remarquent une amélioration de la transmission après recuit dans le domaine du visible. Par contre Kerkache et al [22] constatent que la diminution de la transmission est bien remarquable pour les films ITO élaborés par pulvérisation DC comparé par les films réalisés par pulvérisation RF.

² GZO: *Gallium-doped zinc oxide*.

³ AZO: *Al-doped zinc oxide*.

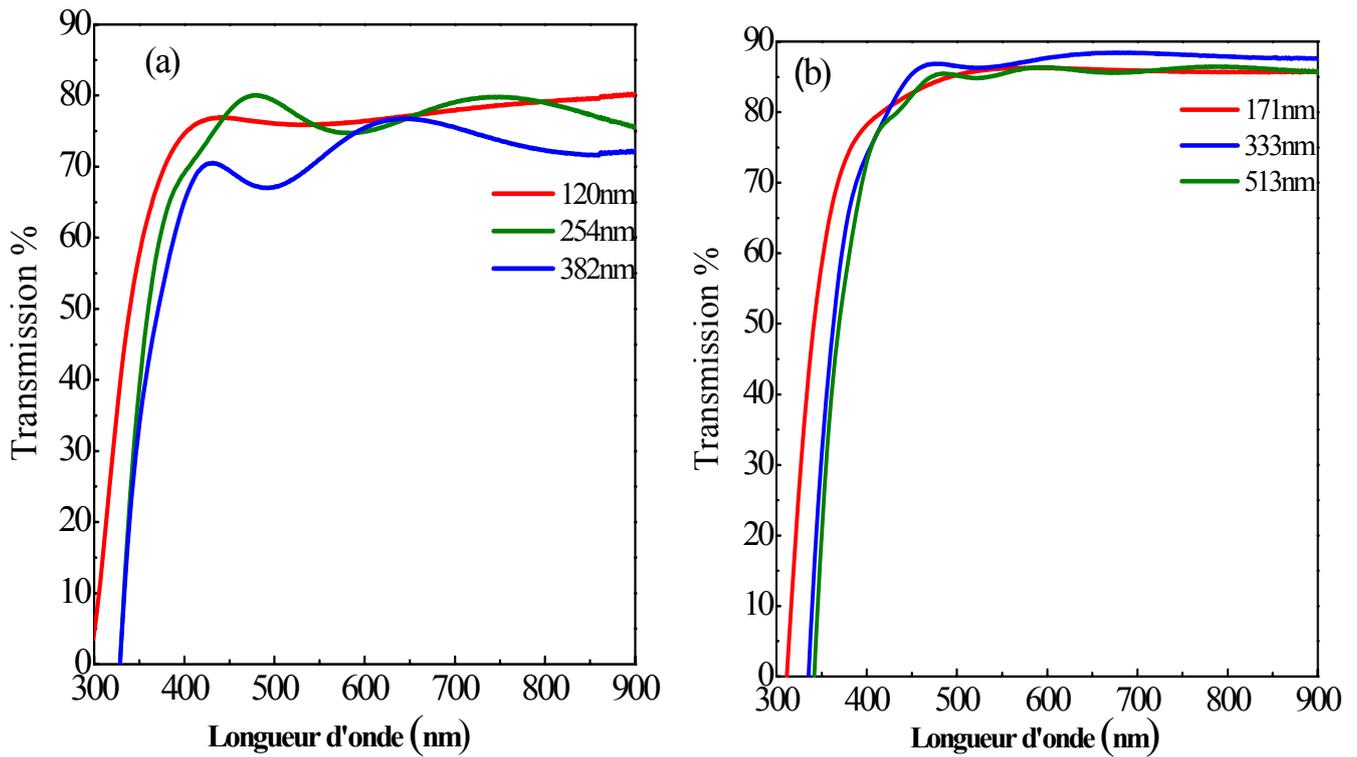


Figure III.2: Transmission optique des films ITO déposés sur lame de verre par pulvérisation cathodique RF avec différentes puissances: (a) 200W, (b) 250W.

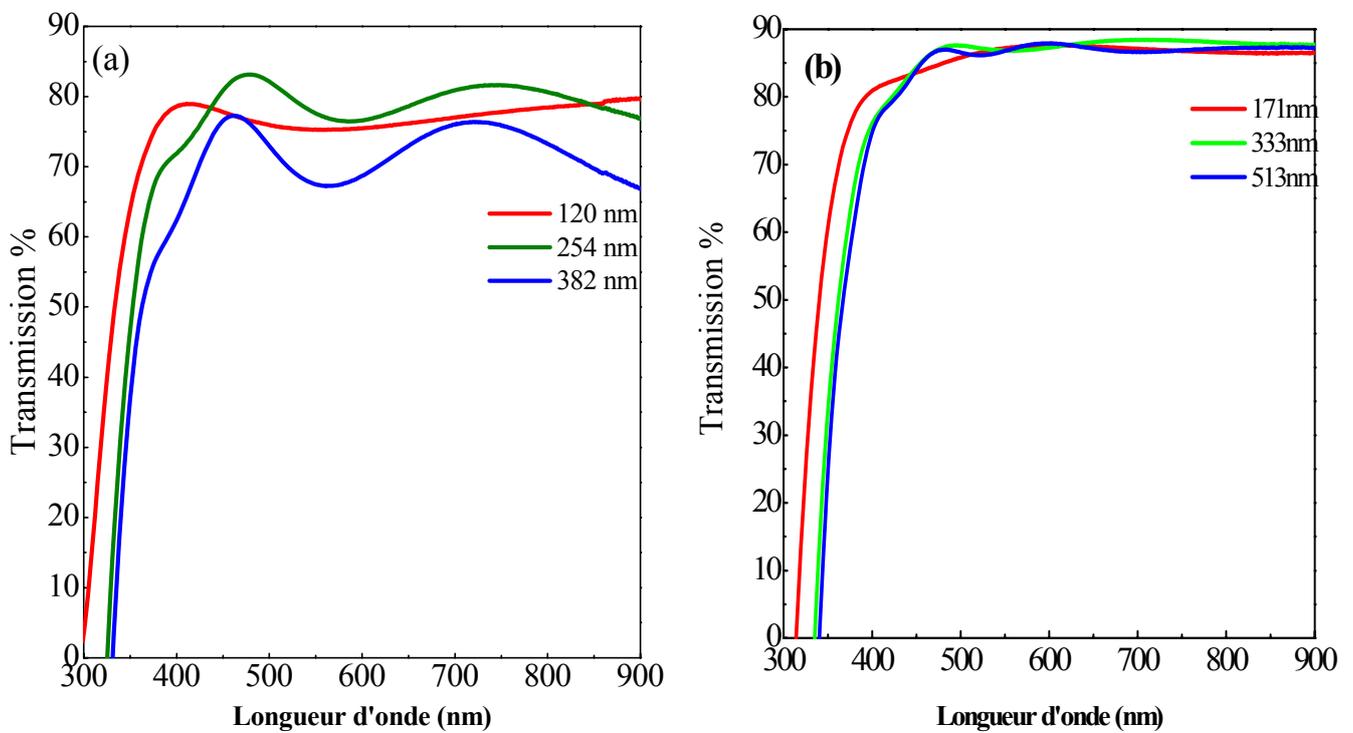


Figure III.3: Transmission optique des films ITO réalisés à une puissance de: (a) 200W, (b) 250W après recuit à $T=400^{\circ}\text{C}$ pour différentes épaisseurs.

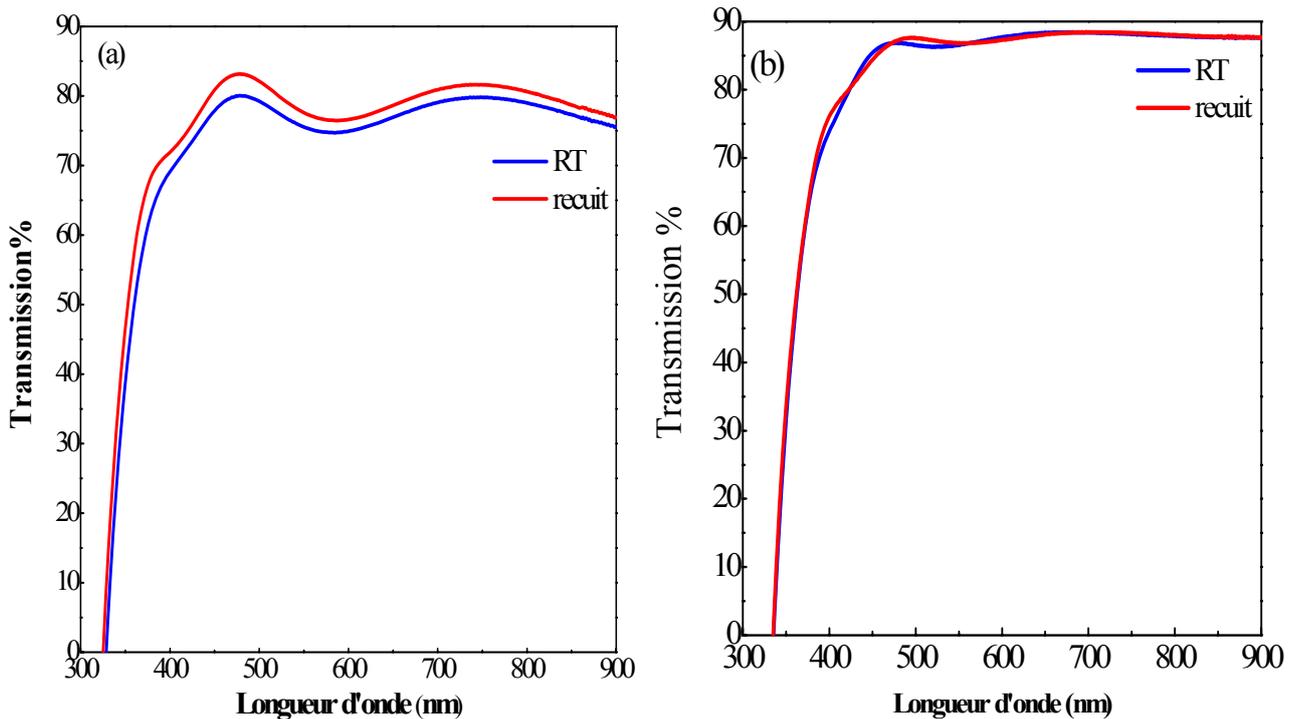


Figure III.4: Transmission optique avant et après recuit pour: (a) un échantillon d'épaisseur 254nm réalisé à une puissance de 200W; (b) un échantillon d'épaisseur 333nm réalisé à une puissance de 250W.

III.1.3 Gap d'énergie

Le coefficient d'absorption α peut être déduit directement à partir des spectres de transmission optique par l'expression III-8, et à partir de ces valeurs on peut déterminer la largeur du gap d'énergie par interpolation linéaire sur l'axe des abscisses de la présentation graphique α^2 comme une fonction de l'énergie du photon incident $h\nu$.

Nous trouvons que le coefficient d'absorption diminue en fonction de l'épaisseur pour les deux puissances RF (**fig III.5**). La **fig III.6** présente la variation du carré du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon incident après recuit. Nous remarquons que l'allure des courbes reste pratiquement identique avant et après recuit.

Pour illustrer l'effet du recuit sur le gap d'énergie de nos échantillons, nous présentons la variation du carré de coefficient d'absorption en fonction d'énergie du photon incident pour deux échantillons élaborés à une puissance de 200W (254nm) et de 250W (333nm), **fig III.7**. Il apparaît clairement que le changement du carré de coefficient d'absorption est relativement important pour la puissance 200W compare à celui de 250W.

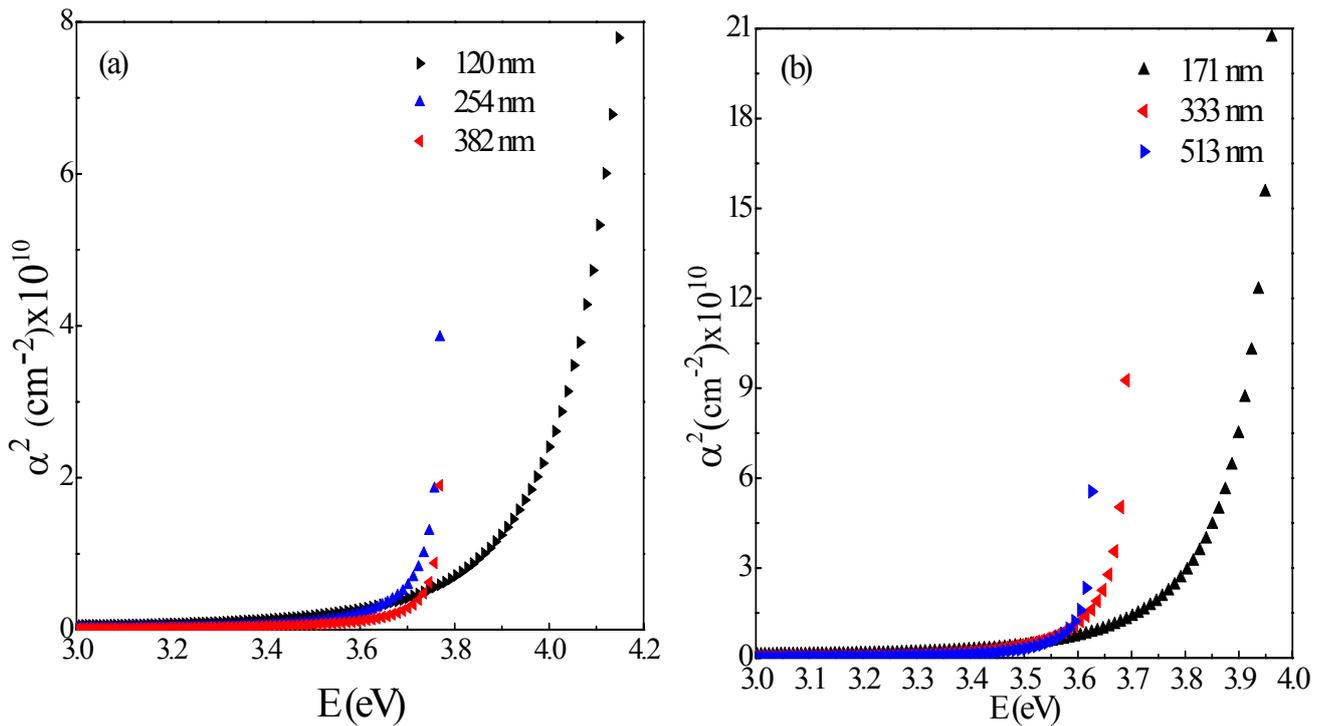


Figure III.5: Variation du carré du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon incident pour des films ITO pulvérisés à : (a) 200W, (b) 250W pour différentes épaisseurs.

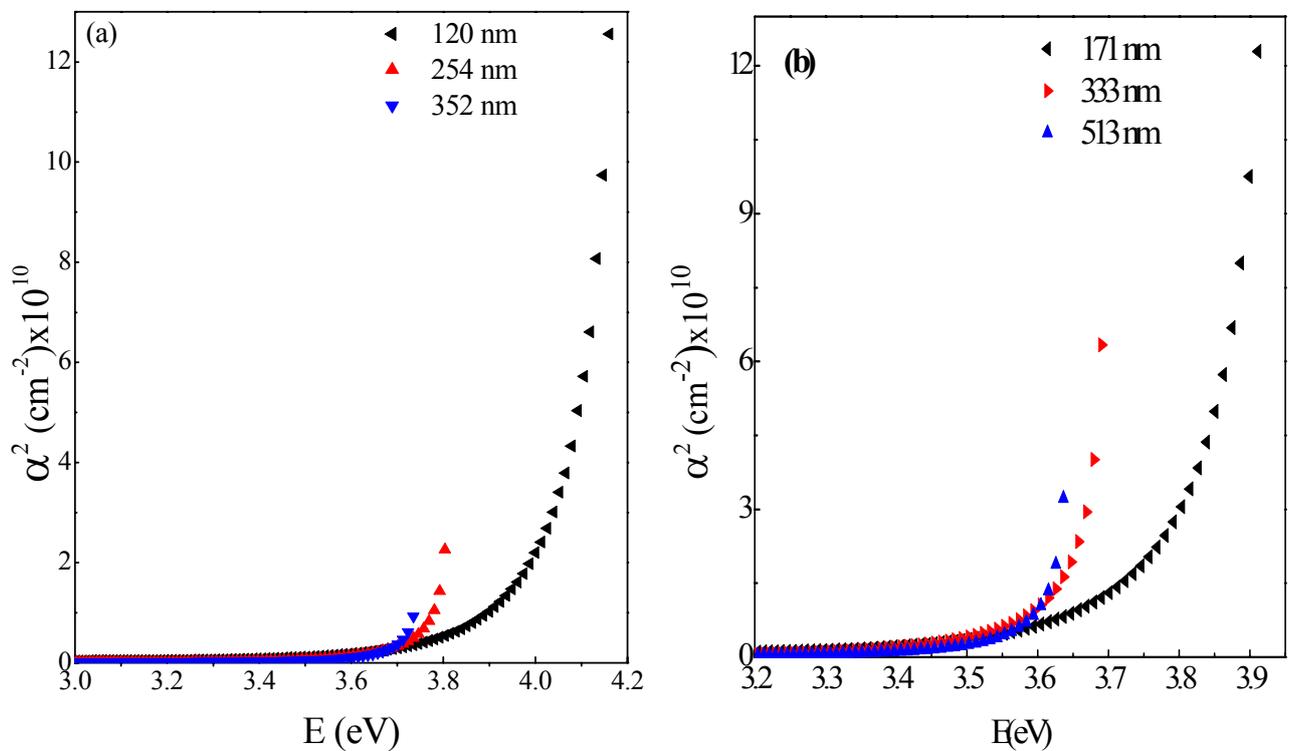


Figure III.6: Variation du carré du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon incident pour des échantillons pulvérisés à : (a) 200W, (b) 250W et recuites à l'air à une température de 400°C pour différentes épaisseurs.

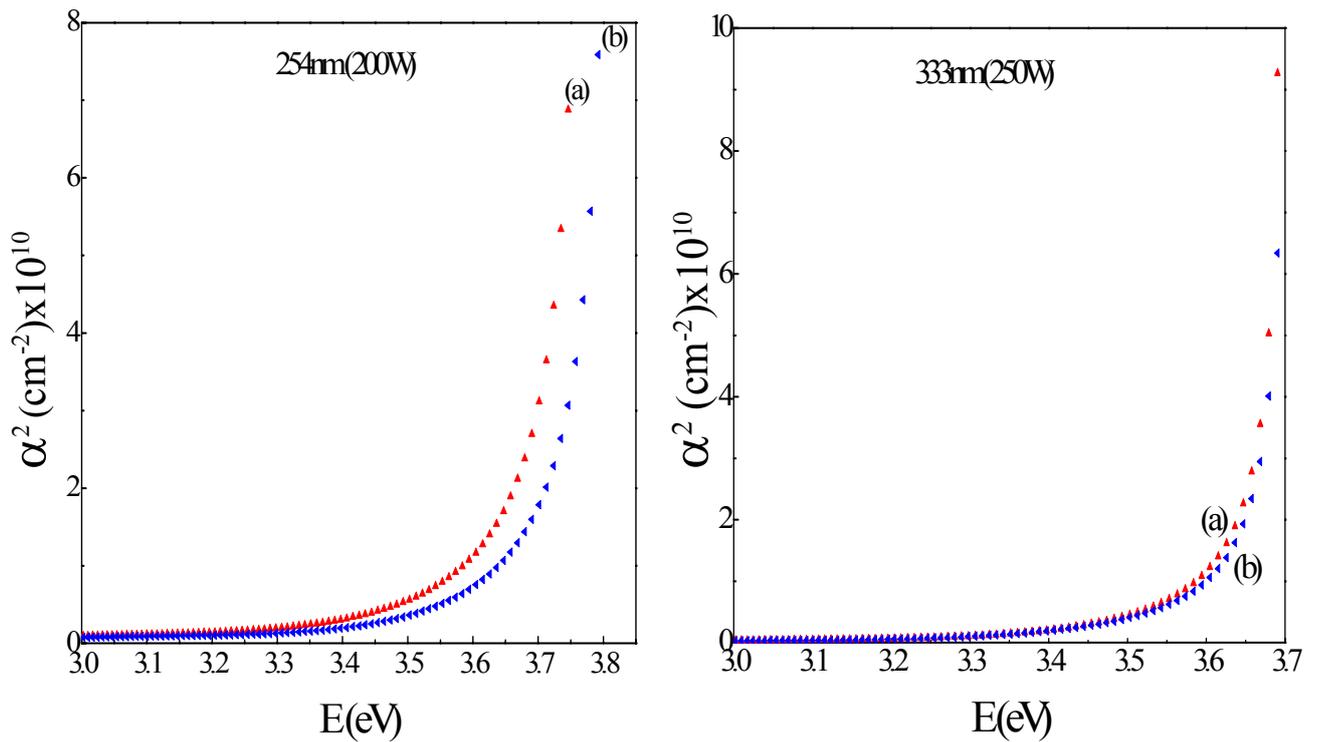


Figure III.7: Variation du carré du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon incident: (a) avant recuit, (b) après recuit.

Les valeurs du gap d'énergie des films ITO déduites sont données dans la **table III.1**. On remarque une diminution de la largeur de gap d'énergie en fonction de l'épaisseur pour les deux séries d'échantillons. Cette dépendance est aussi mentionnée par Al Amrani et al [7], Mohamed et al [13] et Kerkache et al [4].

Malathy et al [23] ont étudié l'influence de la puissance RF, qui varie entre 50 et 350W, sur les films ITO déposés sur des substrats de quartz. Ils trouvent que le gap d'énergie augmente quand la puissance RF augmente jusqu'à 250W puis diminue. Klamchuen et al [24] ont réalisés des films ITO sur substrat de PET, à température ambiante, par pulvérisation cathodique RF magnétron mode gaz-timing. Ils trouvent une augmentation de gap d'énergie avec la puissance.

L'effet du recuit sur le comportement du gap d'énergie est présenté dans la **fig III.8**. Nous remarquons une diminution du gap d'énergie en fonction de l'épaisseur avant et après recuit pour les deux séries d'échantillons. Le gap d'énergie des films élaborés à une puissance de 250W est supérieur à celui des échantillons réalisés à $P=200\text{W}$.

Kerkache et al [4] remarquent une augmentation de gap d'énergie quand la température du recuit, à l'air libre, augmente de 200 à 500°C pour des films ITO réalisés par pulvérisation cathodique RF. Antony et al [5] observe une augmentation de gap d'énergie avec la température du recuit pour des couches minces ITO réalisées à température ambiante sur le

verre par pulvérisation cathodique RF magnétron et recuit sous vide pendant 1h à température comprise entre 100 et 300°C. Sathiaraj [16] montre que les films ITO réalisés par pulvérisation cathodique RF magnétron recuit à l'air à une température supérieure de 100°C présentent une augmentation d'Eg avec la température et les films réalisés à une puissance de 200W ayant un gap d'énergie plus élevée. Même comportement de gap d'énergie en fonction de la température du recuit est observé par Kerkache et al [4], Balasundaraprabhu et al [19] et Kalhor et al [20].

| Puissance (W) | Épaisseur (nm) | Eg (eV) | |
|---------------|----------------|---------|---------|
| | | RT | T=400°C |
| 200 | 120 | 3,69 | 3,79 |
| | 254 | 3,59 | 3,65 |
| | 382 | 3,57 | 3,60 |
| 250 | 171 | 3,83 | 3,88 |
| | 333 | 3,62 | 3,66 |
| | 513 | 3,54 | 3,56 |

Table III.1: Gaps d'énergie des films réalisés à des puissances de 200W et 250W pour différentes épaisseurs.

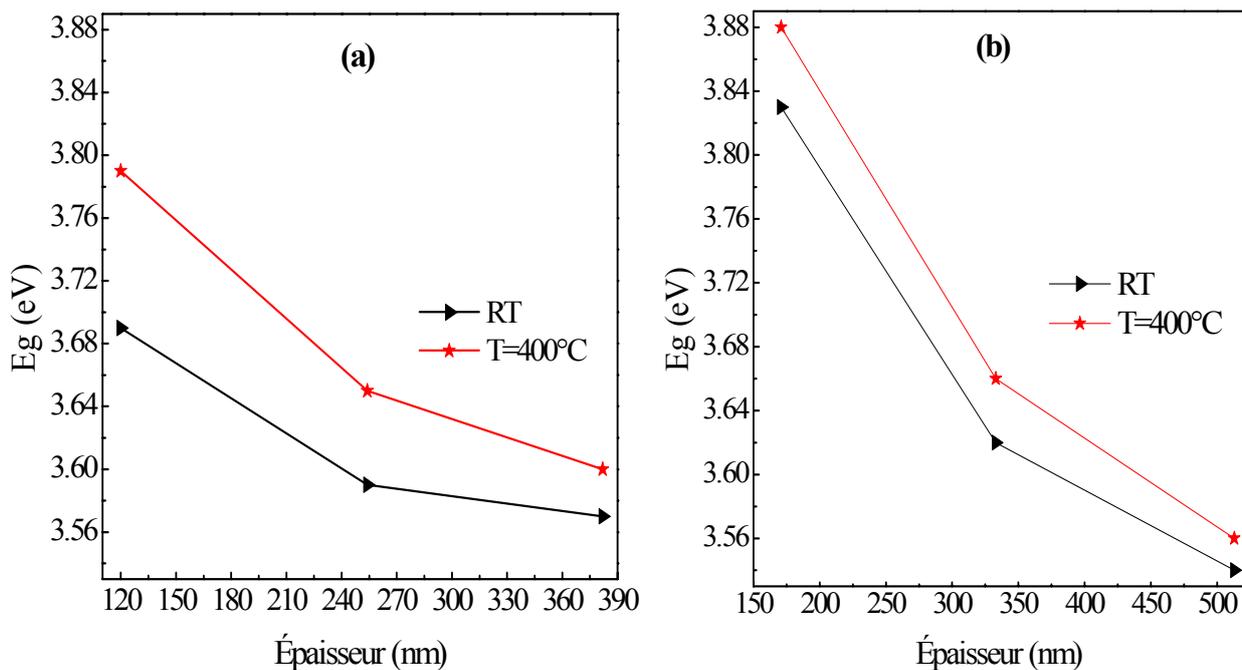


Figure III.8: Évolution du gap d'énergie des films élaborés à une puissance de: (a) 200W, (b) 250W en fonction de l'épaisseur avant et après recuit

III.1.4 Coefficient d'extinction

Le coefficient d'extinction peut être déterminé par l'expression [25,13]

$$K = \alpha \lambda / 4\pi$$

α , λ sont le coefficient d'absorption et la longueur d'onde respectivement.

La **figure III.9** indique l'évolution du coefficient d'extinction (K) en fonction de la longueur d'onde et de l'épaisseur. On constate une diminution de coefficient d'extinction avec l'augmentation de l'épaisseur. Il apparait clairement une forte variation de coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde dans la gamme ultraviolet, inférieure à 400nm, cependant il varie légèrement dans la gamme du visible. Les films d'épaisseur supérieur de 254nm ne présente pas une variation important en fonction de l'épaisseur.

Ce résultat est en parfait accord avec Malathy et al [23]. Mohamed et al [13] déposent des films ITO, d'épaisseur variée entre 20 et 100nm, sur un polymère par évaporation à faisceau électron. Ils trouvent que le coefficient d'extinction diminue quand l'épaisseur augmente jusqu'à 75nm puis augmente progressivement avec l'épaisseur. L'évolution de K après recuit a la même allure qu'avant recuit L'effet du recuit sur le coefficient d'extinction est illustré sur la **fig III.11**, on remarque que les traitements thermiques, ne présentent pas une grande influence sur le coefficient d'extinction. Ce résultat est bien remarquable pour les films réalisé à 250W.

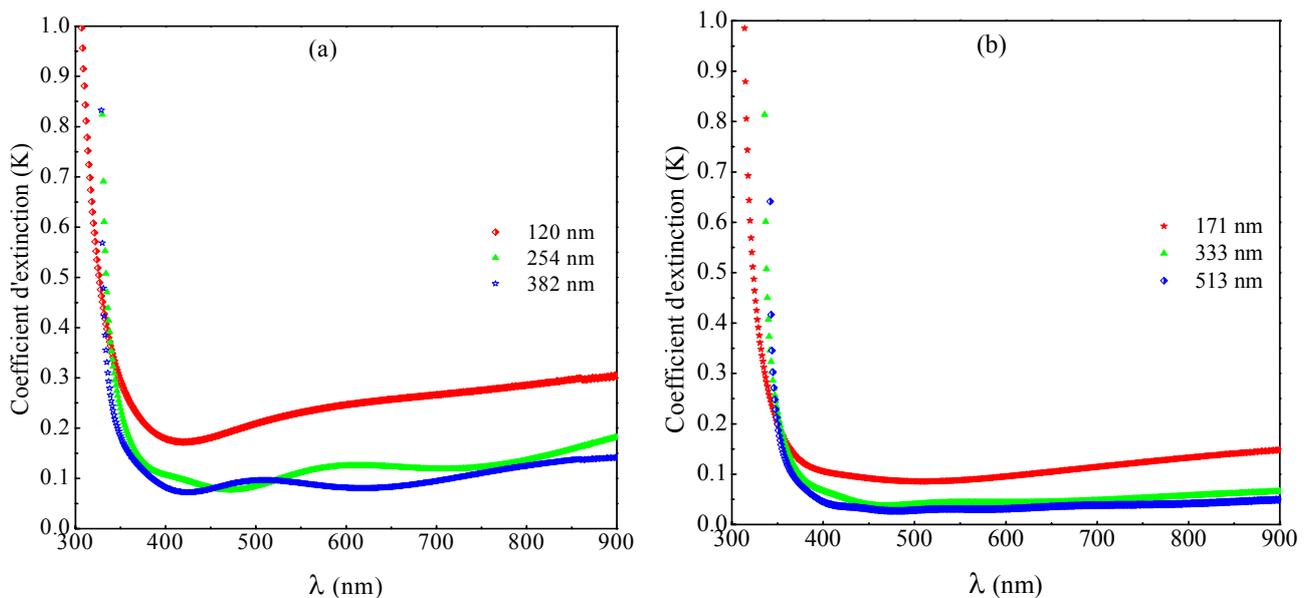


Figure III.9: Évolution du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs des films ITO pulvérisés à différentes puissance: (a) 200W ; (b) 250W.

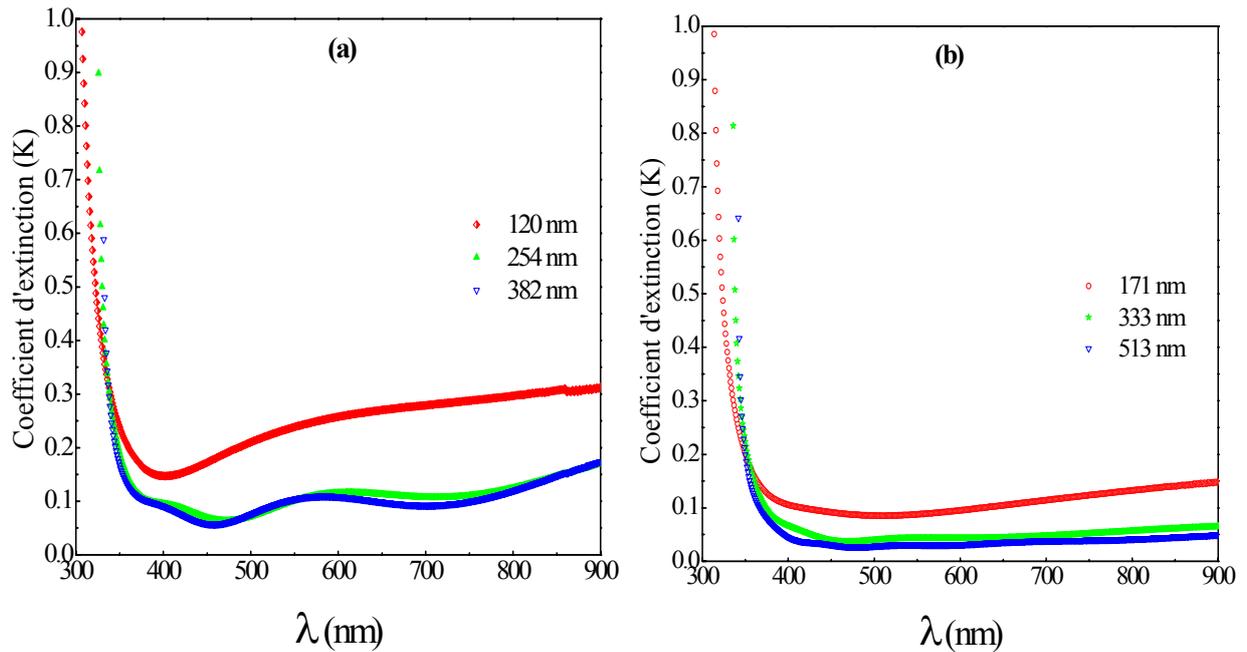


Figure III.10: Évolution du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde pour différentes épaisseur des films ITO pulvérisés à différentes puissance : (a) 200W ; (b) 250W après recuit à $T=400^{\circ}\text{C}$.

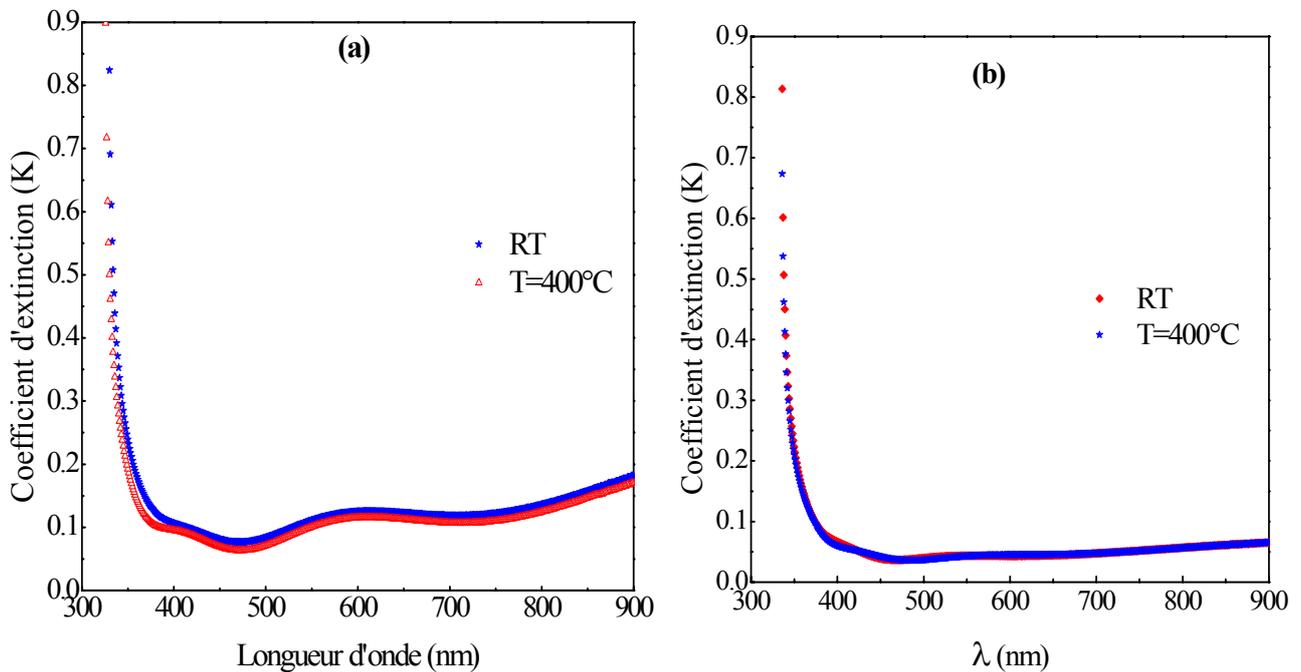


Figure III.11: Évolution du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde pour des films ITO pulvérisés à : (a) 200W (254nm); (b) 250W (333nm).

Rappelons que l'indice de diffraction de nos films est varié entre 1,7 et 1,9.

L'étude des propriétés optiques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF montrent que tous les films ont une transparence élevée (~80%-90%) qui s'améliore lorsque la puissance RF augmente. La transmission est relativement indépendante de l'épaisseur et ne présente pas une amélioration importante après recuit. Les films élaborés à P=250W ont une transmission plus élevée. La valeur du gap d'énergie diminue en fonction de l'épaisseur et elle augmente après recuit. Les films pulvérisés à 200W présentent des valeurs plus faibles du gap d'énergie.

III.2 Caractérisation électrique des films ITO

Les travaux de recherches s'intéressent à l'amélioration de la conductivité électrique de l'ITO sans altérer sa transparence. Les travaux antérieurs montrent que les propriétés électriques des films ITO dépendent étroitement de la méthode et des conditions de préparation et les traitements thermiques et sont très influencées par sa structure cristallographique, en particulier par les lacunes d'oxygène, la présence des impuretés et les défauts cristallographiques. Généralement, le recuit est utilisé pour obtenir des films ITO de faible résistivité [26]. Rappelons que les propriétés électriques des films ITO dépendent fortement de sa structure cristalline (la taille et la forme des grains, les défauts cristallins) et la pureté (nature et la concentration des impuretés) [27] ainsi que des méthodes et des conditions de préparation et de certains paramètres parmi lesquels on peut citer l'épaisseur.

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence de l'épaisseur sur la résistance carrée et la résistivité électrique de nos échantillons de même l'effet du recuit à l'air libre à une température de 400°C.

III.2.1 Résistance carrée

Les résultats de mesure de la résistance carrée pour les deux séries sont présentés sur la **table III.3**. On note que les valeurs les plus faibles sont 130Ω et 360Ω obtenues pour les échantillons dont les épaisseurs sont 191nm et 513nm élaborés à des puissances de 200W et 250W respectivement.

A titre de comparaison, Pokaipisit et al [8] ont étudié l'influence de l'épaisseur, dans la gamme 200-700 nm, sur les propriétés des films ITO déposés sur le verre par évaporation à faisceau d'électron. Ils signalent que la résistance carrée diminue rapidement avec l'augmentation de l'épaisseur, par contre Yu et al [10] observe que R_{\square} diminue faiblement avec l'épaisseur. Benoy et al [9] trouvent que la résistance carrée, des films ITO déposés sur

le verre par l'évaporation réactive "ARE"⁴ diminue rapidement quand l'épaisseur augmente de 80 à 150 nm, puis leur décroissance devient lente si l'épaisseur augmente. Même comportement est observé par Kim et al [28] où les films ITO dont l'épaisseur varié entre 40 et 280nm, déposés sur substrat de PMMA⁵ par pulvérisation cathodique RF magnétron. Ils remarquent une diminution rapide de R_{\square} quand l'épaisseur augmente de 40 jusqu'à 100nm et puis diminue légèrement. La diminution de la résistance carrée en fonction de l'épaisseur est aussi observée par Lei Hao et al [12] pour des couches minces ITO déposées sur substrat de PET par pulvérisation DC magnétron. Kim et al [29] ont déposés des films ITO sur le verre par pulvérisation RF magnétron à une puissance située dans la gamme [50W- 150W] avec un pas de 25W. Ils trouvent que la résistance carrée diminue avec l'augmentation de la puissance jusqu'à 100W et puis augmente. L'influence de la puissance RF sur la résistance carrée des films ITO est étudiée par Malathy et al [23]. Ils trouvent que la résistance carrée diminue quand puissance RF augmente ou elle atteint la valeur minimale pour P=250W et puis augmente si la puissance augmente.

Après recuit, on constate une diminution de la résistance carrée pour les deux séries. Les échantillons élaborés à P=200W présentent une R_{\square} qui se situe entre 110 et 230 Ω ; on remarque que pour la 2^{ème} série, R_{\square} diminue quand l'épaisseur augmente (**fig III.12**).

| Puissance (W) | Epaisseur (nm) | Résistance carrée (ohm) | |
|---------------|----------------|-------------------------|---------|
| | | RT | T=400°C |
| 200 | 120 | 510 | 230 |
| | 191 | 130 | 110 |
| | 254 | 560 | 170 |
| | 382 | 420 | 210 |
| 250 | 130 | 2560 | 740 |
| | 171 | 1310 | 490 |
| | 333 | 1460 | 300 |
| | 513 | 360 | 200 |

Table III.2: Variation de la résistance carrée des films ITO en fonction de l'épaisseur avant et après recuit à l'air libre à température de 400°C.

⁴ ARE: activated reactive evaporation

⁵ PMMA: poly methyl metacrylate.

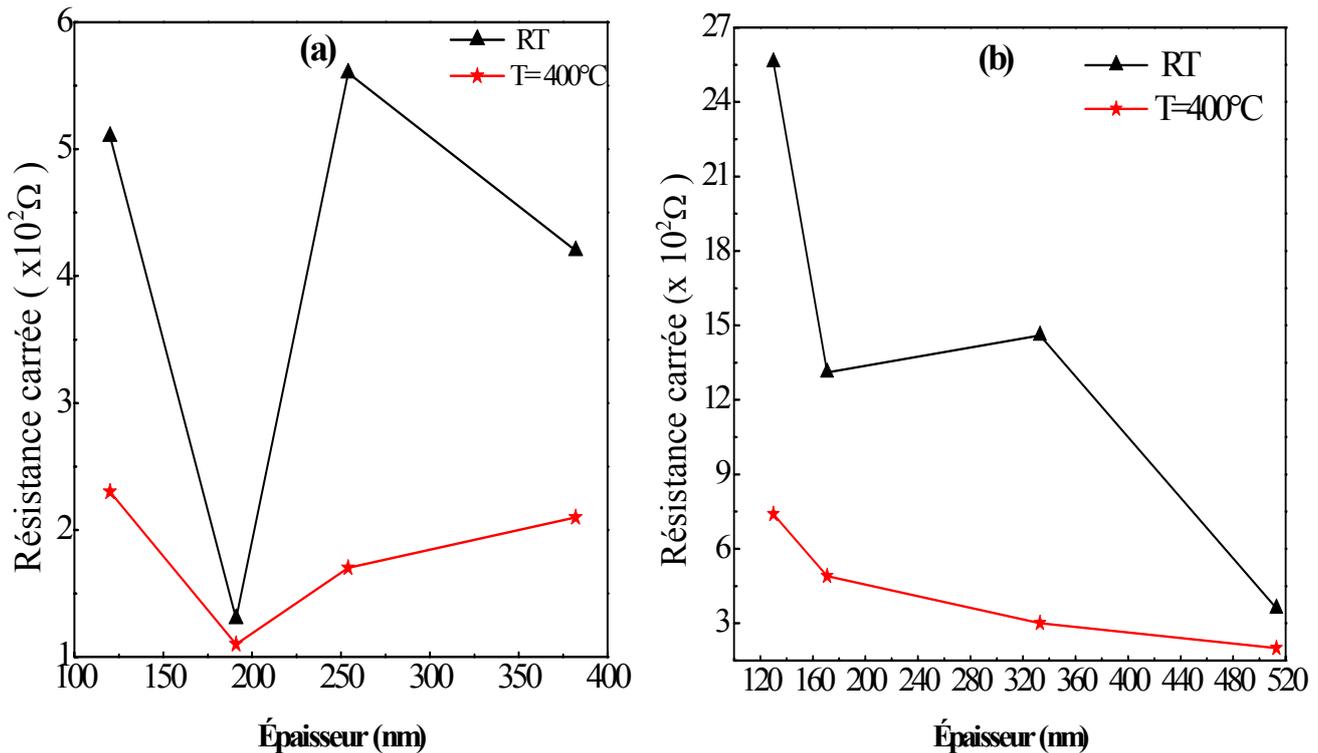


Figure III.12: Évolution de la résistance carrée en fonction de l'épaisseur pour les échantillons ITO pulvérisés à une puissance de: (a) 200W, (b) 250W avant et après recuit à $T=400^\circ\text{C}$.

III.2.2 Résistivité électrique

L'évolution de la résistivité électrique en fonction de l'épaisseur pour les échantillons élaborés à des puissances de 200W et 250W est présentée sur la **table III.4**.

Nous remarquons que les films réalisés à une puissance de 200W présentent des valeurs plus faibles de la résistivité électrique. Les valeurs les plus faibles de ρ sont $2,5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ et $18,5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ correspondant aux échantillons dont les épaisseurs sont 191nm et 513nm, pulvérisé à une puissance de 200W et 250W respectivement, il semble que la résistivité des films augmente quand la puissance RF augmente.

En comparant nos résultats avec ceux donnés par les autres auteurs, Malathy et al [23] montrent que la résistivité électrique diminue quand la puissance RF augmente jusqu'à 250W, qui atteint $4,3 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$, et puis augmente. Kim et al [29] signalent une diminution de la résistivité électrique quand la puissance augmente jusqu'à 100W et après augmente. Yu et al [10] trouvent que la résistivité électrique diminue d'une façon monotone quand la puissance RF augmente de 250W à 350W et la résistivité décroît avec l'épaisseur. La valeur minimale obtenue, pour une couche mince correspondant à une épaisseur de 250nm, est égale à $8,75 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$. Wang et al [11] observent une diminution de la résistivité quand la puissance

RF augmente de 50W à 150W et puis reste stable. Ils signalent aussi que la résistivité diminue rapidement quand l'épaisseur augmente de 20nm à 100nm puis décroît légèrement.

L'évolution de la résistivité électrique des films ITO en fonction de l'épaisseur est étudié par autres auteurs, on peut citer Pokaipisit et al [8] qui remarquent une diminution lente en fonction de l'épaisseur. La diminution de la résistivité électrique en fonction de l'épaisseur est aussi observée par Lei Hao et al [12] et Mohamed et al [13]

La comparaison du comportement de la résistivité avant et après recuit montre une diminution de ρ pour les deux séries d'échantillons (**fig III.13**). Pour P=200W, ρ se situe entre $2,1 \times 10^{-3}$ et $8 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$. Ce résultat est observé par Sathiaraj [16], Manavizadeh et al [30], Kerkache et al [22] et Antony et al [5]. Balasundaraprabhu et al [19] observent la diminution de la résistivité électrique avec l'augmentation de la température du recuit de 100 à 300°C, pour laquelle ρ atteint une faible valeur, et puis augmente pour T=400°C. Mais Lin et al [17] trouvent que la résistivité des films ITO, élaborés par pulvérisation DC, augmente quand la température du recuit, pendant 20min sous atmosphère d'hydrogène, augmente de 100 à 200°C. Même Kalthor et al [20] remarquent une augmentation de la résistivité électrique quand la température du recuit, à l'air pendant 1h, varié entre 300 et 540°C. Hu et al [21] montre que la résistivité électrique est fortement liée à la température et l'atmosphère du recuit. Quand la température du recuit augmente, la résistivité des films recuits sous vide diminue et augmente pour ceux recuits à l'air.

| Puissance (W) | Epaisseur (nm) | Résistivité électrique ($\times 10^{-3} \Omega\text{cm}$) | |
|---------------|----------------|---|---------|
| | | RT | T=400°C |
| 200 | 120 | 6,1 | 2,8 |
| | 191 | 2,5 | 2,1 |
| | 254 | 14,2 | 4,3 |
| | 382 | 16 | 8 |
| 250 | 130 | 33,3 | 9,6 |
| | 171 | 22,4 | 8,4 |
| | 333 | 48,6 | 10 |
| | 513 | 18,5 | 10,3 |

Table III.3: Variation de la résistivité électrique en fonction de l'épaisseur pour les films ITO pulvérisés à 200W et 250W avant et après recuit à T=400°C.

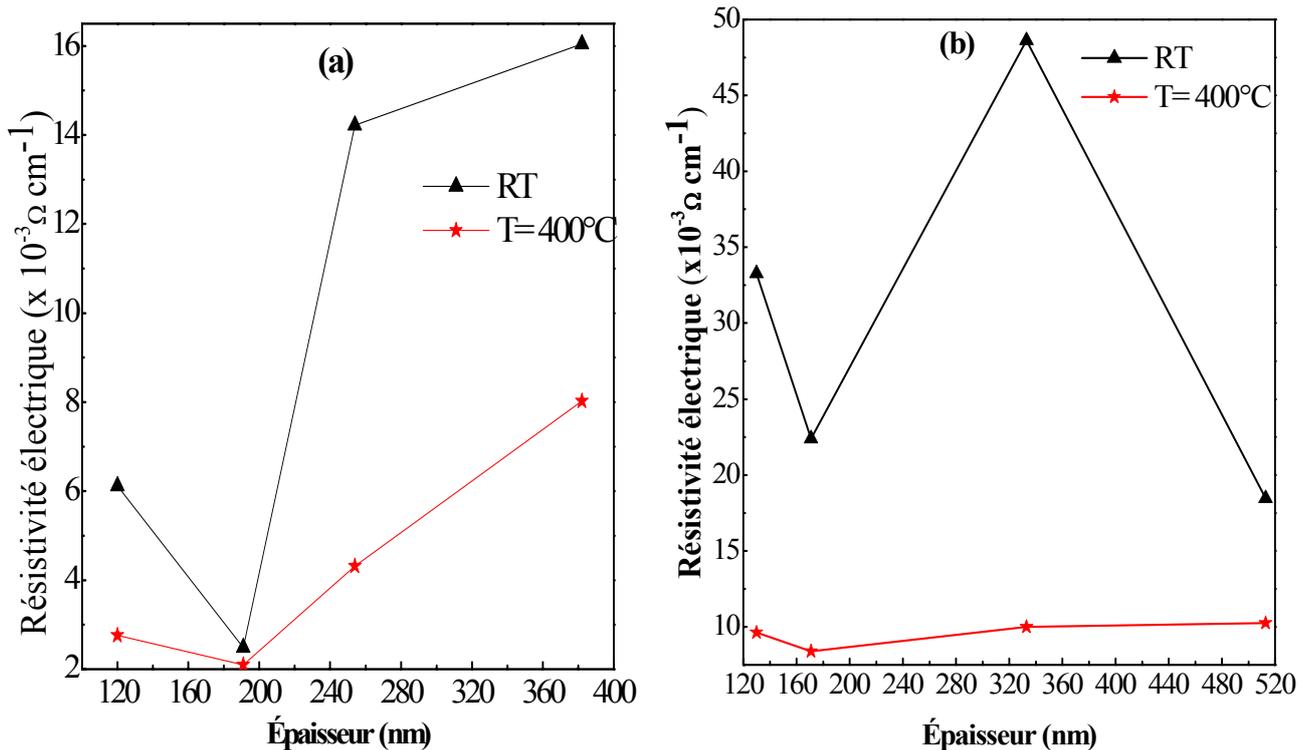


Figure III.13: Évolution de la résistivité électrique en fonction de l'épaisseur avant et après recuit à $T = 400^{\circ}\text{C}$ pour les films pulvérisés à une puissance de: (a) 200W; (b) 250W.

III.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de l'épaisseur sur les propriétés optiques et électriques des couches minces ITO pulvérisés à deux puissances RF (200W et 250W).

Tous les échantillons présentent une bonne transparence. La transmission optique des échantillons est élevée (75 à 90%). L'évolution de la transmission optique en fonction de l'épaisseur montre que l'épaisseur n'a pas un effet considérable sur la transmission.

La valeur du gap d'énergie diminue avec l'augmentation de l'épaisseur et augmente après recuit. Les échantillons pulvérisés à 250W présentent des valeurs plus élevées de E_g avant ou après recuit. Le coefficient d'extinction présente une variation légère dans le domaine du visible et diminue en fonction de l'épaisseur.

L'étude des propriétés électriques des films ITO pour différentes épaisseurs montre que la résistance carrée et la résistivité électrique ont une allure identique pour les deux séries d'échantillons. Les faibles valeurs sont obtenues pour les films pulvérisés à 200W et la plus faible valeur de la résistivité électrique est égale à $2,5 \times 10^{-3} \Omega \text{Cm}$ correspondant à l'échantillon d'épaisseur 191nm. Tous échantillons recuit à $T = 400^{\circ}\text{C}$ présentent une diminution de la résistance carrée et de la résistivité électrique en fonction de l'épaisseur.

Sur le tableau ci-dessous, nous présentons les résultats obtenues par différentes techniques à différentes conditions d'élaboration (**P** est la pression, **P_{RF}** c'est la puissance radiofréquence, **v_{dépôt}** vitesse de dépôt, **D** la taille des grains, **a** signifie le paramètre de maille, **T**, **T_{recuit}** sont la transmission et la température du recuit respectivement et **t** c'est l'épaisseur):

| Méthode | Conditions expérimentales | Résultats | | | réf |
|--|---|--|--|--|------|
| | | structurales | optiques | Electrique | |
| <i>Evaporation thermique</i> | * Substrat: verre * PPO ~10 ⁻⁴ mbar * d_{creuset-substrat}: 30cm * recuit à l'air libre pendant 1heure * T_{recuit}: 300-540°C | *polycristallin *Texture (222) | * T~ 70% *T↗ après recuit *Eg↗ si T _{recuit} ↗ | ρ↗ quand T _{recuit} ↗ | [20] |
| <i>Evaporation réactive (ARE)</i> | * Substrat: verre * creuset: molybdène *sous atmosphère d'O ₂ * P_{dépôt}: 5x10 ⁻³ mbar. | *polycristallin *Texture (222). * t: 80-350nm *D ≠ f(t) | T≠ f(t) | *R _□ ↘ si t↗ | [9] |
| <i>Evaporation par faisceau d'électron</i> | * Substrat : polymère * P _{avant dépôt} =5x10 ⁻⁶ Torr. * P_{dépôt} =9x10 ⁻⁵ Torr. * v_{dépôt} ~10nm/min. | * t: 20-100nm. *amorphe. | *T ↘ quand t ↗ *Eg ↘ quand t ↗ *n ↘ quand t ↗ *t≤75nm : K ↘ si t↗ *t>75nm : K ↗ si t↗ | ρ↘ quand t↗ | [13] |
| | * substrat: verre * P = 6x10 ⁻⁶ * v_{dépôt} : 2A°/min * flux d'O₂ : 12sccm. | * t: 200-700nm. * amorphe * t ≥400nm : polycristallin *cristallinité↗ si t↗ | ---- | R _□ ↘ quand t↗ | [12] |
| <i>pulvérisation cathodique DC</i> | * Substrat: verre * P_{Ar} = 6.10 ⁻² mbar * PPO: 2-6.10 ⁻⁴ mbar * temps: 1h | *2.10 ⁻⁴ < ppo < 6.10 ⁻⁴ :films cristallisés *D ₍₄₀₀₎ ↘ quand ppo↗ *D ₍₂₂₂₎ < D ₍₄₀₀₎ *a>a ₀ ⇒ □ ↘ quand ppo↗ | *T~90% *T↗ avec ppo *1,60<n<1,86 | ----- | [31] |
| <i>pulvérisation cathodique DC magnétron</i> | * Substrat: Si(100) * T_{dépôt}: RT * P: 10 ⁻⁶ Torr * temps: 10min * P_{Ar} = 2.5 mTorr * Recuit à l'air (30min) * T_{recuit}: 100- 400°C | * t =300nm *films amorphe. *T _{recuit} ≥ 200°C : polycristallins. *texture:<111> | * T _{recuit} ≤300°C : T(films/verre)↗ *Eg ↘ si T _{recuit} ↗ | *ρ↘ quand T _{recuit} ↗ *ρ _{min} =2.5x10 ⁻⁴ Ωcm (300°C). *T _{recuit} =400°C, ρ↗ | [20] |
| <i>pulvérisation RF magnétron</i> | * P_{RT}: 100, 200W * P_{dépôt} ~2x10 ⁻² mbar * Flux d'Ar: 16sccm * d_{substrat-cible}: 13cm | *Texture <111>. *D↗ si T _{recuit} ↗ * P= 100W : σ>>> *a↘ si T _{recuit} ↗ * a =a ₀ si T _{recuit} =150°C (100W), 100°C(200W) | *transparent *T inchange après recuit *Eg (200W) > Eg (100W) *K↘ si T _{recuit} ↗ | ρ↘ quand T _{recuit} ↗ | [19] |
| | * Substrat: COC * d_{cible-substrat}: 50mm. * Flux d'Ar: 10sccm. * Vide: 2x10 ⁻⁵ Torr *injecte gaz réactive * P_{dépôt} =2x10 ⁻³ Torr. | * t: 20-150nm * v_{dépôt} ↗ quand P _{RF} *structure cristallisé *D↗ quand P _{RF} ↗ | *T: 70- 90% *λ>550nm: T↘ quand t↗ | *t>100nm: R _□ , ρ↘ * t = 250nm: (R _□) _{min} =35Ω ρ _{min} =8,75x10 ⁻⁴ Ωcm | [10] |

| | | | | | |
|---------------------|--|---|---|--|-----------|
| | <p>*substrat: PMMA * $P_{\text{dépôt}} = 1,33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ * $T_{\text{substrat}} = 70^\circ \text{C}$ * $v_{\text{dépôt}} \sim 3,3 \text{ nm/min}$</p> | <p>* $t < 80 \text{ nm}$: amorphe * $t \geq 120 \text{ nm}$: cristallisé * $t \nearrow$: cristallinité s'améliore * MEB: structure granulaire et dense * $t = 150 \text{ nm}$, $D = 30-50 \text{ nm}$</p> | ----- | <p>$R_{\square} \searrow$ quand $t \nearrow$</p> | [28] |
| pulvérisation RF | <p>*substrat: quartz * $d_{\text{substrat-cible}} = 8 \text{ cm}$. * $T_{\text{dépôt}} = \text{RT}$. * $P = 5 \times 10^{-3} \text{ Torr}$. * $P_{\text{RF}} = 50-350 \text{ W}$ (50W). * temps: 20- 30min. * t: 450- 500nm</p> | <p>* $P_{\text{RF}} \geq$ mal cristallisé * $P_{\text{RF}} = 250 \text{ W}$, bien cristallinité * texture $< 100 >$. * 300W, moins cristallisé * $P_{\text{RF}} \leq 250 \text{ W}$: $D \nearrow$ * $P_{\text{RF}} > 250 \text{ W}$: $D \searrow$ * $P_{\text{RF}} \in [50, 250]$; $a \searrow$ * $P_{\text{RF}} > 250 \text{ W}$; $a \nearrow$</p> | <p>* $P_{\text{RF}} \leq 250 \text{ W}$: $E_g \nearrow$ * $P_{\text{RF}} > 250 \text{ W}$: $E_g \searrow$. * $K_{\text{moy}} \sim 0,05$.</p> | <p>* $R_{\square} \searrow$ si $P_{\text{RF}} \nearrow$ * $P_{\text{RF}} > 250 \text{ W}$; $R_{\square} \nearrow$. * $\rho_{\text{min}} = 4,3 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ (250W)</p> | [23] |
| | <p>*substrat: verre * $225 \text{ nm} < t < 860 \text{ nm}$ * $P_{\text{RT}} = 200, 250 \text{ W}$. * $T_{\text{recuit}} = 100-500^\circ \text{C}$</p> | <p>* polycristallins * $a > a_0$ et \searrow après recuit * $D \nearrow$ après recuit*</p> | T~90% | <p>* $\rho \searrow$ après recuit * $\rho_{\text{min}} = 16 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$</p> | [22] |
| | <p>*substrat: verre * $P = 2,8 - 4 \text{ mtorr}$. * temps: 15- 60mn * $P_{\text{RT}} = 200, 250 \text{ W}$. * $d_{\text{substrat-cible}} = 7,5 \text{ cm}$.</p> | <p>* polycristallins * texture $< 111 >$ * $D \nearrow$ quand $t \nearrow$ et P_{RF} * $P_{\text{RF}} = 200 \text{ W}$; $a \searrow$ * 250W, $a \nearrow$</p> | <p>* T~ 80- 90% * $T(200 \text{ W}) < T(250 \text{ W})$ * $E_g \searrow$ si $t \nearrow$ * $K \searrow$ si $t \nearrow$ * après recuit: $E_g \nearrow$</p> | <p>* $R_{\square(200 \text{ W})} < R_{\square(250 \text{ W})}$ * $\rho_{200 \text{ W}} < \rho_{250 \text{ W}}$ * $\rho_{\text{min}} = 2,5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$</p> | Nos films |

Table III.4: Comparaison des propriétés des films ITO en fonction des conditions de dépôt.

Les films ITO déposés sur des substrats de verre sont généralement cristallisés et leurs propriétés physiques dépendent des conditions d'élaboration. Chaque paramètre de dépôt a une influence propre sur les propriétés physico-chimiques des couches minces ITO. En effet, la compréhension du comportement des caractéristiques des couches minces reste un domaine vaste de recherche afin de développer la technologie des films minces.

Références du chapitre III

- [1] J. C. Manificier, J. Gasiot, J. P. Fillard, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 9 (1976) 1002-1004.
- [2] J. C. Manificier J. P. Fillard, J.M. Band, *Thin Solid Films*, 77 (1981) 67-80.
- [3] L. Kerkache, Thèse de doctorat d'état, UFAS (2006).
- [4] L. Kerkache, A. Layadi, E. Dogheche, D. Rémiens, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006) 184-189.
- [5] A. Antony, M. Nisha, R. Manoj, M. K. Jayaraj, *Appl. Surface Science* 225 (2004) 294–301.
- [6] A. El Amrani. Thèse de doctorat. Université de Limoges (2008).
- [7] A. El Amrani, F. Hijazi, B. Lucas, J. Bouclé, M. Aldissi. *Thin Solid Films* 518 (2010) 4582–4585.
- [8] A. Pokaipisit, M. Horprathum, P. Limsuwan, *Kasetsart J. (Nat Sci)* 41 (2007) 255-261.
- [9] M. D. Benoy, E. M. Mohammed, Suresh Babu M., Binu P. J, B. Pradeep. *Brazilian Journal of Physics*, Vol. 39, No. 4 (2009) 629-632.
- [10] H. H. Yu, S.-J. Hwang. M.-C. Tseng, C.-C. T, *Optics Communications* 259 (2006) 187–193.
- [11] Y. Y. Wang, Q. F. Wei, D. F. Shao, Y. B. Cai, L. Y. Yu, *Surface Engineering*, Vol. 25, No. 7 (2009) 531-534.
- [12] L. Hao, X. Diao, H. Xu, B. Gu, T. Wang. *Applied Surface Science* 254 (2008) 3504–3508.
- [13] S. H. Mohamed, F. M. El-Hossary, G. A. Gamal, M. M. Kahlid, *Acta Physica Polonica A* Vol. 115, No. 3 (2009) 704-708.
- [14] J. K. Kim, S. J. Yun, J. M. Lee, J. W. Lim, *Curr. Appl. Phys.* (2010) doi:10.1016/j.cap.2010.01.008 (In press).
- [15] S.-Y. Kuo, K.-C. Liu, F.-I. Lai, J.-F. Yang, W.-C. Chen, M.-Y.g Hsieh, H.-I. Lin, W.-T. Lin, *Microelectronics Reliability* 50 (2010) 730–733.
- [16] T. S. Sathiaraj, *Microelectronics Journal* 39 (2008) 1444– 1451.
- [17] Tien-Chai Lin, Shang-Chou Chang, Chin-Fu Chiu, *Materials Science and Engineering B* 129 (2006) 39–42.
- [18] L. Zhi-hua, K. Yu-peng, R. ong-yan, *Trans Nonferrous Met. Soc. China* 18 (2008) 366-371.
- [19] R. Balasundaraprabhu, E.V. Monakhov, N. Muthukumarasamy, O. Nilsen, B.G. Svensson. *Materials Chemistry and Physics* 114 (2009) 425–429.

- [20] D. Kalhor, S.A. Ketabi, A. Ebrahimzad, M. Moosa Rezaei, *World Applied Sciences Journal* 6 (1) (2009) 83-87.
- [21] Y. Hu, X. Diao, C. Wang, W. Hao, T. Wang. *Vacuum* 75 (2004) 183–188.
- [22] L. Kerkache, A. Layadi, E. Dogheche, D. Rémiens, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 39 (2007) 1-5.
- [23] V. Malathy, S. Sivaranjani, V.S. Vidhya, J. Joseph Prince, T. Balasubramanian, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 1508–1516.
- [24] A. Klamchuen, N. Pornteeraphat, J. Nukeaw, *e-J. Surf. Sci. Nanotech* 3 (2005) 272-275.
- [25] V. Senthilkumar, P. Vickramana, M. Jayachandran, C. Sanjeeviraja, *Vacuum* 84 (2010) 864–869.
- [26] Y.-H. Yun, J.-W. Choi, S.-C. Choi. *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 5, No. 4 (2004) 395-398.
- [27] M.T. Bhatti, A.M. Rana, A.F. Khan, M.I. Ansari, *Pakistan Journal of Applied Sciences* 2(5) (2002) 570-573.
- [28] D.-H. Kim, M.-R. Park, H.-J. Lee, G.-H. Lee, *Appl. Surface Science* 253 (2006) 409–411
- [29] K.-H. Kim, K. Choi, E.-S. Choi, J.-H. Hwang, J.-T. Hwang, *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 4, No. 2 (2003) 96-100.
- [30] N. Manavizadeh, F. A. Boroumand, E. Asl-Soleimani, F. Raissi, S. Bagherzadeh, A. Khodayari, M. A. Rasouli, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2324–2327.
- [31] L. Kerkache, A. Layadi, A. Mosser, *Journal of Alloys and Compounds* 485 (2009) 46–50

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de ce travail de thèse est l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces ITO déposées sur lame de verre à faces parallèles par pulvérisation cathodique radiofréquence ainsi que l'effet du recuit à l'air libre à une température de 400°C pendant 1 heure. Deux séries d'échantillons ont été élaborés à des puissances de 200W et 250W pour différentes épaisseurs.

La caractérisation par diffraction des rayons X montre que tous les échantillons sont polycristallins avec une orientation préférentielle $\langle 111 \rangle$. La structure cristalline s'améliore en fonction de l'épaisseur où on remarque une forte augmentation de l'intensité du pic principale (222) comparé aux autres pics. Les films réalisés à une puissance de 250W sont bien cristallisés.

Le paramètre de maille est supérieur à celui de la poudre pour les échantillons pulvérisés à 200W pour de faibles épaisseurs contrairement aux échantillons réalisés à 250W (où le paramètre de maille est inférieur à celui de la poudre). Pour des échantillons avec des épaisseurs assez élevées, le paramètre de maille est supérieur à celui du massif pour les deux séries. Cette différence est due à l'existence de contraintes qui s'exercent sur les films et qui sont dues au mode de croissance. La taille des grains augmente en fonction de l'épaisseur pour les deux séries, les films pulvérisés à 250W présentent des grains plus importants. Les images MEB montrent une structure granulaire, dense et colonnaire.

L'étude structurale après recuit montre que le recuit améliore la cristallinité des films et n'affecte pas la texture, on remarque l'apparition de nouveaux plans (211), (440), et l'augmentation des pics correspondant au plan (222). Après recuit, le paramètre de maille augmente en fonction de l'épaisseur et s'approche de la valeur de la poudre, ce qui montre la diminution des contraintes de compression. Une augmentation de la taille des grains en fonction de l'épaisseur est constatée pour les 2 séries.

Les spectres de transmission montrent que tous les films sont d'une bonne transparence dans le visible et que la transmission semble être indépendante de l'épaisseur des films, on note que les films pulvérisés à une puissance de 250W présentent une transparence plus élevée (~90%) que ceux élaborés à une puissance de 200W (~80%). Après recuit, la variation de la transmission optique est relativement plus importante pour les échantillons réalisés à P= 200W que ceux réalisés à P=250W.

Les valeurs du gap d'énergie des films ITO sont situées entre 3,83eV et 3,54eV, on remarque une diminution d'Eg en fonction de l'épaisseur pour les deux séries d'échantillons.

Après recuit, on a une légère augmentation d'Eg. Les films pulvérisés à 200W présentent des valeurs plus faibles du gap d'énergie.

Les échantillons ITO présentent des résistances finies, ils sont donc continus. Les valeurs les plus faibles de la résistance carrée sont 130Ω et 360Ω obtenus pour les échantillons dont les épaisseurs sont de 191nm et 513nm élaborés à des puissances de 200W et 250W respectivement. Les films ITO réalisés à une puissance de 200W présentent des faibles valeurs de la résistivité électrique. Les valeurs les plus faibles de ρ sont $2,5 \times 10^{-3}\Omega\text{cm}$ et $18,4 \times 10^{-3}\Omega\text{cm}$ correspondant aux échantillons dont les épaisseurs 191nm et 513nm pulvérisés à des puissances de 200W et 250W respectivement. Après recuit, on constate une diminution de la résistance carrée et de la résistivité électrique pour les deux séries, on a enregistré une valeur minimale de $\rho = 2,1 \times 10^{-3}\Omega\text{cm}$ correspondant à l'échantillon d'épaisseur 191nm. La décroissance de la résistivité après recuit à $T = 400^\circ\text{C}$ peut être associée à l'augmentation de la taille des grains et à l'orientation préférentielle suivant $\langle 111 \rangle$.

En conclusion, on peut dire que les films pulvérisés à $P=250\text{W}$ ont une structure mieux cristallisés et une transparence meilleure que les films pulvérisés à $P=200\text{W}$. Cependant la résistivité électrique des films élaborés à une puissance de 200W est plus faible que ceux réalisés à 250W.

Les résultats obtenus sont plutôt encourageants pour la poursuite de l'étude des propriétés physiques des films ITO. Il serait souhaitable de compléter cette étude en faisant varier la puissance pour des épaisseurs bien déterminées des films ITO déposés sur d'autres substrats tels que le silicium, le saphire...

في هذا العمل قمنا بدراسة تأثير السمك على الخصائص البنيوية، الضوئية و الكهربائية لرقائق أكسيد الأنديموم المطعم بالقصدير "ITO" الموضوعة على الزجاج بتقنية الرش المهبطي (الترديد) عالي التردد RF وكذا تأثير المعالجة الحرارية في الهواء في درجة حرارة 400°C. بواسطة انعراج الأشعة السينية، وجدنا أن كل العينات متبلورة و موجهة وفق الاتجاه <111> و البنية البلورية للرقائق تتحسن بدلالة السمك والاستطاعة. قيم ثابت الشبكة a تختلف عن قيمة ثابت الشبكة للبلورة المثالية مما يدل على تعرضها لإجهادات أثناء التشكيل. حجم البلورات يتزايد باستمرار مع السمك و العينات المشكلة باستطاعة 250W تتميز ببلورات أكبر حجماً. صور MEB تبين أن للعينات بنية حبيبية مكثفة وعمودية. بعد المعالجة الحرارية، تصبح الرقائق متبلورة بشكل أفضل و ثابت الشبكة يتزايد بدلالة السمك ويتقارب نحو القيمة المثالية مما يدل على تناقص الضغط المطبق على العينات. حجم البلورات يتزايد بعد المعالجة الحرارية و يتزايد باستمرار كلما ازداد سمك الرقائق. دراسة الخصائص الضوئية لرقائق ITO تبين أن كل العينات تظهر شفافية عالية (~80-90%). شفافية عينات ITO تبدو غير متعلقة بالسمك ولا تتأثر بالمعالجة الحرارية بينما تتعلق بالاستطاعة RF. العتبة الطاقوية تتناقص مع تزايد السمك و كذا بعد المعالجة الحرارية. العينات المشكلة باستطاعة P=200W تتميز بقيمة أدنى لعتبة الطاقة قبل وبعد المعالجة الحرارية.

المقاومة والمقاومية الكهربائية تظهر سلوكاً متماثلاً بدلالة السمك. بعد المعالجة الحرارية، وجدنا تناقص المقاومة والمقاومية الكهربائية لكل من الفنتين. القيمة الدنيا للمقاومية الكهربائية المسجلة ($\rho = 2,1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) تحصلنا عليها من أجل العينة ذات السمك 191nm المشكلة باستطاعة 200W والمعالجة حرارياً.

الكلمات المفتاحية: رقائق أكسيد الأنديموم المطعم بالقصدير، ITO، الرش المهبطي عالي التردد، انعراج الأشعة السينية، الخواص البنيوية، الخواص الضوئية والكهربائية، المقاومة الكهربائية.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié l'influence de l'épaisseur sur les propriétés structurales, optiques et électrique des couches minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain "ITO" déposé sur une lame de verre par pulvérisation cathodique RF ainsi que l'effet du recuit à l'air libre à une température de 400°C. Pour la diffraction des rayons, on l'a constaté que tous les échantillons sont polycristallins avec une orientation préférentielle <111> et la structure s'améliore en fonction de l'épaisseur et la puissance RF. Les valeurs de paramètre de maille diffèrent de celui du massif ce qui montre que les échantillons sont soumis à des contraintes pendant le dépôt. La taille des grains augmente en fonction de l'épaisseur et les films pulvérisés à une puissance de 250W présentent des grains plus grands. Les images MEB présentent une structure granulaire, dense et colonnaire. Après recuit la structure s'améliore et le paramètre de maille augmente en fonction de l'épaisseur et s'approche à la valeur du massif ce qui montre la réduction des contraintes de compression. La taille des grains augmente après recuit et augmente de façon monotone en fonction de l'épaisseur.

L'étude optique des films ITO montre que tous les échantillons présentent une transparence élevée (~80-90%). La transparence semble être indépendante de l'épaisseur et n'est pas affectée par le recuit mais s'améliore en fonction de la puissance RF. Le gap d'énergie diminue avec l'épaisseur et aussi après recuit. Les films pulvérisés à P=200W présentent des faibles valeurs de gap d'énergie avant et après recuit. La résistance carrée et la résistivité électrique présente une allure identique avant et après recuit. Après recuit, on constate une diminution de la résistance carrée et la résistivité électrique pour les deux séries, on a enregistré une valeur minimale de la résistivité électrique ($\rho = 2,1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) correspondant à l'échantillon d'épaisseur 191nm pulvérisé à 200W.

Mots clés: oxyde d'indium dopé à l'étain, ITO, Couches minces, pulvérisation cathodique RF, diffraction des rayons X, propriétés structurales, propriétés optiques et électriques, résistivité électrique.

Abstract

In this work, we have studied the effect of thickness on structural, optical and electrical properties of indium tin oxide "ITO" thin films deposited on glass substrate by RF sputtering, also the effect of annealing in the air at temperature of 400°C. From X-ray diffraction, it was found that all samples are polycrystalline with <111> texture and the crystallinity of the films improve with thickness and RF power. The values of lattice parameters are different from that of the bulk value, indicating that the samples are under a stress during the deposition. The grains size increases with increasing thickness and ITO films sputtered at 250W present a largest grains. SEM images show a dense, granular and columnar structure. After the annealing treatment, films structure improved and the lattice parameters increase as a function of thickness and become closer to the bulk value, indicating reduction a stress present in as-deposited films. The grains size monotonously increases as increasing the thickness.

Optical studies of ITO thin films show high transparency of all samples (~80-90%). The optical transmittance of samples seems to be independent of thickness and the annealing treatment but improves as function of RF power. The optical band gap decreases with increasing film thickness and also after annealing. The films sputtered at P=200W present the lowest values of band energy without and after annealing. The sheet resistance and resistivity show similar behavior before and after annealing. The resistivity and sheet resistance of ITO thin films found to decrease after annealing for two series. The lowest resistivity value ($\rho = 2,1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) was obtained for sample sputtered at 200W with thickness of 191nm and annealed at 400°C.

Keywords: Indium tin oxide, ITO, thin films, sputtering RF, X ray diffraction, structural properties, optical and electrical properties, electrical resistivity.