



**HAL**  
open science

**ÉLABORATION ET CARACTERISATION DE FILMS MINCES D'OXYDE D'INDIUM DOPE A L'ETAIN  
OBTENUS PAR VOIE SOL-GEL**  
Potentialité pour la  
réalisation d'électrodes sur silicium poreux

Kais Daoudi

► **To cite this version:**

Kais Daoudi. ÉLABORATION ET CARACTERISATION DE FILMS MINCES D'OXYDE D'INDIUM DOPE A L'ETAIN OBTENUS PAR VOIE SOL-GEL Potentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux. Matière Condensée [cond-mat]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2003. Français. NNT: . tel-00103297

**HAL Id: tel-00103297**

**<https://theses.hal.science/tel-00103297>**

Submitted on 4 Oct 2006

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THESE**

**Présentée**

**devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON 1**

pour l'obtention

**du DIPLOME DE DOCTORAT EN COTUTELLE**

(arrêté du 25 avril 2002)

présentée et soutenue publiquement le 20 mai 2003

par

**Kaïs DAOUDI**

**ÉLABORATION ET CARACTERISATION DE FILMS MINCES  
D'OXYDE D'INDIUM DOPE A L'ETAIN OBTENUS PAR VOIE SOL-GEL  
Potentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux**

**Directeurs de thèse :**

**DR. M.G. Blanchin**

**Prof. J.A. Roger**

**Prof. M. Oueslati**

**JURY: M. Jacques MUGNIER, Président**

**Mm. Marie-Geneviève BLANCHIN**

**M. Brahim BESSAIS**

**M. Jean-Claude VIAL**

**M. Meherzi OUESLATI**

**M. Jean Alain ROGER**

# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

## **Président de l'Université**

Vice-Président du Conseil Scientifique  
Vice-Président du Conseil d'Administration  
Vice-Présidente du Conseil des Etudes et de la  
Vie Universitaire  
Secrétaire Général

## **M. le Professeur D. DEBOUZIE**

M. le Professeur J.F. MORNEX  
M. le Professeur R. GARRONE  
Mme J. GALLETZOT Maître de Conférences  
  
M. J.P. BONHOTAL

## SECTEUR SANTE

### Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec	Directeur : M. le Professeur D. VITAL-DURAND
UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche	Directeur : M. le Professeur X. MARTIN
UFR de Médecine Lyon-Nord	Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE
UFR de Médecine Lyon-Sud	Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY
UFR d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur J.DOURY
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : M. le Professeur F. LOCHER
Institut Techniques de Réadaptation	Directeur : Mme le Professeur D. BOISSON
Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur <del>J.F. MORNEX</del> P. FARGE
Département de Formation à la Recherche et à l'Evaluation Pédagogiques	Directeur : M. le Professeur M. LAVILLE

## SECTEUR SCIENCES

### Composantes

UFR de Physique	Directeur : M. le Professeur J.L. VIALLE
UFR de Biologie	Directeur : M. le Professeur G. BOSQUET
UFR de Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
UFR de Génie Electrique et des Procédés	Directeur : M. le Professeur A. BRIGUET
UFR Sciences de la Terre	Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE
UFR de Mathématiques	Directeur : M. le Professeur M. CHAMARIE
UFR d'Informatique	Directeur : M. le Professeur M. EGEA
UFR de Chimie Biochimie	Directeur : M. le Professeur J.P. SCHARFF
UFR STAPS	Directeur : M. P. THIRIET Maître de Conférences
Observatoire de Lyon	Directeur : M. le Professeur R. BACON
Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon	Directeur : M. le Professeur J.P. PUAUX
Département de 1 <sup>er</sup> cycle Sciences	Directeur : M. J.C. DUPLAN Maître de Conférences
IUT A	Directeur : M. le Professeur M. ODIN
IUT B	Directeur : M. le Professeur G. MAREST
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. le Professeur D. SERANT

A mes parents et à toute ma famille





# Remerciements

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une thèse en co-tutelle entre l'Université de Tunis El-Manar et l'Université Claude Bernard Lyon 1. Il a été financé par le Ministère de l'Enseignement Supérieur de Tunisie et le Comité Mixte de Coopération Franco-Tunisienne (CMCU). Que ces organismes soient remerciés ici.

Je tiens à remercier Monsieur Meherzi OUESLATI, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis (FST), qui m'a accueilli dans son équipe de recherche depuis le stage de DEA et qui m'a initié aux premiers secrets de la recherche expérimentale. Je tiens à lui exprimer ma gratitude et ma reconnaissance et, à travers lui, j'exprime tous mes remerciements à tous les professeurs de la FST qui m'ont transmis une part de la Science durant tout mon parcours universitaire.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur Jean Alain ROGER Professeur à l'UCB Lyon 1, en acceptant de co-diriger cette thèse. Ses qualités humaines et son savoir faire dans le domaine de la Physique des Matériaux et de l'Optoélectronique, m'ont beaucoup aidé à mener ce travail dans les meilleurs délais.

Que Marie Geneviève BLANCHIN, Directeur de Recherche au CNRS, trouve ici mon profond respect et ma gratitude pour sa disponibilité et sa gentillesse durant les trois années de thèse. Sa grande expérience dans le domaine de la microscopie m'a permis de dégager les résultats clé de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur Jean-Claude VIAL, Directeur de Recherche - CNRS à l'Université Joseph Fourier de Grenoble, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de juger le manuscrit en qualité de rapporteur.

Mes vifs remerciements vont spécialement à Monsieur Brahim BESSAÏS, Maître de Conférences à l'institut National de Recherche Scientifique et Technique (INRST), pour avoir également accepté de juger ce travail en qualité de rapporteur. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude en témoignage de son amitié, de sa disponibilité et de ses qualités humaines, ainsi que pour les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer depuis le stage de DEA.

Je remercie également Monsieur Jaque MUGNIER Professeur à L'UCB Lyon 1, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir accepté la présidence du jury.

J'exprime tous mes remerciements à Monsieur Brunot CANUT, HDR et Maître de Conférences à l'UCB Lyon 1 pour sa disponibilité, ses conseils, et son grand intérêt pour ce travail. Je le remercie pour son amitié et sa présence efficace qui m'ont permis de mener à bien cette recherche.

Durant ces trois années de thèse à Lyon, j'ai eu l'occasion de travailler avec Monsieur Valentin TEODORESCU, Chercheur Principal à l'Institut National de Physique des Matériaux de Bucarest. Je le remercie pour son aide et sa gentillesse.

Que le Docteur Cosmin SANDU, mon collègue de bureau soit remercié pour sa gentillesse et sa disponibilité. Nos discussions fructueuses et nos critiques mutuelles chaque jour renouvelées et enrichissantes ont été d'un grand intérêt pour l'amélioration de ce travail. Je le remercie tout particulièrement car c'est grâce à lui que j'ai pu m'initier aux coupes transverses en microscopie et obtenir ainsi les premières images en MET qui ont beaucoup apporté à ce travail.

Que Monsieur Boudjema REMAKI, Maître de Conférences à l'UCBL et Charles POPULAIRE, chercheur au Laboratoire de Physique de la Matière (LPM) de l'INSA de Lyon soient remerciés pour leur disponibilité et leur aide pour les mesures électriques.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur Jacques TARDY, Directeur de Recherche CNRS à l'Ecole Centrale de Lyon ainsi qu'à ses thésards, David VAUFREY et

Mohamed BEN-KHALIFA, pour leur très bon accueil et des collaborations toujours fructueuses.

Je remercie également le Docteur Corneliu Ghica, pour son aide lors de son passage en tant que post-doc à Lyon.

Je tiens à remercier Monsieur Christian JARDIN Professeur à l'UCB Lyon pour ses conseils et sa disponibilité et pour l'amitié qu'il m'a témoignée tout au long des années passées à Lyon.

Que Monsieur Bernard GRUZZA Professeur à l'Université Blaise Pascal (UBP) de Clermont Ferrand et directeur du Département de Génie Physique du CUST soit remercié pour son accueil et sa patience tout au long de ma dernière année de Thèse que j'ai passée en tant qu'ATER au CUST. Je remercie également, Christine, Nacéra, Luc et Mathieu, membres du LASMEA de l'UBP.

Je tiens à exprimer mes remerciements à tous les membres de l'équipe de spectroscopie Raman de la FST de Tunis : Abdelaziz MEFTEH, Habib ELHOUCHEM, Adel MOADHEN, Salma ALOULOU et Hosni AJLANI.

Que Monsieur Hatem EZZAOUIA, directeur du Laboratoire des Application Solaires (LAS) de l'INRST, ainsi que tous les membres de son laboratoire soient ici remerciés. Je tiens à remercier spécialement, M. SAÂDOUN, M. HAJJI, H. KAÂBI pour leur aide et leur amitié.

Mon séjour à Lyon m'a permis de me faire plusieurs amis qui ont contribué d'une façon ou une autre à la réalisation de ce travail. Je remercie spécialement : Riadh, Rana, Foued, Moez, Iheb, Hicham, Aziz. Que mes amis Mohsen, Adnen, Moncef, Saïd, Abdelbaki, Faouzi, soient remerciés ici pour leur amitié et leurs disponibilités depuis de nombreuses années.

## **Introduction**

Durant les trois dernières décennies, les oxydes transparents conducteurs (OTC), et en particulier l'oxyde d'indium dopé à l'étain, couramment appelé ITO (de l'anglais Indium Tin Oxide), ont fait l'objet de très nombreux travaux de recherche. Le développement de ces matériaux est lié à leurs intéressantes propriétés physiques qui conjuguent conduction électrique et transparence optique dans le domaine spectral du visible.

Le développement croissant des technologies de l'information et des télécommunications a entraîné l'intégration de ces matériaux OTC dans le domaine de l'optoélectronique, aussi bien pour les composants discrets que pour les électrodes transparentes de grande surface comme dans les écrans plats. Dans le commerce, on trouve couramment des OTC ayant une résistivité électrique de l'ordre de quelques  $10^{-4} \Omega\text{cm}$  combinée à une transmission optique de l'ordre de 90%. En dépit de l'important niveau de développement qu'ont atteint les OTC, les travaux de recherche sur ce type de matériaux sont de plus en plus nombreux. En effet, outre l'amélioration de leurs propriétés physiques, on cherche aujourd'hui à réduire leur coût de préparation, à les déposer sur différents substrats de formes éventuellement complexes et à réduire la température de dépôt. Les propriétés physiques des OTC sont fortement liées aux méthodes de préparation. Parmi les nouvelles voies explorées, on trouve la méthode sol-gel. Cette méthode présente l'avantage d'utiliser une chimie douce (relativement basse température) et de conduire à des produits de haute pureté en partant de précurseurs purs, ainsi qu'à une bonne homogénéité de dépôt sur des surfaces qui peuvent être larges et complexes. Elle présente aussi l'avantage d'un bon contrôle du taux de dopage et ne nécessite pas d'équipement important. Les travaux effectués jusqu'à présent sur l'ITO obtenu par sol-gel se sont focalisés essentiellement sur la description de la méthode d'élaboration et sur les propriétés électriques et optiques résultantes. Toutefois les films d'ITO élaborés par voie sol-gel sont généralement des multicouches, empilement nécessaire pour obtenir des résistances par carré compatibles avec les applications, et aucune approche systématique de la structure de ces multicouches n'a encore été entreprise. Nous développons dans la première partie de ce travail l'étude par microscopie électronique en transmission (MET) en coupes transverses des films minces multicouches d'ITO obtenus par voie Sol-Gel à partir de nouveaux précurseurs et cristallisés grâce à différents type de recuit.

Par ailleurs, le silicium qui régnait sans partage sur le domaine de la microélectronique, n'a pas encore trouvé sa place en optoélectronique. Un nouvel espoir est né en 1990 après la découverte d'une intense photoluminescence (PL) rouge à température ambiante d'une forme particulière du silicium, le silicium poreux (SP). Depuis, de nombreux travaux ont été entrepris pour tenter d'introduire le SP dans le domaine de l'optoélectronique. Les problèmes de stabilité, de durée de vie de la PL et surtout d'injection du courant, restent des handicaps majeurs pour l'exploitation du SP. Ceci n'a pas découragé les chercheurs qui ont essayé plusieurs approches pour tirer profit de cette PL au travers de diodes électroluminescentes (LED). Les rendements quantiques des LED à base de SP sont restés toujours très faibles. Ceci est dû essentiellement à la difficulté d'injection d'un courant dans une structure fortement poreuse ayant une surface spécifique de quelques centaines de  $\text{m}^2/\text{cm}^3$ . Le dépôt classique par évaporation d'une couche semi-transparente d'or ou d'ITO, ne permet pas de réaliser un bon contact. L'utilisation de la méthode sol-gel nous a paru une solution intéressante pour le dépôt d'une couche d'ITO sur le SP. L'idée est d'imprégner le SP d'une phase liquide (le sol) puis d'effectuer un traitement thermique pour obtenir la croissance d'une électrode d'ITO directement dans la couche poreuse. La seconde partie de cette thèse montre la potentialité de la méthode sol-gel pour le dépôt des électrodes d'ITO sur du silicium poreux.

Les quatre premiers chapitres forment la première partie de la thèse : un premier chapitre présente l'état de l'art sur les OTC et en particulier l'ITO. Le deuxième chapitre décrit la procédure expérimentale d'élaboration des films minces d'ITO et les techniques expérimentales de caractérisation utilisées. Les propriétés électriques et optiques des films d'ITO sont présentées dans le troisième chapitre. Finalement dans le quatrième chapitre sont regroupés les résultats concernant l'étude structurale par microscopie électronique en transmission et par rétrodiffusion élastique des particules  $\alpha$  (RBS).

La seconde partie de la thèse est présentée en trois chapitres : une présentation générale des diodes électroluminescentes et particulièrement celles à base de silicium poreux est faite dans le premier chapitre. L'élaboration et les techniques expérimentales de caractérisation spécifiques pour les structures ITO/SP sont présentées dans le second chapitre. Les résultats expérimentaux concernant les observations en MET, les mesures de photoluminescence, les analyses RBS et finalement les caractéristiques électriques des échantillons diodes sont données dans le dernier chapitre.

## **Partie A**

# **Elaboration et caractérisation des films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie sol-gel**





## AI

### Généralités sur l'oxyde d'indium dopé à l'étain

*Nous rappelons dans ce chapitre les principales propriétés des oxydes transparents conducteurs et en particulier celles de l'oxyde d'indium dopé à l'étain. Nous décrivons également les principales propriétés de l'ITO obtenu par différentes techniques et nous présentons les critères de choix de la méthode sol-gel pour l'élaboration des films.*

#### AI.1 Les Oxydes Transparents Conducteurs (OTC)

La découverte des OTC remonte au début du vingtième siècle, quand Bädeker [1] a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge luminescente étaient à la fois conductrices et transparentes. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. De nombreux matériaux OTC sont apparus ensuite, citons en particulier :  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{CdSnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO),  $\text{ZnO}:\text{Al}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{Cd}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{F}$ ,  $\text{ZnO}:\text{Al}$ ,  $\text{CdInO}_x$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$ ...etc. L'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important.

##### AI.1.1 Elaboration des Oxydes Transparents Conducteurs

Les propriétés physiques d'un OTC ne dépendent pas uniquement de sa composition chimique, mais aussi de la méthode utilisée pour sa préparation. Les méthodes d'élaboration des couches minces d'OTC sont diverses : la pulvérisation cathodique, l'évaporation thermique, la déposition assistée par laser pulsé (PLD) sont des voies physiques, tandis que la déposition chimique en phase vapeur (CVD), le sol-gel sont des voies chimiques.

La pulvérisation cathodique (sputtering) fut la première technique commercialisée, il y a plus d'une cinquantaine d'années, pour déposer des couches minces d'OTC sur du verre. Depuis 1980 la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est la plus utilisée pour

l'élaboration des verres recouverts d'oxyde d'étain dopé au fluor SnO<sub>2</sub>:F [2]. Actuellement la majorité des matériaux OTC utilisés dans le commerce sont produits par CVD, technique qui a l'avantage de permettre des dépôts sur de grandes surfaces.

### AI.1.2 Critères de choix des Oxydes Transparent Conducteurs

Le facteur de qualité  $Q$  d'un film mince OTC peut être défini comme le rapport conductivité électrique  $\sigma$  / absorbance optique dans le visible  $A$ .

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

où  $R_{\square}$  est la résistance par carré ( $\Omega/\square$ ),  $T$  la transmission totale dans le visible et  $R$  la réflectivité totale dans le visible. Le tableau AI.1 donne quelques facteurs de qualité pour des OTC obtenus par CVD et cités dans la littérature [3]. Nous remarquons que l'oxyde de zinc dopé au fluor (ZnO:F) et le Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> ont les meilleurs facteurs de qualité.

Matériau	Résistance par carré ( $\Omega/\square$ )	Absorbance dans le visible : $A$	Facteur de qualité : $Q$ ( $\Omega^{-1}$ )
ZnO:F	5	0.03	7
Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	7.2	0.02	7
ZnO:Al	3.8	0.05	5
<b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn</b>	<b>6</b>	<b>0.04</b>	<b>4</b>
SnO <sub>2</sub> :F	8	0.04	3
ZnO:Ga	3	0.12	3
ZnO:B	8	0.06	2
SnO <sub>2</sub> :Sb	20	0.12	0.4
ZnO:In	20	0.2	0.2

Tableau AI.1 : Facteurs de qualité  $\sigma / A$  pour quelques OTC [3].

La diversité des OTC et de leurs applications correspond au fait que le critère de choix d'un OTC ne dépend pas uniquement du facteur de qualité. D'autres paramètres, tels les stabilités thermique, chimique et mécanique, ou encore la toxicité, le faible coût de préparation, les contraintes de mise en œuvre, ou également le travail de sortie (fondamental pour ce qui concerne l'injection des porteurs), jouent un rôle clé dans le choix des OTC.

Au cours des trente dernière années, les travaux concernant plus précisément l'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) et l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) abondent, qu'il s'agisse de matériaux massifs, généralement des céramiques, ou des matériaux en couches minces. Les techniques de préparation correspondantes sont extrêmement variées (pressage isostatique, pulvérisation cathodique, évaporation, CVD, pyrolyse, sol-gel,...). L'ITO présente une transmission optique de plus de 80% dans le visible combinée à une réflexion très importante du rayonnement infrarouge (liée à une forte densité de porteurs); ce matériau peut donc être utilisé dans l'industrie verrière comme revêtement isolant (vitrage à isolation thermique renforcée). D'autre part la conductivité électrique de ces couches d'ITO est généralement excellente, ce qui induit leur utilisation en tant qu'électrodes (comme pour les écrans de télévision haute définition ou encore dans les vitrages électrochromes). Enfin les films d'ITO sont inertes chimiquement et généralement caractérisés par une bonne adhérence au substrat ainsi que par une dureté élevée. Toutes ces caractéristiques font de l'ITO le matériau qui règne sans partage sur le marché des électrodes en films minces surtout dans le domaine de l'optoélectronique [4]. Toutes ces propriétés nous ont encouragé à élaborer des films d'ITO par de nouvelles voies et à essayer de les déposer sur des matériaux pour l'optoélectronique tels les composés organiques ou le silicium poreux.

Dans cette étude nous nous proposons de réaliser des structures électroluminescentes à base de silicium poreux (SP) matériau fortement luminescent dans le visible [5]. L'importante porosité (80%) et la grande surface spécifique des couches minces de SP ont toujours été un handicap pour l'injection du courant. Pour tenter de remédier à ce problème Roger et al [6] ont montré la potentialité de la méthode sol-gel pour le dépôt des films minces d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) sur du silicium nanoporeux. L'avantage de la méthode sol-gel par rapport aux autres méthode est lié à l'élaboration à partir d'une phase liquide pour obtenir des films d'OTC de propriétés électriques et optiques comparables à ceux obtenus par d'autres méthodes [7].

## **AI.2 Oxyde d'indium dopé à l'étain**

### **AI.2.1 Oxyde d'indium**

L'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) massif (solide cristallin) est de couleur jaune et son point de fusion est de  $1913^\circ\text{C}$  [8]. La densité de l' $\text{In}_2\text{O}_3$  est de  $7.12 \text{ g/cm}^3$ . Il peut cristalliser dans deux structures différentes :

a) *Structure cubique centrée* : Il s'agit d'une structure identique à celle de la bixbyite  $Mn_2O_3$  dont la maille contient 80 atomes. Le groupe d'espace est Ia3 et le paramètre de maille est  $a = 1,012 \text{ nm}$ .

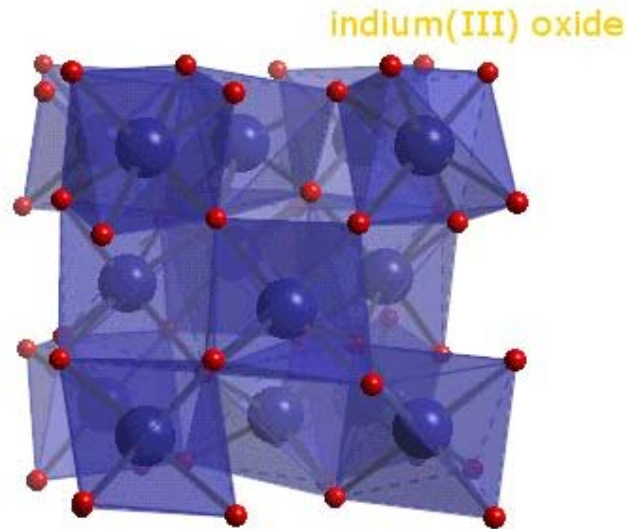


Figure AI.1 : Structure cristallographique.

Les atomes d'indium sont entourés chacun de quatre atomes d'oxygène (figure AI.1). La présence des sites lacunaires induit un léger déplacement ( $\approx 4\%$ ) des cations qui les entourent. Il existe deux types d'arrangement de ces lacunes représentés sur la figure AI.2 (1/16 de la maille).

- site In1 : l'atome d'indium est entouré par un octaèdre d'oxygène distordu trigonalement.
- Site In2 : l'octaèdre formé par les atomes d'oxygènes est plus distordu et de plus petite symétrie que celui du site In1.

Le rapport In1/In2 = 1 : 3

Le tableau AI.2 présente le nombre et les positions des 80 atomes formant la maille élémentaire de l'oxyde d'indium.

Nombre	Atome	X	Y	Z
8	$In^{3+}$ (In1)	1/4	1/4	1/4
24	$In^{3+}$ (In2)	0.4668	0	1/4
48	$O^{2-}$	0.3905	0.1529	0.3832

Tableau AI.2 : Multiplicité et positions des atomes formant la maille élémentaire de l'oxyde d'indium.

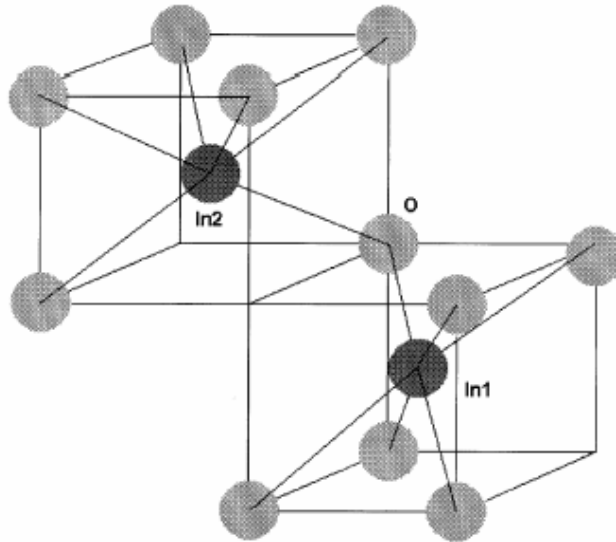


Figure AI.2:  $In_2O_3$  structure cubique (1/16 de la maille)

En cas de dopage, 1/4 des atomes dopants se trouvent sur les sites In1 et 3/4 sur les sites In2.

b) *Structure hexagonale* : elle est identique à celle de l'alumine  $\alpha$  (corindon). On l'obtient soit par ajout de dopants métalliques, soit par élaboration sous haute pression (par exemple 65 kBar et 1000°C [9]).

L'oxyde d'indium est un semi-conducteur à bande de conduction simple dont la surface d'énergie constante est de type sphérique [10]. Les orbitales moléculaires sont celles de  $Mn_2O_3$  : la structure électronique de l'indium est  $4d^{10}5s^25p^1$  tandis que celle de l'étain est  $4d^{10}5s^25p^2$  [11].

### AI.2.2 L'oxyde d'indium dopé à l'étain

L'ITO est un semi-conducteur de type n fortement dégénéré à bande interdite directe (*gap direct*) variant entre 3.5 et 4.3 eV selon les auteurs [12], offrant ainsi une bonne transmission dans le domaine spectral du visible. Dans le cas où l'ITO est dégénéré, le niveau de Fermi est situé à l'intérieur de la bande de conduction (niveau  $E_c$ ), son comportement est alors quasi métallique. Deux causes sont à l'origine de cette dégénérescence : les lacunes d'oxygène et l'étain en substitution. La concentration des porteurs de charges d'un OTC

performant est comprise entre  $10^{20}$ - $10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$ . La figure AI.3 montre la structure parabolique des bandes d'énergie de l'oxyde d'indium non dopé et dopé à l'étain.

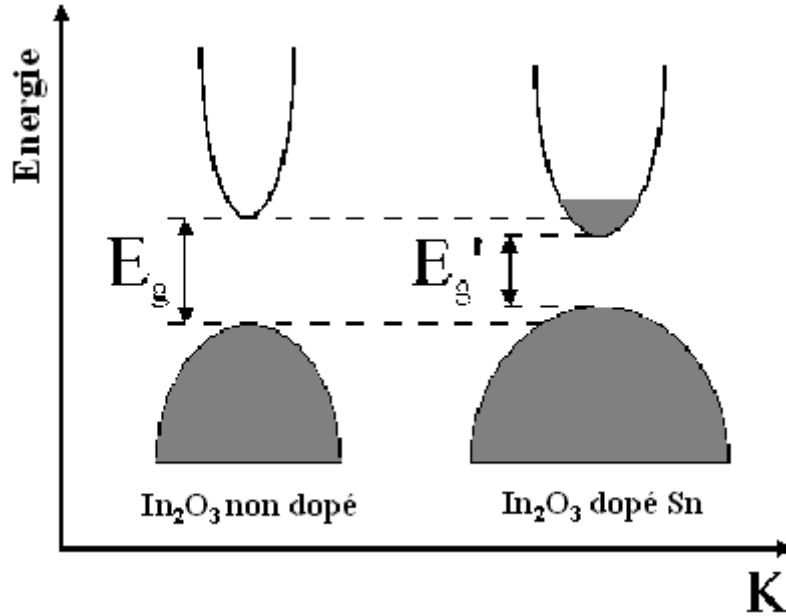


Figure AI. 3 : Structure de bandes parabolique de  $\text{In}_2\text{O}_3$  non dopé et effet du dopage par l'étain (d'après Gupta et al [12]).

Après dopage, la densité des porteurs de charge augmente et on note l'apparition de nouveaux niveaux dans la bande interdite, élevant le niveau de Fermi à l'intérieur de la bande de conduction. La largeur de la bande interdite  $E_g$  diminue (Fig. AI.3). L'ITO présente généralement une résistivité électrique  $\rho \approx 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ . Cette faible résistivité électrique est due à une importante concentration de porteurs. La conductivité électrique  $\sigma$  ( $\sigma = Ne\mu$ ) dépend de la concentration  $N$  des porteurs libres et de leur mobilité  $\mu$ ,  $e$  étant la charge de l'électron. Dans les OTC,  $N$  dépend d'une part de l'état d'oxydation du métal (stœchiométrie de l'oxyde) et d'autre part de la nature et de la quantité des atomes dopants introduits dans le film. Les oxydes de  $E_g > 3eV$ , parfaitement stœchiométriques et non dopés, se comportent comme des isolants ou alors des conducteurs ioniques.

### **AI.3 Méthodes de préparation de l'ITO et caractéristiques électriques**

Nous décrivons dans les paragraphes suivants différentes techniques de préparation de couches minces d'ITO, ainsi que les propriétés physiques résultantes dans la mesure où elles sont fortement dépendantes des conditions d'élaboration.

#### **AI.3.1 Evaporation**

Les films d'ITO peuvent être élaborés selon trois approches différentes : l'évaporation de  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  en poudre assistée par faisceau électronique, l'évaporation thermique d'indium métallique couvert par de l' $\text{In}_2\text{O}_3$  en poudre et l'évaporation directe d'indium et d'étain métalliques sous atmosphère d'oxygène. Etant donné que l'indium est caractérisé par une pression de vapeur plus importante que celle de l'étain, l'évaporation conjointe de ces deux éléments ou de leurs composés donne des films de stœchiométrie totalement différente de celle existant dans le mélange de départ. Pour remédier à ce fait, Jan et Lee [13], ont proposé pour la première fois de vaporiser l'indium et l'étain en alternance. L'utilisation de deux creusets indépendants permet un meilleur contrôle de la stœchiométrie des films. Depuis, d'autres chercheurs ont essayé d'améliorer les propriétés physiques de ce type de films. Yao et al. [14] ont utilisé l'indium et l'étain purs dans deux creusets indépendants et ont fait une évaporation en alternance où le substrat est à température ambiante. Une fois les films évaporés, ils subissent un recuit à l'air à 200°C pour améliorer leurs propriétés optiques et électriques. Une résistivité de  $4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  est obtenue par cette technique. D'autres travaux [15, 16] utilisant la même procédure montrent qu'un ajout d'indium métallique (10%) à la source de  $\text{In}_2\text{O}_3$  en poudre pendant l'évaporation améliore les performances des films d'ITO. La pression partielle de l'oxygène pendant le dépôt joue un rôle crucial pendant le processus de croissance de l'ITO [17]. Le tableau AI.3 présente les propriétés électriques, tirées de la littérature, pour des films d'ITO obtenus par évaporation sous vide.



Matériau	Résistivité [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	Mobilité de Hall $\mu_H$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	Densité des porteurs N [ $\times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ]	Référence
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$4 \times 10^{-4}$	72	4	[18]
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\sim 2 \pm 10^{-4}$	70	4.69	[19]
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$8-16 \times 10^{-4}$	60-90	0.5-1.1	[20]
ITO	$2 \times 10^{-4}$	30	10	[21]
ITO	$1.8 \times 10^{-4}$	30	10	[22]
ITO	$6.8 \times 10^{-4}$	16	5.7	[23]
ITO	$4.4 \times 10^{-5}$	103	13.8	[23]
ITO	$7.0 \times 10^{-5}$	20-30	10	[24]

Tableau AI.3 : Propriétés électriques des films d'ITO obtenus par évaporation (données de la littérature).

### AI.3.2 Pulvérisation cathodique (sputtering)

Cette technique peut être utilisée pour le dépôt de matériaux conducteurs ou isolants. Dans le cas d'un conducteur, on injecte, entre deux plaques polarisées en continu, un gaz qui va s'ioniser et pulvériser le matériau placé sur la cathode (décharge continue *DC*). Les atomes éjectés vont se déposer sur l'anode où est placé le substrat à recouvrir. Dans le cas d'un échantillon isolant, la décharge sera créée en alternatif (radio fréquence *RF*). La pulvérisation conduit à la formation de films assez homogènes par rapport à d'autres méthodes comme la CVD et la pyrolyse. La pulvérisation cathodique à l'avantage par rapport à l'évaporation réactive de permettre un meilleur contrôle, à la fois des produits de départ et des conditions de dépôt. C'est la technique la plus utilisée pour l'élaboration de films minces d'ITO. Les propriétés des films d'ITO ainsi obtenus par pulvérisation sont étroitement liées aux paramètres de la décharge, à savoir la teneur en oxygène du gaz utilisé, la distance cible – substrat, la température du substrat et la qualité ainsi que la pureté de la cible. Le tableau AI.4 compare quelques propriétés électriques obtenues sous diverses conditions de dépôt pour des films d'ITO obtenus par pulvérisation cathodique DC ou RF.

Méthode de préparation	Résistivité [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	Densité des porteurs N [ $\times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ]	Mobilité de Hall $\mu_H$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	Température du substrat [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Température de recuit [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Référence
DC	$1.63 \times 10^{-4}$	9.28	41.0	350	...	[25]
DC	$5.46 \pm 10^{-4}$	7.13	16	Non chauffé	Non recuit	[26]
DC	$1.46 \times 10^{-4}$	10.1	$\sim 40$	400	500	[27]
DC	$3.7 \pm 10^{-2}$	7.0	24.5	235	Non recuit	[28]
RF	$6.8 \pm 10^{-5}$	36	27	370	Non recuit	[29]
RF	$\sim 4 \pm 10^{-4}$	...	...	Non chauffé	Non recuit	[30]
RF	$1.3 \times 10^{-4}$	...	...	300	350	[31]
RF	$2.55 \pm 10^{-4}$	15.9	15.4	Non chauffé	400	[32]
RF	$1.38 \times 10^{-3}$	2.6	17.39	Non chauffé	500	[33]

Tableau AI.4 : Propriétés électriques de films d'ITO obtenus par pulvérisation cathodique (données de la littérature).

### AI.3.3 Dépôt Chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre un composé volatile du matériau à déposer, en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface en question, de façon à provoquer une réaction chimique donnant un composé solide [34]. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique. Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont : la nature et la température du substrat, la composition chimique des produits de départ, le ou les flux de gaz, la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction. Ce procédé permet d'obtenir des films d'épaisseurs très variables aussi bien sur substrats isolants que conducteurs. Cette technique est caractérisée par son faible coût et elle permet d'obtenir des dépôts sur des formes complexes et sans nécessité d'un vide poussé. Les principales faiblesses associées à cette technique sont la déformation du substrat due au gradient thermique et la diffusion d'impuretés provenant du substrat chauffé. Pour ce qui concerne l'obtention de l'ITO par CVD, le prix élevé des composés à base d'indium peut être un obstacle. Les réactions chimiques utilisées pour la préparation de tels films sont en général des oxydations : les composés d'indium et d'étain sont entraînés par un gaz inerte (azote) sur le substrat chauffé où ils réagissent avec de l'oxygène ou de la vapeur d'eau [35]. Le choix des précurseurs de départ pour le dépôt d'ITO par CVD, est le paramètre clé des travaux cités dans la littérature.

Dans le tableau AI.5 nous avons regroupé quelques valeurs de propriétés électriques en fonction de différents précurseurs de départ.

Précurseurs	Résistivité [ $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ]	Densité des porteurs : N [ $\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ]	Mobilité de Hall : $\mu_H$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	Température de dépôt [°C]	Référence
Indium et étain acétyle -acétates	1.6-1.8	9	43	350-450	36
Acétate d'indium et di- acétate d'étain	69	...	...	300	37
Indium et étain acétyle -acétates	1.8	...	...	450	38
$\text{InCl}_3$ et $\text{SnCl}_2$	...	$\sim 1$	5-22	450	39
Indium tri- méthyle	28.3	...	...	260	40
Indium II ethylexanoate et chlorite d'étain (IV)	2.9	...	...	400	41

Tableau AI.5 : Propriétés électriques des films d'ITO obtenu par CVD (données de la littérature).

### AI.3.4 Sol-Gel

#### AI.3.4.1 Généralités

Le procédé sol-gel est une méthode idéale pour fabriquer des matériaux céramiques, des poudres, des fibres et des films minces. Il consiste en l'hydrolyse et la condensation de précurseurs chimiques. L'idée de base du procédé sol-gel est simple : un mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide par une réaction chimique de type polymérisation à basse température. Le sol est une solution colloïdale d'entités moléculaires plus ou moins grosses (1-1000 nm) et ramifiée. En général, on utilise des alcoxydes métalliques. Ils ont pour formule générale  $M(\text{OR})_n$  où M désigne le métal, n le nombre de coordination et R un radical organique de type alkyl ( $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ). Leurs principaux avantages sont une solubilité élevée et une grande pureté obtenue soit par l'utilisation de produits très

purs par leur préparation, soit par une distillation ultérieure. Le procédé sol-gel met en jeu deux réactions : l'hydrolyse et la condensation des précurseurs.

C'est l'hydrolyse qui débute la première, puis les deux se produisent plus ou moins simultanément suivant le type de catalyse. La polycondensation (condensation entre les molécules  $(OR)_{n-1}-M-O-M-(OR)_{n-1}$ ) conduit à la formation d'un réseau de liaisons M-O-M tridimensionnel (chaînes polymériques). L'ensemble de ces réactions conduit ainsi à la gélification, passage du sol au gel à basse température.

#### AI.3.4.2. ITO sol-gel

Le procédé sol-gel utilisé pour l'ITO consiste en l'hydrolyse de composés métalliques dans des solutions alcooliques. Ces composés sont convertis en oxydes par hydrolyse puis par polycondensation durant et après contact du substrat avec la solution déposée [42]. Cette voie de chimie douce (basse température) conduit à des produits de haute pureté en partant de précurseurs purs, ainsi qu'à une bonne homogénéité de dépôt sur des surfaces qui peuvent être larges et complexes. Elle permet aussi un bon contrôle du taux de dopage. Elle ne nécessite pas un grand équipement. Alors que l'ITO obtenu par sputtering et évaporation a suscité beaucoup d'attention dans la littérature, le procédé d'élaboration par sol-gel de ce type de matériau est peu décrit. Gallager et al. [43, 44] ont déposé de l'ITO par sol-gel à partir d'une solution d'indium et d'acétyl acétonate d'étain. Ils ont également investigué des précurseurs comme le nitrate d'indium  $[In(NO_3)_3] \cdot xH_2O$  ou le chlorure d'étain ( $SnCl_4$ ) et ont surtout étudié la chimie de la solution et la décomposition thermique des précurseurs de l'ITO. La meilleure résistivité de  $1.01 \times 10^{-3} \Omega cm$  est obtenue pour un film contenant 8% de  $SnO_2$ . Maruyama et Kojima [45] ont obtenu une résistivité de  $4.23 \times 10^{-4} \Omega cm$  pour des films déposés par la même méthode (Tableau 3.6). Pour la densification et la cristallisation des films d'ITO sol-gel, différents essais ont été faits en modifiant l'atmosphère de recuit (à l'air, sous vide ou sous gaz inerte) [46, 47]. Les meilleures propriétés électriques sont obtenues pour des recuits sous atmosphère inerte. Les températures de recuit s'échelonnent de 400°C à 700°C. Le tableau AI.6 présente les propriétés électriques, tirées de la littérature, pour des films d'ITO obtenus par sol-gel.

Précurseurs	Résistivité [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	Densité des porteurs : N [ $\times 10^{20}$ $\text{cm}^{-3}$ ]	Mobilité de Hall : $\mu_H$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	Référence
$\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et $\text{SnSO}_4$	$6-8 \times 10^{-4}$	6	14	47
$\text{InCl}_3$ et $\text{SnCl}_4$	$1.2 \times 10^{-3}$	1.2	7	48
$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{SnCl}_4$	$4.23 \times 10^{-4}$	...	...	45
Indium et étain : 2-ethylhexanoate	$3-5 \times 10^{-3}$	...	...	49
Acétyl acétonate d'indium et d'étain	$1.01 \times 10^{-3}$	...	...	43
Acétyl d'indium et iso-propoxyde d'étain	$3.3 \times 10^{-4}$	10.0	21	50
Acétate d'indium et octylate d'étain	$5.8 \times 10^{-4}$	5.6	19	51
Indium et étain : 2-ethylhexanoate	$4.21 \times 10^{-3}$	1.62	9.14	52

Tableau 1.6 : Propriétés électriques des films d'ITO obtenu par sol-gel (données de la littérature).

Les résistivités électriques des films d'ITO sont fortement dépendantes des épaisseurs des films, ainsi que de la taille des grains. La figure AI.4 illustre l'importante dépendance de la résistivité des films d'ITO en fonction du taux de dopage (a) et de la température de recuit (b) [53]. Ces films d'ITO sont des multicouches, où chaque couche est recuite à  $260^\circ\text{C}$  pendant 10 minutes après chaque tirage et le film final est recuit à l'air pendant 1 heure à différentes températures. Nous remarquons que le taux optimum de dopage en étain est aux alentours de 10% et que la température optimale de recuit est au voisinage de  $500^\circ\text{C}$ .

En augmentant ce taux, on observe la variation classique de  $n$  (nombre d'électrons) et de  $\rho$  (résistivité) :  $n$  augmente et  $\rho$  diminue. On suppose usuellement ici que les atomes d'étain se substituent dans la matrice aux atomes d'indium en libérant ainsi un électron qui participe à la conduction. Quand on atteint une certaine concentration d'étain,  $C_{\text{sat}} = 7$  à 10% suivant les auteurs, on constate un phénomène de saturation, voire même de diminution, de la

concentration électronique. Ceci est probablement lié à un état de valence différent pour l'étain. Dans le même temps, la résistivité croît après être passée par un minimum pour  $C_{\text{sat}}$ .

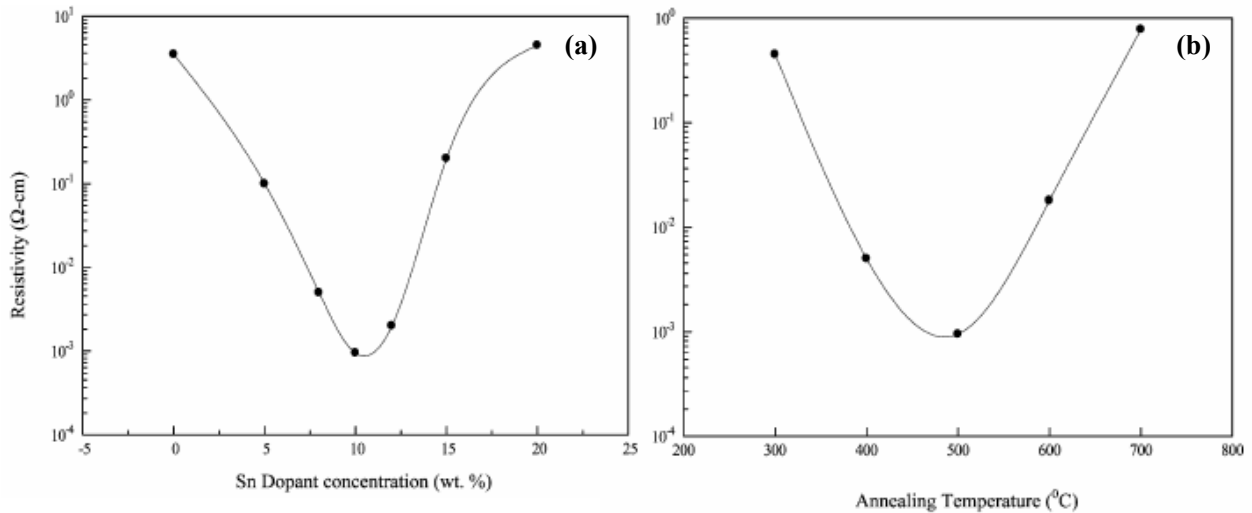


Figure AI.4 : Evolution de la résistivité des films d'ITO obtenus par voie sol-gel en fonction du taux de dopage en étain (a) et de la température de recuit (b) [53].

Le comportement de la mobilité en fonction du dopage est plus difficilement descriptible. On peut cependant dire que, généralement, la mobilité  $\mu$  des porteurs dans les échantillons dopés est nettement inférieure à celle mesurée dans  $\text{In}_2\text{O}_3$  pur (conduction par seules lacunes d'oxygène). De plus, à conditions de dépôt identiques,  $\mu$  est nettement moins influencée que  $\rho$  et  $n$  par le changement de concentration du dopant.

#### AI.3.4.3 Intérêt du recuit rapide (RTA)

Le cycle (tirage + séchage + recuit) est souvent répété plusieurs fois pour l'obtention des films multicouches d'ITO ayant des propriétés électriques et optiques satisfaisantes pour les applications éventuelles. Les propriétés électriques et optiques des films sont très dépendantes du nombre de couches et aussi de la manière dont ces couches se superposent. Le dépôt d'une couche sol-gel sur une couche inférieure caractérisée par sa propre porosité, ne s'effectue pas dans les mêmes conditions que le dépôt d'une couche sur un substrat de verre ou de silicium. Dans un travail récent sur le  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ , notre groupe de recherche a mis en évidence la formation d'une sorte de "croûte de cristallisation" à l'interface des multicouches [54]. Les croûtes sont des zones d'importantes densités qui se forment à l'interface des

couches et il s'est avéré qu'elles jouent un rôle clé dans le processus de conduction dans les couches de SnO<sub>2</sub>:Sb. Une importante partie de ce travail est donc consacrée à l'étude de la microstructure de ces multicouches d'ITO par microscopie électronique en transmission (MET) en coupe transverse, et la corrélation des propriétés électriques avec les densités de ces multicouches est également présentée.

La durée relativement importante du temps de recuit (40-60 minutes pour chaque tirage) demeure toujours un handicap pour cette technique. De nouveaux travaux sont apparus discutant la possibilité de réduire le temps de recuit des matériaux sol-gel. Ce sont principalement des essais en recuit thermique rapide (en anglais rapid thermal annealing RTA), expérimentés par exemple pour des films de PZT [55]. Plus récemment Wakagi et al [56] ont montré la possibilité de densification des films d'ITO sol gel sous irradiation par faisceau d'électrons (EPA: electron plasma annealing) dans une atmosphère d'azote. Une résistivité de  $5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$  est obtenue pour une durée de traitement EPA de 100s. Un tel résultat est d'un très grand intérêt, surtout lorsqu'il s'agit d'une production à grande échelle. Dans un précédent travail sur les films d'oxyde d'étain obtenus par sol-gel et par recuit RTA dans notre groupe de recherche [57], des résultats très encourageants ont été obtenus. Les performances électriques et optiques de ces films de SnO<sub>2</sub>:Sb RTA sont équivalentes à celles obtenues par un procédé de recuit classique.

Dans ce travail une grande partie sera réservée à l'étude des propriétés électriques et structurales des films d'ITO obtenus par traitement RTA (sous lampes IR). Les résultats obtenus sur les films RTA seront comparés à ceux obtenus par un procédé classique (CTA).



## AII

### **Élaboration des films d'ITO et techniques expérimentales de caractérisation**

*Nous présentons dans ce chapitre, le procédé sol-gel d'élaboration des films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) et les techniques mises en œuvre pour leur caractérisation.*

#### **AII.1 Elaboration des films minces d'ITO**

La figure AII.1 représente de façon schématique les étapes de préparation d'une couche mince d'oxyde d'indium dopé à l'étain par le procédé sol-gel tel que développé pour ce travail. Cette technique comprend trois étapes:

- Préparation chimique de la solution pour obtenir le liquide : le Sol,
- Nettoyage du substrat,
- Tirage sur le substrat, puis recuits pour aboutir au matériau densifié.

##### **AII.1.1 Préparation des solutions**

L'expérience acquise dans notre groupe de recherche concernant la préparation de l'oxyde d'étain par voie sol-gel a orienté les recherches pour l'élaboration des films d'ITO. Des films de SnO<sub>2</sub> [58] et SnO<sub>2</sub>:Sb [59] ont été obtenus à partir des chlorures d'étain (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) et d'antimoine (SbCl<sub>3</sub>) en utilisant l'éthanol comme solvant. La procédure de préparation est maîtrisée depuis plusieurs années, et des films d'OTC performants ont été obtenus. Nous avons donc choisi des chlorures d'indium (InCl<sub>3</sub>) et d'étain (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) pour élaborer les films d'ITO.

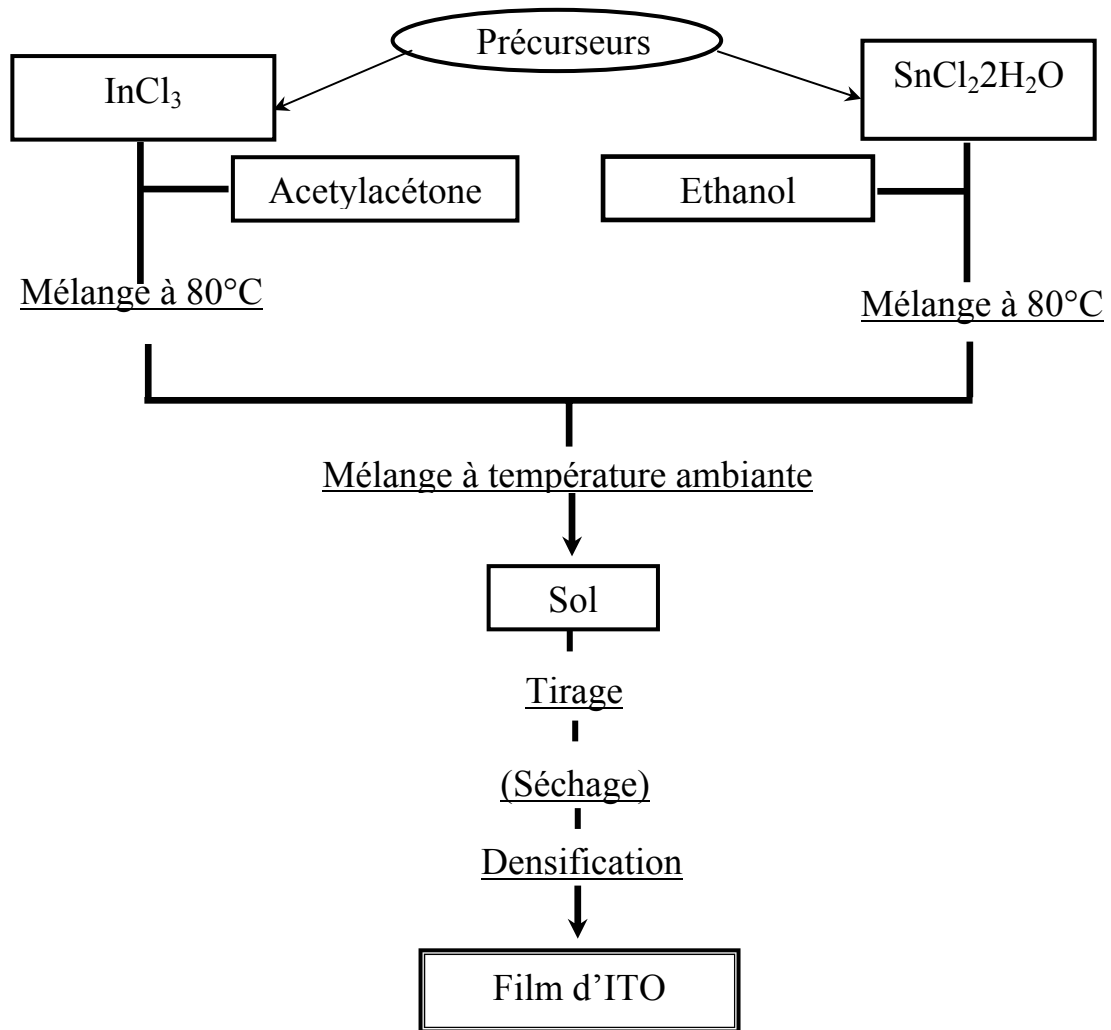


Figure III. 1 : *Procédure de préparation des couches minces d'ITO*

Les différentes étapes de préparation de la solution d'ITO sont les suivantes :

a) Solution d'Indium

Au début des essais nous avons testé en premier lieu l'éthanol comme solvant pour dissoudre la poudre d'InCl<sub>3</sub>, mais après un brassage à 80°C pendant plusieurs heures, nous avons retrouvé une partie du chlorure sous forme de précipité au fond du récipient. Nichio et al [49] ont utilisé l'acétylacétone comme solvant du chlorure d'indium. C'est ce solvant que nous avons alors retenu dans toutes nos préparations. La procédure est la suivante : sous vase clos, on mélange 4,4234 g de chlorure d'indium InCl<sub>3</sub> dans 50 cm<sup>3</sup> d'acétylacétone (CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>) absolu pendant plus de douze heures à 80°C. La couleur de la solution change au cours du mélange, elle passe d'une couleur jaunâtre pour se stabiliser à une couleur marron clair après deux heures de mélange. Lors de cette manipulation nous ajoutons quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCl) pour dissoudre le chlorure d'indium subsistant même après quelques jours de mélange.

b) Solution d'étain

Pour la préparation de la solution d'étain nous avons suivi le même procédé que pour la préparation de l'oxyde d'étain [60]. Dans un béccher fermé on mélange « m » g de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans  $20 \text{ cm}^3$  d'éthanol absolu en chauffant à  $80^\circ\text{C}$ . Après une heure, on ouvre le béccher et on continue le mélange et le chauffage, jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche : cette opération dure jusqu'à quatre heures. La poudre obtenue est utilisée pour préparer la solution de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  qui sera utilisée pour le tirage des films.

c) Solution dopée  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  :

On mélange avec un agitateur la solution  $\text{In}_2\text{O}_3$  avec la poudre Sn pendant deux heures. Dans la plupart des cas nous avons effectué un filtrage de la solution finale pour éliminer les résidus d'indium ou d'étain non dissous.

La masse m d'étain utilisée pour la préparation de la solution d'ITO est calculée de façon à obtenir le taux de dopage voulu. Nous avons utilisé pour ce travail deux solutions à deux taux de dopage; 6% en concentration atomique  $\text{Sn}/[\text{Sn}+\text{In}]$  pour l'une et 10% pour l'autre.

### **III.1.2 Préparation des substrats**

Le nettoyage des substrats est une étape très importante qui s'effectue dans une salle propre, car cette étape détermine les qualités d'adhérence et d'homogénéité des couches déposées. Les substrats doivent être dépourvus de graisses, de poussières et de rayures. Les substrats choisis pour notre étude sont des lames de Pyrex de dimensions  $75 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ . Dans un premier temps, nous avons utilisé des lames de verre, mais les contraintes mécaniques générées lors des recuits, en particulier RTA, ont entraîné trop de ruptures et ce type de substrat a été abandonné.

Le mode opératoire du nettoyage des substrats est le suivant :

- 1) Brossage avec du détergent, rinçage à l'eau déionisée,
- 2) Nettoyage aux ultrasons pendant dix minutes dans un béccher rempli de détergent,
- 3) Rinçage à l'eau déionisée,
- 4) Nouveau nettoyage aux ultrasons mais cette fois-ci dans un béccher rempli d'eau déionisée, pendant sept minutes,
- 5) Les étapes 3 et 4 sont effectuées trois fois,
- 6) Dernier rinçage à l'eau déionisée,
- 7) Etuvage à  $150^\circ\text{C}$  pendant quinze minutes.

Les substrats sont ensuite conservés à l'abri de la poussière.

### AII.1.3 Procédé de tirage

Le tirage des films sur le substrat de Pyrex s'effectue dans un caisson de Plexiglas fermé pour limiter la contamination éventuelle des films par des particules en suspension dans l'air et surtout pour contrôler le degré d'hygrométrie (Fig. AII.2).

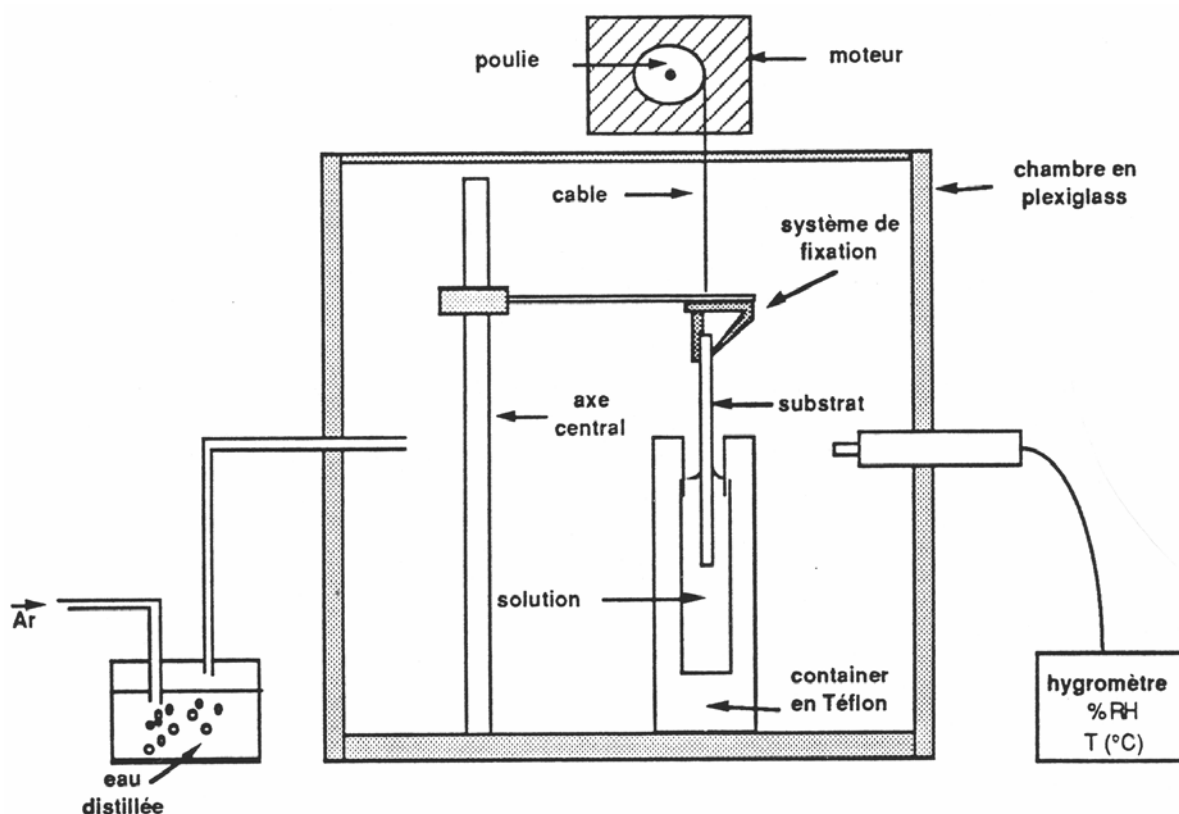


Figure AII.2 : Figure schématique du dispositif de tirage des films d'ITO

A l'intérieur de cette enceinte nous pouvons faire varier le degré d'humidité relative en injectant un flux d'argon inerte à travers un réservoir d'eau distillée jusqu'à se situer entre 30 % et 50 % (humidité relative optimale pour le tirage des films d'oxyde d'étain). Le substrat nettoyé est alors trempé dans la solution précédemment préparée. Une durée d'environ une minute est suffisante pour la stabilisation de la phase liquide avant de retirer le substrat à une vitesse constante. La vitesse de tirage a été fixée à  $8 \text{ cm.mn}^{-1}$ .

### AII.1.4 Densification

Les échantillons peuvent être densifiés par deux procédés thermiques différents : le recuit thermique classique (CTA) et le recuit thermique rapide (RTA).

#### **AII.1.4.1 Recuit thermique classique (CTA)**

Pour éviter la création de craquelures dans le matériau, les échantillons sont préalablement séchés à 150 °C pendant 30 min. La densification finale est obtenue après un recuit dans un four classique à résistances, pendant 30 ou 60 minutes à l'air, et à une température variant de 500 °C à 600°C. Une étude systématique des propriétés électriques, optiques et structurales a été faite en faisant varier la température et le temps de recuit.

Le cycle : tirage + séchage + recuit est répété plusieurs fois pour l'obtention d'un film final multicouches ayant une résistivité aux alentours de  $10^{-3} \Omega\text{cm}$ . Dans cette étude nous nous sommes limités à un nombre total de cinq couches. Les films obtenus présentent des propriétés électriques et optiques satisfaisantes. Au-delà de cinq couches nous avons remarqué une saturation de la résistivité accompagnée d'une dégradation de la transmission optique.

#### **AII.1.4.2 Recuit thermique rapide (RTA)**

Ce procédé trouve un large domaine d'applications dans la production de composants en microélectronique (recuit, oxydation...). Il contribue essentiellement à la limitation de la diffusion des dopants dans les dispositifs électroniques, ainsi qu'à l'abaissement du coût final du dispositif, et ce au travers du budget thermique (température x temps). En ce qui concerne les films d'ITO, deux techniques de recuits rapides peuvent être utilisées : le recuit laser et le recuit thermique rapide sous lampes. Ces deux techniques peuvent contribuer à prévenir une diffusion possible d'impuretés provenant du substrat vers l'intérieur de la couche d'ITO, impuretés pouvant dégrader les propriétés électriques. Elles permettent également de limiter les problèmes d'interface qui peuvent survenir lors du recuit d'une couche d'ITO déposée sur un autre matériau. Ces problèmes d'interface peuvent être liés soit à la diffusion des composants de la couche ITO vers la couche inférieure, soit à la dégradation de la couche sous-jacente, soit à la diffusion d'impuretés provenant de cette même couche vers la couche d'ITO. Dans ce travail nous nous sommes limité au recuit RTA sous lampes. En utilisant le traitement RTA nous avons éliminé l'étape de séchage qui nous paraît un peu longue (40 min). Les couches d'ITO sont directement introduites dans le four RTA juste après tirage. Dans ce cas le cycle (tirage – recuit RTA) est répété aussi plusieurs fois (jusqu'à 5) pour l'obtention de films multicouches.

Le four RTA utilisé est un J.I.P.ELEC JETFIRST 100 (Fig. AII.3), conçu pour une utilisation de recherche et développement. Il comporte deux parties : l'une supérieure amovible et l'autre inférieure fixe.

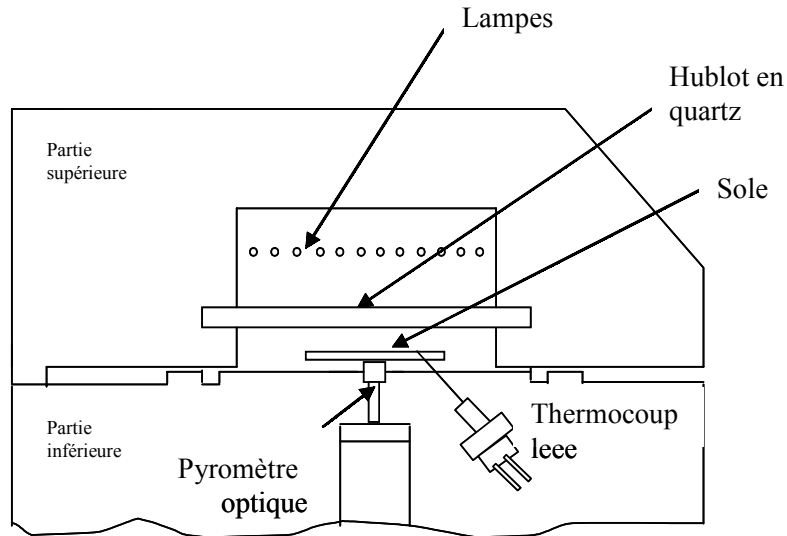


Figure AII.3 : Vue générale du four RTA

Dans la partie supérieure, on trouve la chambre comportant :

- le four à 12 lampes halogènes,
- le système de refroidissement par air comprimé,
- le hublot en quartz.

Dans la partie inférieure, on trouve :

- la sole,
- le pyromètre optique utilisable à partir de 400 °C, basé sur la relation entre la température d'un corps et le rayonnement qu'il émet,
- le thermocouple de type K (Chromel / Alumel) pour la calibration du pyromètre ou pour la régulation de procédés à basse température,
- le circuit de gaz,
- le circuit d'air,
- le tube flexible pour connecter la pompe à vide,
- la ligne de vents pour les procédés à pression atmosphérique.

La puissance maximale fournie par les lampes est de 30 kW. Elle permet d'atteindre 1250 °C en 30 s au plus à partir de la température ambiante. Le four permet de traiter des échantillons jusqu'à 100 mm de diamètre.

Sur la figure AII.4, est représenté un exemple de cycle thermique utilisé pour le recuit des films d'ITO. Ce cycle de traitement thermique a été choisi parmi différents cycles lors d'une étude systématique antérieure sur le SnO<sub>2</sub>:Sb. Le choix des paliers à 500°C pendant 30s ou 60s suivi d'un temps de relaxation permet à la couche d'ITO de se réorganiser et de mieux évacuer les liants présents dans le sol. Pour les recuits RTA à 600°C nous avons utilisé le même type de cycle en élevant la température des paliers de 500°C à 600°C.

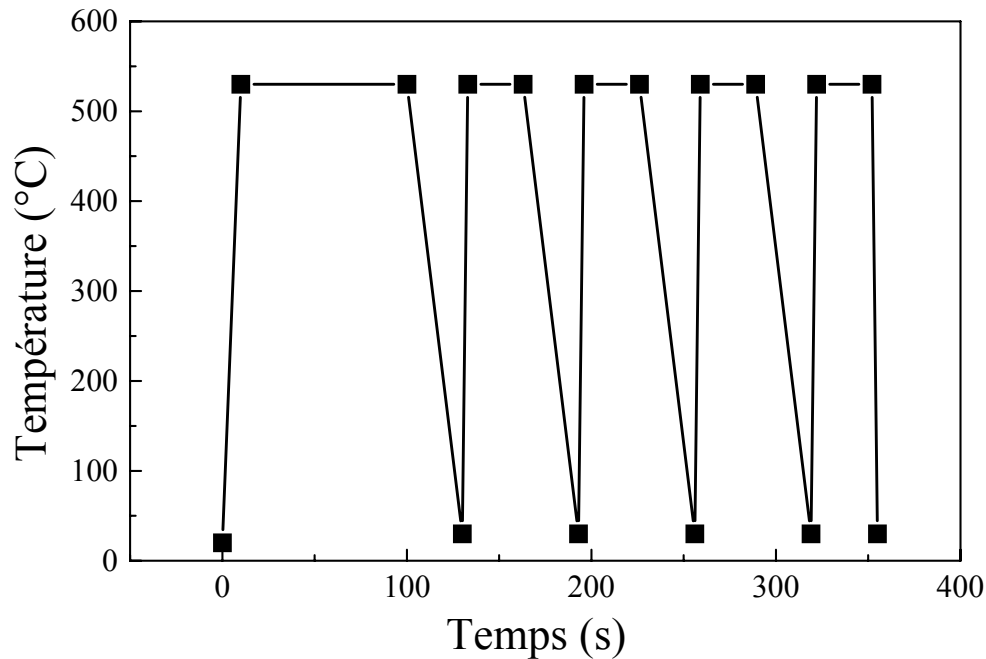


Figure AII.4 : Schéma représentant le cycle thermique utilisé pour le recuit RTA des couches minces d'ITO.

## AII.2 Techniques expérimentales de caractérisation

### AII.2.1 Introduction

Nous avons utilisé différentes techniques pour caractériser les films

i- Propriétés électriques et optiques :

- Mesure de la résistance par carré ( $R_{\square}$ ), puis calcul de la résistivité connaissant l'épaisseur des films.
- Mesure de la transmission optique dans le domaine du visible et du proche IR

ii- Caractérisation morphologique et structurale :



- La microscopie électronique en Transmission (MET) en coupes transverses a permis une étude systématique des multicouches sol-gel d'ITO: structure des empilements multicouches et des interfaces.
- La technique de rétrodiffusion élastique des particules  $\alpha$  (RBS, Rutherford Backscattering Spectrometry) a été un outil indispensable pour suivre la densification de ces multicouches.

Nous rappelons ci-dessous les points essentiels de ces diverses méthodes de caractérisation.

### AII.2.2 Mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes

La méthode des quatre pointes est utilisable soit pour un matériau épais, soit pour une couche mince déposée sur un substrat isolant ou isolé par une jonction. On applique les quatre pointes alignées sur le film d'ITO déposé sur substrat Pyrex isolant, l'écart  $s$  entre les pointes étant de 1 mm (Fig. AII.5). Les deux pointes externes (1,4) servent à l'injection d'un courant  $i$ , les deux autres pointes (3,2) servent à la prise de la chute de potentiel  $\Delta V$ .

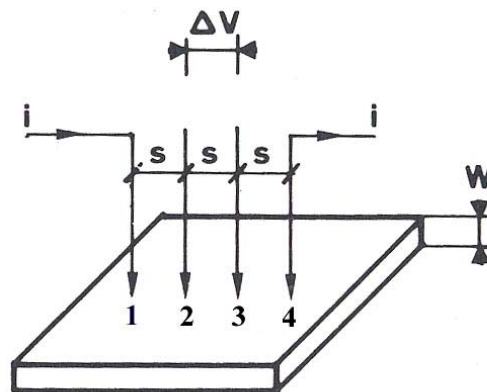


Figure 2.5 : Méthode des quatre pointes

On mesure le rapport  $\Delta V/i$ . Nos échantillons étant bidimensionnels (l'épaisseur  $w$  est petite devant  $s$ ), les équipotentielles du courant injecté en (1) sont cylindriques [61]. La densité de courant à une distance  $r$  de la pointe vaut :

$$J = \frac{i}{2\pi r w}$$

La chute de potentiel entre  $r$  et  $r+dr$  vaut :  $dV = -\frac{\rho i}{2\pi r w} dr$ ,  $\rho$  étant la résistivité.

Il en résulte que la différence de potentiel (ddp) entre les pointes 3 et 2 due à la circulation du courant injecté en (1) vaut :

$$V'_{32} = \int_s^{2s} -\frac{\rho i}{2\pi r w} dr = -\frac{\rho i}{2\pi w} \ln 2$$

De même la ddp entre 3 et 2 résultant du courant I extrait en 4 vaut :

$$V''_{32} = -\frac{\rho i}{2\pi w} \ln 2$$

Et finalement d'après le théorème de superposition :

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2}\right) w \frac{|\Delta V|}{i} = 4.53 w \frac{|\Delta V|}{i} \quad (\Omega \text{ cm})$$

La résistance par carré  $R_{\square}$  vaut donc :  $R_{\square} = 4.53 \frac{|\Delta V|}{i} = \frac{\rho}{w} \quad (\Omega)$

Si l'on connaît l'épaisseur  $w$ , on pourra ainsi déduire de  $R_{\square}$  la résistivité  $\rho$ . Les épaisseurs des films ont été mesurées par MET en coupes transverses ou au profilomètre.

### III.2.3 Transmission optique

Les mesures de transmission optique ont été réalisées avec un spectrophotomètre UV-IR Perkin-Elmer Lambda 900 travaillant dans l'ultraviolet, le domaine visible et le proche infrarouge (185 nm à 3300 nm).

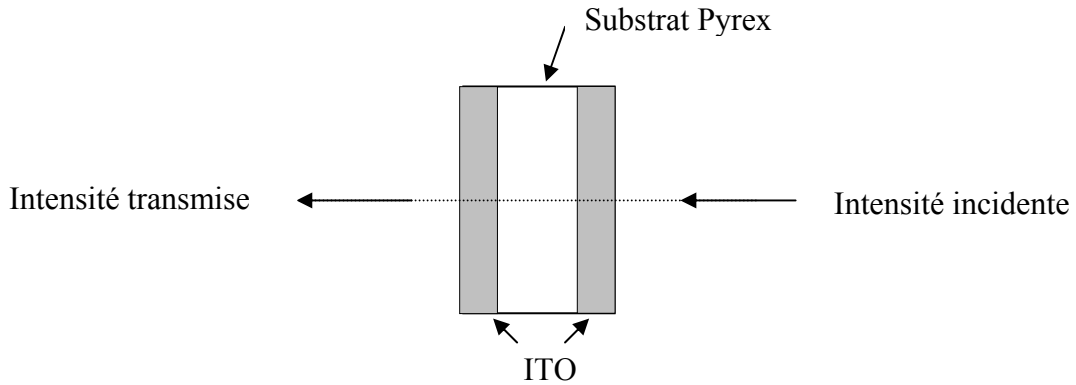


Figure III.6 : *Mesure de transmission.*

La transmittance est déterminée comme  $T = I_{\text{transmise}}/I_{\text{incidente}}$  et intègre les 2 couches déposées de part et d'autre du substrat (Fig. III.6).

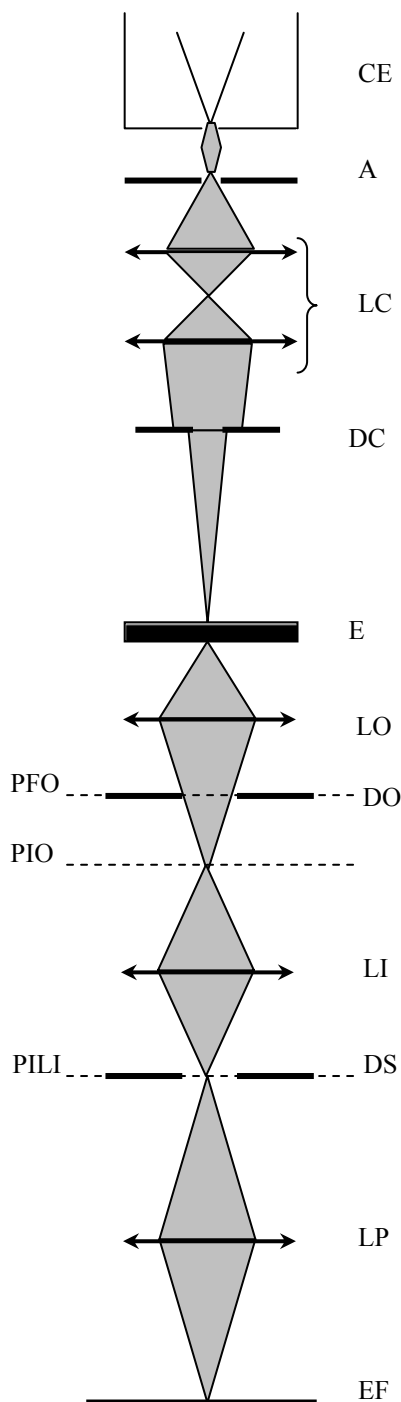
La mesure de transmission optique dans les domaines UV et visible nous a permis de déduire la transmittance dans le visible et la valeur du gap optique.

### III.2.4 Microscopie Electronique à Transmission

Pour mieux comprendre les propriétés électriques et optiques des multicouches d'ITO, ainsi que les spécificités du dépôt sol-gel, une étude par Microscopie Electronique en

Transmission (MET) en coupe transverse est indispensable. La MET en coupe transverse permet de préciser la cristallinité des films (par diffraction électronique), d'étudier les interfaces entre les multicouches et d'analyser la composition chimique des échantillons par EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*). Après un bref rappel concernant les diverses imageries MET nous présenterons l'analyse par EDS puis la préparation des échantillons.

#### AII.2.4.1 La microscopie électronique à transmission



Pour ces études nous avons utilisé un microscope haute résolution TOPCON EM 002B opérant à 200 kV et possédant une résolution spatiale point -à -point de 0,18 nm.

Dans un microscope électronique, le faisceau d'électron est émis par un canon à électrons (CE) (Fig. AII.7) condensé sur l'échantillon (E) à l'aide de lentilles électromagnétiques (LC). Ces électrons sont plus ou moins absorbés (l'échantillon est dit plus ou moins transparent aux électrons), et l'image donnée par la lentille objectif est projetée derrière l'échantillon sur un écran fluorescent (EF).

*Figure AII.7 : Schéma optique d'un microscope électronique en transmission. Les principaux composants sont indiqués: CE – canon à électrons; A – anode; LC – système de lentilles condenseuses; DC – diaphragme condenseur; E – échantillon; LO – lentille objectif; DO – diaphragme objectif (ou diaphragme de contraste); PFO – plan focal objectif; PIO – plan-image objectif; LI – lentille intermédiaire; DS – diaphragme de sélection; PILI – plan-image de la lentille intermédiaire; LP – système de lentilles projecteur; EF – écran fluorescent.*

Le microscope électronique à transmission est employé principalement dans deux modes :

Mode "image" : l'objet est éclairé par un faisceau d'électrons sensiblement parallèle. L'objectif en forme une première image agrandie de quelques dizaines de fois dans le plan du diaphragme de sélection d'aire (SA). Les lentilles (Intermédiaire) et (Projecteur) en donnent une image fortement agrandie sur l'écran d'observation ou sur le détecteur (film photographique, caméra vidéo...). Le faisceau transmis sans interaction ou les faisceaux diffractés peuvent être choisis à l'aide du diaphragme d'objectif pour former une image respectivement en champ clair ou en champ sombre. Le diaphragme SA permet de définir la portion de (l'image de) l'objet qui participe à la figure de diffraction.

Mode "diffraction" : la longueur focale de la lentille intermédiaire est légèrement augmentée et le système optique forme une image agrandie du plan focal image de l'objectif où se situe la figure de diffraction dont chaque nœud résulte de la convergence des électrons diffractés par l'échantillon dans une direction donnée.

#### **III.2.4.2 Diffraction des électrons**

Le processus de diffraction d'électrons est décrit mathématiquement dans les ouvrages spécialisés [62] par deux formalismes connus comme la *théorie cinématique* et la *théorie dynamique* de la diffraction d'électrons. La première fournit des résultats corrects surtout du point de vue qualitatif pour la géométrie des clichés de diffraction et le contraste des images.

L'identification des taches de diffraction se fait par référence à des bases de données comme les fiches PDF (*Powder Diffraction Files*) caractérisant les matériaux cristallins, en calculant la distance interplanaire qui correspond à la distance  $D$  séparant les taches de diffraction diamétralement opposées:

$$d = 2\lambda L / D$$

où  $d$  est la distance atomique interplanaire,  $\lambda$  la longueur d'onde associée aux électrons et  $L$  une grandeur connue comme la longueur de la chambre de diffraction. Le produit  $\lambda L$  est une constante qui dépend de la géométrie du microscope et de la tension d'accélération des électrons.

#### **2.2.4.3 Analyse EDS**

Cette technique consiste à capter et analyser les photons X émis par un échantillon sous l'impact d'un faisceau électronique. Il existe deux types de phénomènes dont le résultat est l'émission de rayonnement X :

(i) Les électrons du faisceau peuvent être freinés dans le champ électrique des noyaux atomiques de la cible, celle-ci émettant alors des photons X dans un spectre continu dont l'amplitude décroît rapidement avec l'énergie. C'est ce que l'on appelle le *rayonnement X de freinage* (ou "bremsstrahlung").

(ii) Les électrons du faisceau incident sont suffisamment énergétiques (quelques dizaines de keV, en fonction du microscope et du régime de travail) pour expulser des électrons appartenant aux niveaux internes des atomes de l'échantillon. Un trou ainsi créé sera occupé par un électron des niveaux supérieurs avec l'émission d'un photon X ayant une énergie égale à la différence d'énergie des niveaux électroniques impliqués dans le processus. L'ionisation d'un niveau interne détermine toute une série de transitions électroniques depuis les niveaux supérieurs de haute énergie vers les niveaux inférieurs afin de diminuer l'énergie totale de l'ion. Cette avalanche de transitions donne naissance à des familles de photons X de différentes énergies bien définies. La totalité des photons émis par cette voie est distribuée dans un spectre discret caractéristique de chaque élément chimique et constitue ce qui est appelé le *rayonnement X caractéristique*. L'intensité absolue d'une raie dépend de la densité du matériau  $\rho$ , de la section efficace d'ionisation  $Q$  d'un niveau atomique donné, de l'énergie d'ionisation du niveau atomique  $E_c$  et de l'énergie des électrons incidents  $E_0$  selon la loi:

$$I_c = \frac{\omega N_A \rho}{A} \int_{E_0}^{E_c} \frac{Q}{dE/dx} dE$$

où  $A$  est la masse atomique,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro et  $\omega$  le rendement de fluorescence, c'est-à-dire la fraction des ionisations qui conduisent à des transitions atomiques radiatives.

En EDS le rayonnement X caractéristique représente le signal utile, le rayonnement de freinage correspondant au fond continu.

Le rapport des concentrations  $C_A$  et  $C_B$ , pour deux éléments chimique A et B présents dans un échantillon (suffisamment mince pour pouvoir négliger les absorptions et la fluorescence) est lié aux intensités caractéristiques  $I_A$  et  $I_B$  du spectre par l'équation Cliff-Lorimer [63]:

$$C_A/C_B = k_{AB} (I_A/I_B), \text{ où } k_{AB} \text{ est le facteur Cliff-Lorimer.}$$

Ce facteur  $k_{AB}$  n'est pas constant. Il dépend du numéro atomique des deux éléments, des rayonnements sélectionnés et de la tension d'accélération des électrons, ses valeurs ont été

tabulées [64]. A partir de telles données on peut déterminer la composition chimique d'un échantillon.

#### AII.2.4.4 Préparation des échantillons pour la MET

Les films d'ITO que nous avons élaborés par voie sol-gel sont des multicouches, donc si l'on souhaite étudier la structure de ces films, en particulier le mode d'empilement des couches, il est intéressant de les observer sur la tranche. La réalisation de ces coupes transverses des films d'ITO est donc indispensable pour les observation MET. La technique choisie est celle utilisée classiquement dans le cas de couches minces ; elle vise à protéger le film lors de l'amincissement.

Pour préparer les couches minces en *coupe transverse* (Fig. AII.9) on commence par l'assemblage de deux barrettes découpées dans la plaquette servant de substrat pour le dépôt et collées face contre face (la couche mince déposée étant à l'intérieur) en utilisant une colle à deux composants.

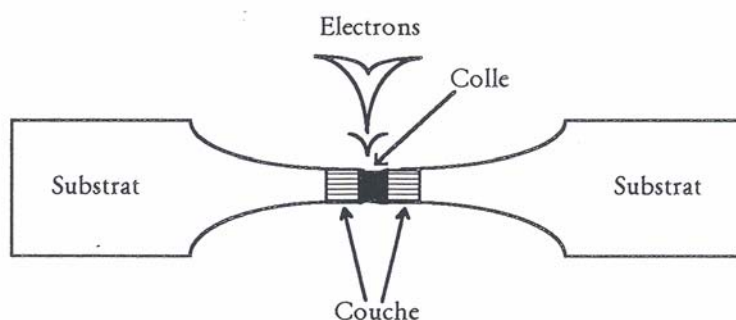


Figure AII.9 : *Étapes de l'assemblage des échantillons pour une coupe- transverse.*

Après durcissement de la colle, des tranches minces (0.5x0.8 mm) sont découpées à l'aide d'une scie à fil ou à disque diamanté. Les tranches sont ensuite amincies jusqu'à obtenir la transparence électronique. L'amincissement commence toujours par un polissage mécanique. Le polissage se fait par étapes sur des disques abrasifs de plus en plus fins (granularité à partir de 30  $\mu\text{m}$  jusqu'à 0.5  $\mu\text{m}$ ) et se termine sur une surface en feutre imbibée d'une suspension abrasive très fine (granularité 25 nm) afin d'enlever toutes les rayures de la surface polie. La surface à polir est surveillée pendant le processus de polissage à l'aide d'un microscope optique fonctionnant en réflexion. Lorsque l'on a obtenu une épaisseur minimale de 10 à 20  $\mu\text{m}$ , l'amincissement est poursuivi par bombardement sous deux faisceaux d'ions d'argon accélérés à 4 kV, colinéaires de part et d'autre de l'échantillon. Le bombardement est arrêté au

perçage du film mince, la zone utile pour la MET se situant au bord du trou qui a été ainsi créé.

### 2.2.5 **Rétrodiffusion élastique d'ion $\alpha$ (RBS)**

Le principe est basé sur la diffusion élastique d'ions primaires, accélérés aux régimes électroniques, par les noyaux de la cible (échantillon). Dans la gamme d'énergie mise en œuvre (MeV), la diffusion résulte de l'interaction avec les champs coulombiens du noyau. En RBS, une très faible partie des ions incidents monoénergétiques est rétrodiffusée après interaction élastique avec les atomes cibles. Si l'énergie d'un ion rétrodiffusé est suffisamment importante, celui-ci quittera le solide. La distribution en énergie de ces particules rétrodiffusées apporte une information sur la composition atomique du solide. Les pertes d'énergie subies par les ions peuvent s'expliquer à l'aide d'un modèle simple de collision binaire :

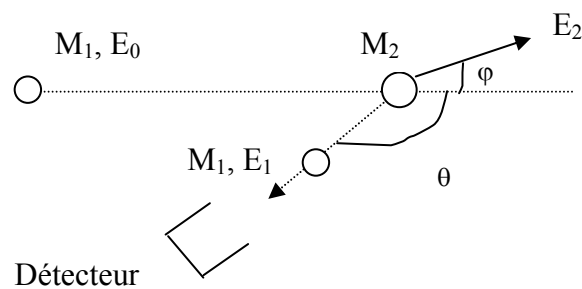


Figure 2.10 : *Principe de la RBS*

Avec : M<sub>1</sub> et E<sub>0</sub> la masse et l'énergie de la particule incidente

M<sub>2</sub> et E<sub>2</sub> la masse et l'énergie de la particule éjectée

E<sub>1</sub> l'énergie de la particule rétrodiffusée

On peut faire quelques remarques générales en ce qui concerne la rétrodiffusion :

- Le taux de rétrodiffusion augmente avec le numéro atomique Z,
- Les ions lourds sont de meilleurs diffusants que les ions légers,
- Le nombre de particules rétrodiffusées augmente pour des énergies incidentes faibles,
- Le taux de rétrodiffusion augmente si l'angle de rétrodiffusion diminue,
- Les valeurs de probabilités de rétrodiffusion pour divers éléments Z et pour diverses énergies ont été tabulées pour les particules  $\alpha$ ,

- La perte d'énergie est linéaire avec la profondeur où l'interaction se produit pour les matériaux homogènes dans les conditions de l'expérience : épaisseurs inférieures à 700 nm, accélération à 2 MeV, couches de  $\text{In}_2\text{O}_3$  : Sn.

Nous avons utilisé un faisceau d'ions  $^4\text{He}^+$  de 2 MeV qui frappe la surface de la cible et pénètre sur une profondeur maximale de l'ordre de 5  $\mu\text{m}$ .

Par cette méthode, nous pouvons déterminer quelques caractéristiques de la cible :

- la nature des éléments de la cible,
- la distribution en profondeur des éléments dans l'échantillon,
- le nombre d'atomes par unité de surface (ou de volume pour une épaisseur donnée de l'échantillon),
- la stœchiométrie des échantillons.

Dans un spectre RBS l'axe des abscisses représente les canaux de l'appareil de détection des particules  $\alpha$  et l'axe des ordonnées représente le nombre de coups. Chaque canal correspond à une tranche énergétique des ions rétrodiffusés. Les pics correspondant aux éléments de masse atomique les plus lourdes vont se trouver dans les canaux d'indice les plus élevés. La correspondance univoque canal-énergie permet d'identifier les signaux relatifs à, indium, étain, oxygène, chlore et silicium du substrat. En ce qui concerne l'étain il sera difficile de quantifier sa présence dans les spectres. Compte tenu de la proximité des deux éléments étain et indium dans le tableau de Mendeleïev ( $Z_{\text{In}} = 49$ ,  $Z_{\text{Sn}} = 50$ ) les deux pics seront confondus. Le rapport des surfaces des pics (indium et étain d'une part et oxygène d'autre part) devrait nous permettre de déduire la stœchiométrie globale de l'échantillon.





## AIII

### **Propriétés électriques et optiques des films minces d'ITO obtenus par voie sol-gel**

*Dans ce chapitre, nous présentons les propriétés électriques et optiques des films d'oxyde d'indium dopé étain élaborés par voie sol-gel. Les tests premiers pour évaluer les performances d'un OTC concernent la transmission optique dans le domaine du visible et la conductivité électrique au travers de la mesure de la résistance par carré.*

#### **AIII.1 Propriétés électriques**

Nous présentons dans cette section l'évolution des propriétés électriques des films d'ITO obtenus par recuit classique CTA, en fonction du taux de dopage en étain, de la durée et de la température de recuit. Nous exposerons ensuite les propriétés électriques des films d'ITO obtenus par le recuit RTA.

##### **AIII.1.1 Recuit classique (CTA)**

###### **AIII.1.1.1 Influence du taux de dopage à l'étain**

La conductivité électrique des couches minces d'ITO est fortement liée au taux de dopage à l'étain [53]. La plupart des études effectuées sur l'ITO par différentes techniques ont montré que la résistivité électrique du matériau diminue si l'on augmente la concentration en étain jusqu'à une valeur de l'ordre de 10% puis elle augmente à nouveau au-delà. Pour cette étude, nous avons préparé deux solutions à différentes concentrations en étain : 6% et 10%. La figure AIII.1 montre l'évolution de la résistance par carré en fonction du nombre de couches pour les deux concentrations 6% (a) et 10% (b). On note que la meilleure conductivité électrique est obtenue pour un taux de dopage en étain de 10 %, et ce quel que soit le nombre de couches déposées. C'est cette valeur que nous avons retenue pour la suite de

ce travail, en particulier pour les études de densification, ainsi que pour la réalisation des LEDs à base de silicium poreux.

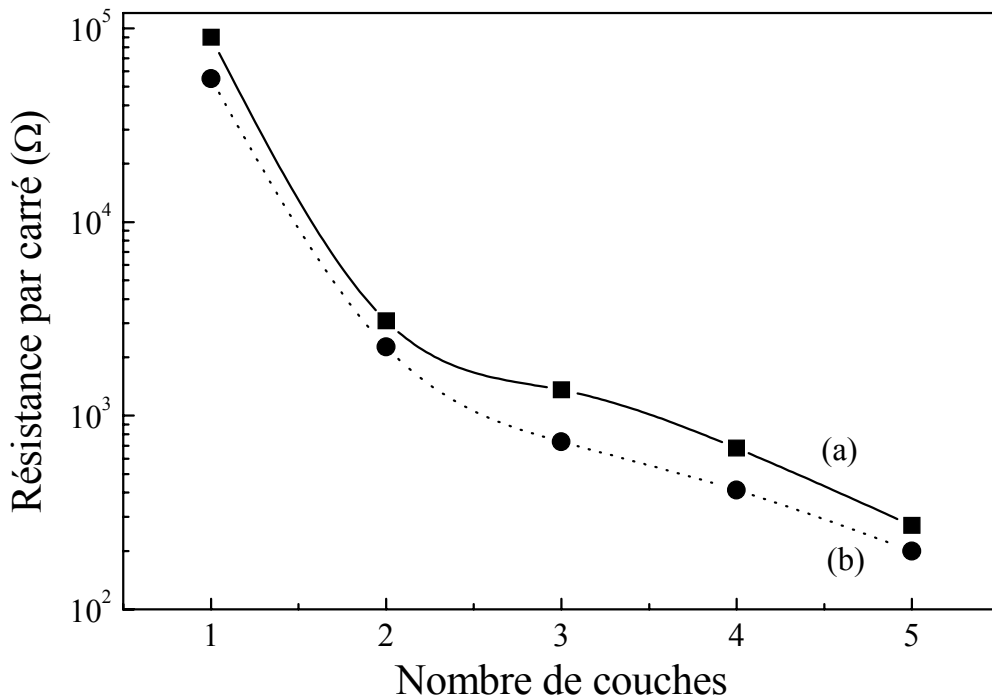


Figure AIII.1: Variation de la résistance par carré en fonction du nombre de couches pour deux taux de dopage à l'étain: 6 % (a) et 10 % (b) (les films sont recuits à l'air à 500°C durant 60 min).

#### AIII.1.1.2 Effet de la durée de recuit

La figure AIII.2 présente l'évolution de la résistance par carré en fonction du nombre de couches après un recuit classique (CTA) durant 30 min (a) et 60 min (b). On remarque une importante diminution de la résistance par carrée de la première couche à la deuxième couche pour les différents recuits de 30 min et 60 min. Cette chute de la résistance par carrée de 90 kΩ à 2 ou 3 kΩ est attribuée à priori à une meilleure percolation entre cristallites et à une augmentation de la densité du film d'ITO : ce point sera discuté au chapitre suivant. On remarque également que l'allure des courbes est la même pour les deux durées de recuit.

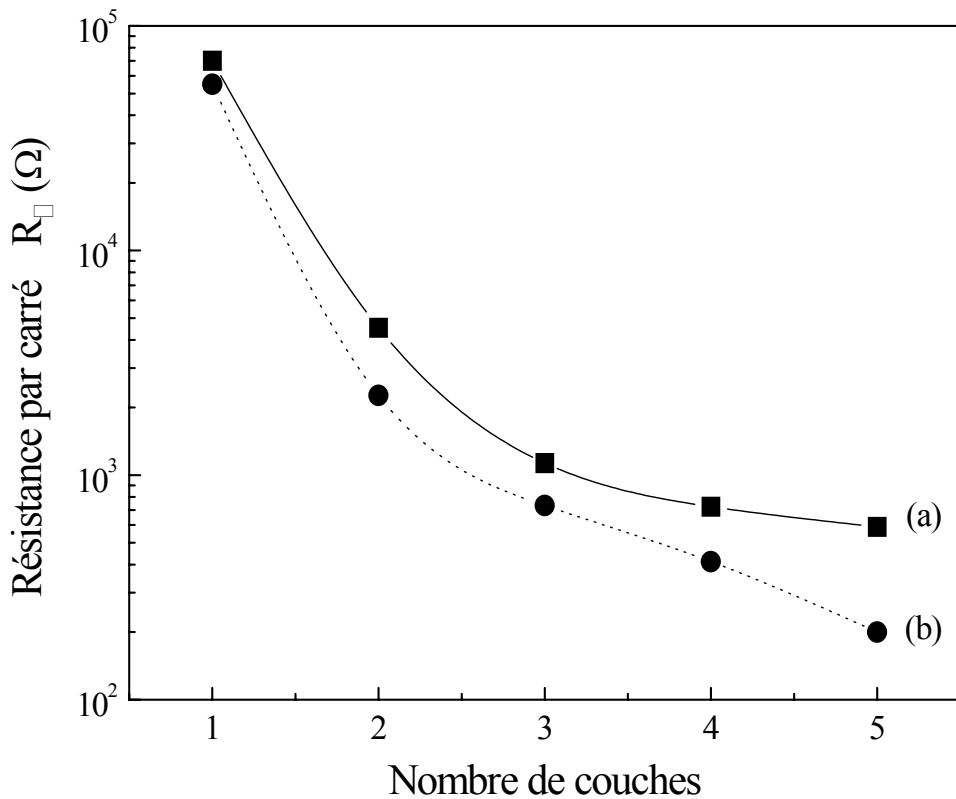


Figure AIII.2 : Variation de la résistance par carré en fonction du nombre de couches pour deux durées de recuit classique à 500 °C : 30 min (a) et 60 min (b).

### AIII.1.1.3 Effet de la température de recuit

Nous avons observé (Fig. AIII.2) qu'une augmentation de la durée de recuit de 30 min à 60 min entraîne une amélioration de la conductivité électrique. On pourrait espérer une même évolution de la conductivité en augmentant la température du recuit. Nous avons donc préparé une série d'échantillons comportant différents nombres de couches (1 à 5) recuites à 600°C pendant 60 minutes. La figure AIII.3 montre la comparaison des résistances par carré pour des films d'ITO obtenus pour les deux températures 500°C (a) et 600°C (b). On remarque qu'une augmentation de la température n'a pas amélioré la résistance par carré, mais l'a au contraire détériorée.

A partir des épaisseurs mesurées des films d'ITO nous avons pu calculer les résistivités électriques moyennes. La figure AIII.4 montre l'évolution de la résistivité des films d'ITO obtenus pour les deux température de recuit 500°C et 600°C en fonction du nombre de couches.

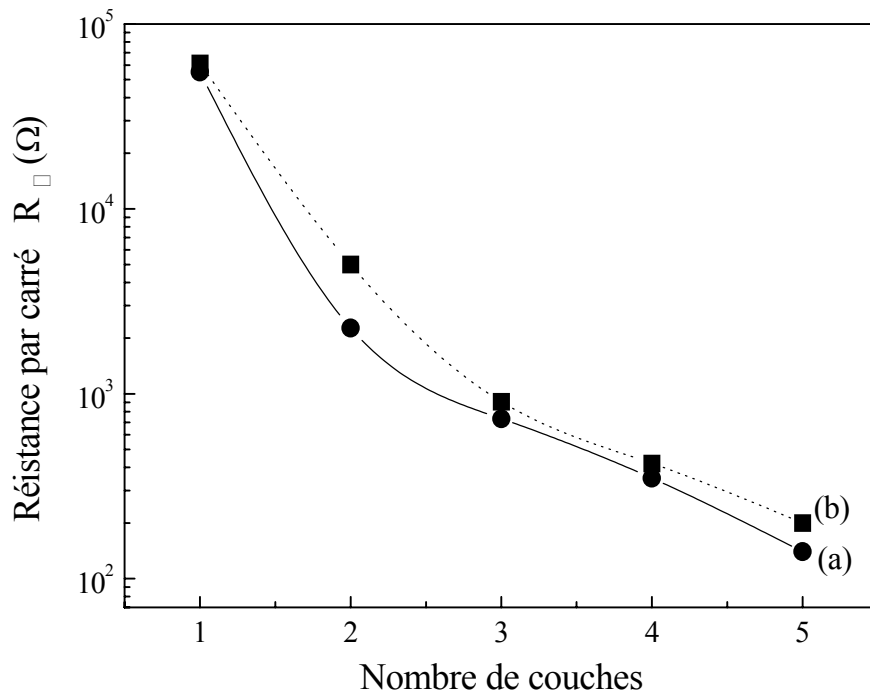


Figure AIII.3 : Variation de la résistance par carré en fonction du nombre de couches pour deux températures de recuit (durée 60 min) 500°C (a) et 600°C (b).

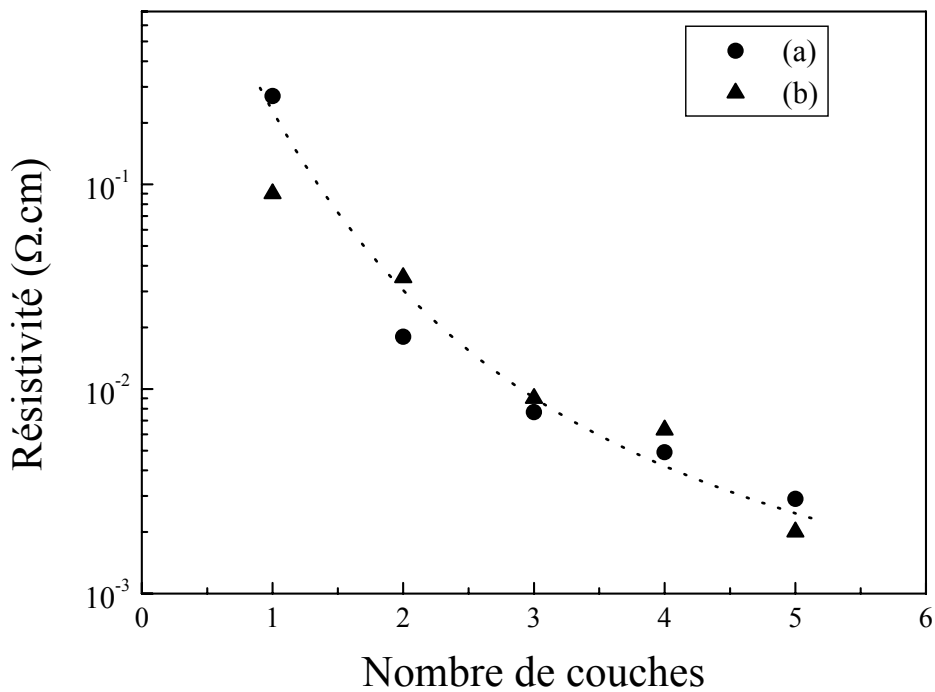


Figure AIII.4 : Variation de la résistivité en fonction du nombre de couches pour deux températures de recuit (durée 60 min) 500°C (a) et 600°C (b).

On remarque une diminution de la résistivité des films en fonction du nombre de couches, donc en fonction de l'épaisseur des films. En comparant les deux séries d'échantillons (Figure AIII.4), nous remarquons que la résistivité dépend peu de la température de recuit à nombre de couches donné. Finalement, un film d'ITO recuit CTA à 500 °C ou 600°C ayant environ 150 nm d'épaisseur présente une résistivité électrique de 2 ou 3  $10^{-3}$   $\Omega$ .cm. Ces valeurs de résistivité sont comparables à celles obtenues par Alam et al [53], en utilisant les mêmes précurseurs mais une procédure différente.

### AIII.1.2 Recuit thermique rapide (RTA)

L'intérêt de l'utilisation du procédé de recuit RTA est essentiellement le gain de temps en vue d'une production à grande échelle. La préparation d'un film d'ITO d'une résistivité de l'ordre de  $10^{-3}$   $\Omega$ .cm et ayant une épaisseur de 150 nm nécessite au moins 5 tirages suivis chacun d'un séchage pendant 30 minutes et d'un recuit CTA d'une heure. Pour obtenir un seul film d'ITO, il faut 7 à 8 heures, alors qu'en utilisant le procédé RTA une heure est suffisante.

Nous présentons la comparaison des résistances par carré des films d'ITO obtenus après recuit thermique à différentes températures en utilisant les deux procédés, à savoir le recuit thermique classique (CTA) et le recuit thermique rapide (RTA). Les figures AIII.5 et AIII.6 mettent en évidence l'intérêt du recuit thermique rapide (RTA) que nous utilisons pour la première fois pour la densification des oxydes transparents conducteurs (OTC) obtenus par la voie sol-gel. On remarque bien qu'un « bref » recuit de 6 minutes dans un four RTA permet d'obtenir des films d'ITO plus conducteurs que ceux obtenus après recuit lent dans un four classique (four à résistances) pendant 1 heure.

Outre le gain de temps pour la production, on constate que nous avons bien obtenu de meilleures propriétés électriques. On sait que la conduction dans les films minces d'ITO est assurée par les lacunes d'oxygène et les atomes d'étain substitutionnels. La diminution du temps de recuit RTA conduit probablement les films à se densifier rapidement et donc à générer un grand nombre de ces lacunes d'oxygène qui sont en partie à l'origine de la conduction électrique dans les films d'ITO [65].

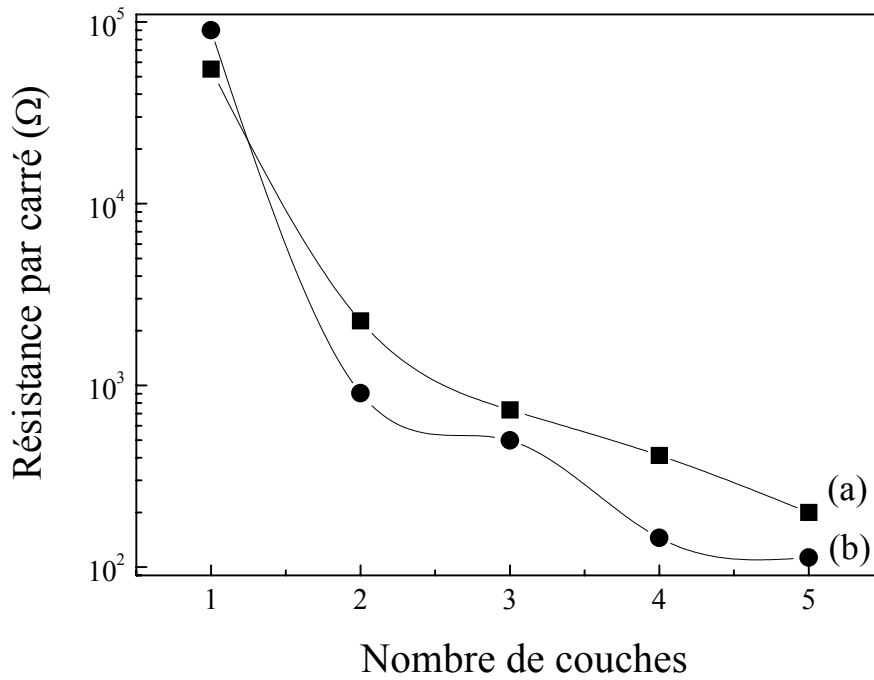


Figure AIII.5 : Variation de la résistance par carré en fonction du nombre de couches lors d'un recuit à 500°C : recuit CTA pendant 60 min (a) et recuit RTA pendant 6 min (b).

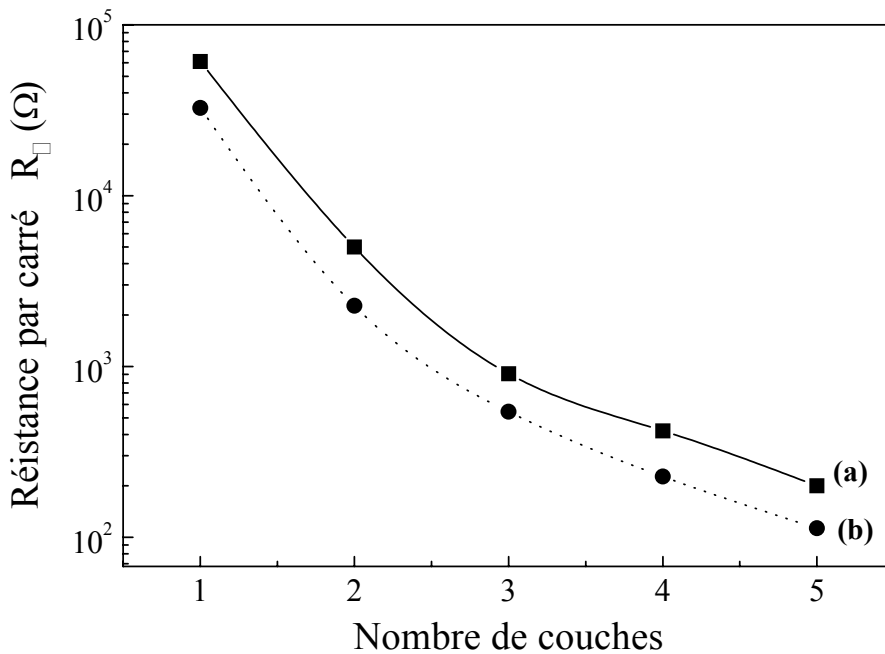


Figure AIII.6 : Variation de la résistance par carré en fonction du nombre de couches lors d'un recuit à 600°C : recuit CTA pendant 60 min (a) et recuit RTA pendant 6 min (b).

Dans le tableau AIII.1 nous avons porté les épaisseurs et les résistivités de quelques films d'ITO obtenus par CTA et RTA pour comparaison.

Type de recuit	Nombre de couches	Épaisseur (nm)	Résistivité ( $10^{-3} \Omega.cm$ )
CTA	2	70	35
	4	116	6.2
RTA	2	62	14
	4	85	1.5

*Tableau AIII.1: Epaisseurs et résistivités des films d'ITO obtenus par les deux types de recuit CTA et RTA à 600°C pour deux et quatre couches.*

Pour un film d'ITO de 4 couches recuit CTA on note une résistivité de  $6.2 \cdot 10^{-3} \Omega.cm$ , alors qu'elle vaut  $1.5 \cdot 10^{-3} \Omega.cm$  pour un recuit RTA. On peut en déduire que l'utilisation du procédé RTA conduit à une conductivité électrique quatre fois supérieure à celle obtenue par le procédé de recuit classique. Dans le chapitre suivant, nous tenterons d'établir un lien entre les propriétés électriques des films d'ITO, leur morphologie et leurs densités.

## **AIII.2 Propriétés optiques des films d'ITO**

### **III.3.1 Transmission optique**

L'ITO est un semi-conducteur à large gap de l'ordre de 3.7 eV. Il doit donc être transparent à la lumière visible. Des mesures de la transmission optique de nos films d'ITO obtenus par voie sol-gel sont indispensables pour déterminer leurs performances optiques. Sur la figure AIII.7 sont portés les spectres de transmission optique pour différents nombres de couches. Les mesures de transmission sont réalisées sur des films recuits à 500°C en utilisant les deux types de recuit CTA (Fig. III.7) et RTA (Fig. III.8).



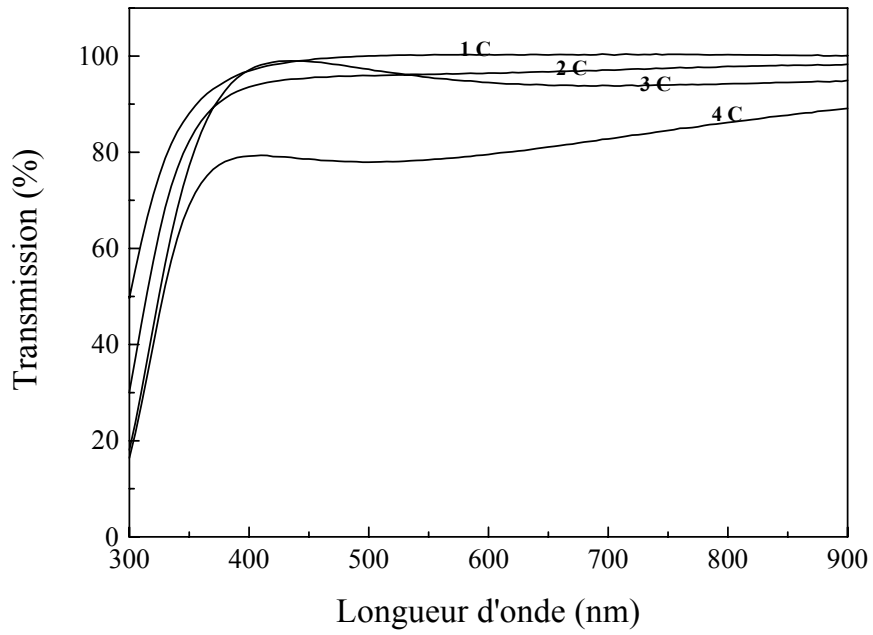


Figure AIII.7: Variation de la transmission optique des films d'ITO recuits CTA à 500°C pendant 1 heure en fonction du nombre de couches (C).

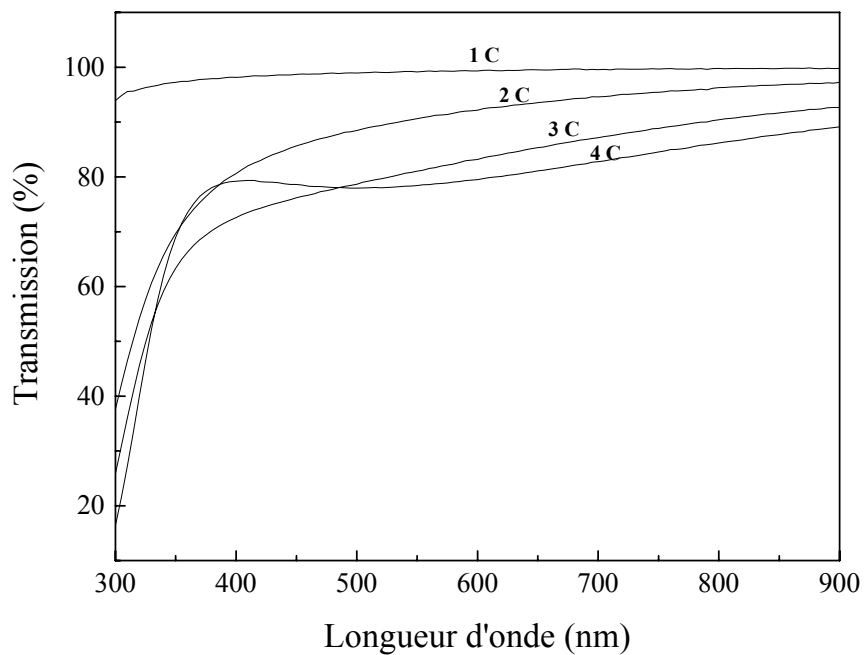


Figure AIII.8: Variation de la transmission optiques des films d'ITO (at. 10% Sn) recuits RTA à 500°C en fonction du nombre de couches (C).

Une première constatation est qu'une couche unique, qu'elle soit obtenue par recuit CTA ou RTA, présente une transmission optique qui avoisine 100%. Cette transmission optique diminue en augmentant l'épaisseur du film d'ITO, i.e. en augmentant le nombre de couches. On note aussi que pour le film de 4 couches recuit CTA, la transmission est de l'ordre de 80% : combinée à une résistivité de l'ordre de  $6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ . Ces valeurs font d'un tel film un bon candidat à l'application en tant qu'électrode transparente et conductrice.

### AIII.3.2 Gap optique

L'absorption fondamentale correspond à l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et ce seuil brutal de l'absorption peut être utilisé pour déterminer la valeur de la bande interdite (gap) [66].

Pour des transitions directes permises, ce qui est le cas de l'oxyde d'indium, le coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de l'énergie du photon  $h\nu$  s'exprime de la manière suivante :

$$\alpha(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^{1/2} \text{ pour } h\nu > E_g$$

où  $A^*$  est une constante dépendant du matériau [66] et  $E_g$  la valeur du gap.

La densité optique ( $DO^2$ ) définie comme  $\log(100/T)$  où  $T$  est le coefficient de transmission, est proportionnelle au coefficient d'absorption. Si on porte alors sur un graphe  $DO^2$  en fonction de  $h\nu$ , on obtient une droite dont l'intersection avec l'axe des abscisses permet de déterminer la valeur de  $E_g$ .

La figure AIII.10 montre le tracé de  $DO^2 = f(h\nu)$  pour un échantillon d'ITO 5 couches obtenu par un recuit classique à 500°C pendant 1 heure. A partir de ce tracé nous obtenons un gap de 3.54 eV. Cette valeur de la largeur de la bande interdite est du même ordre que celles citées dans la littérature pour les films d'ITO obtenus par différentes techniques [67].

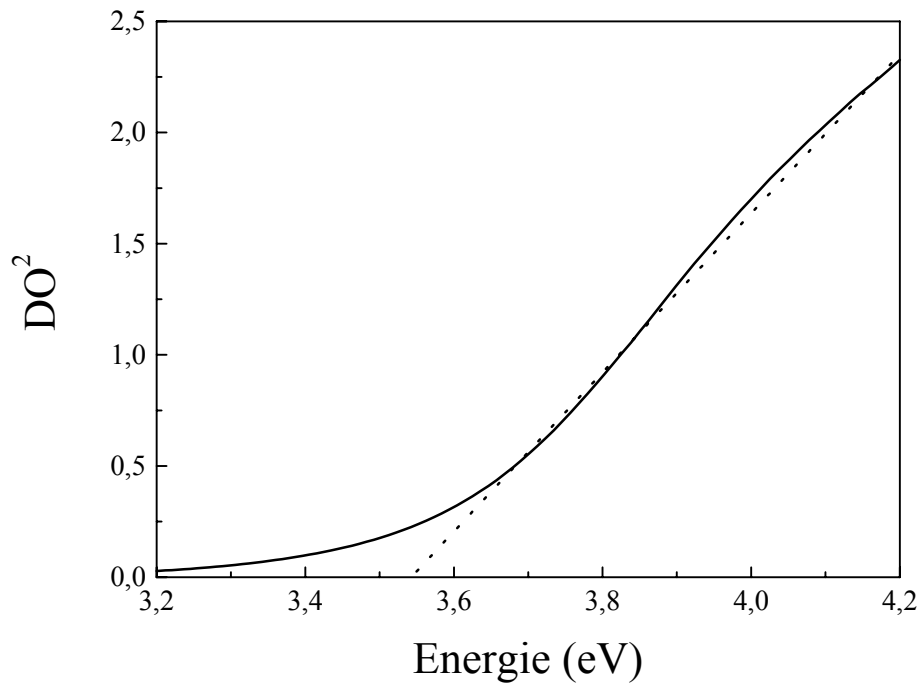


Figure AIII.10 : Détermination du gap optique d'un film d'ITO 5 couches obtenu par recuit classique à 500°C pendant 1 heure.

### AIII.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné les propriétés électriques et optiques des films minces d'ITO obtenus par voie sol-gel. Nous avons noté une importante dépendance des propriétés électriques vis à vis des paramètres de préparation des films. Un taux de dopage en étain de 10% conduit à des films meilleurs conducteurs que ceux obtenus pour un taux de dopage de 6%. Nous avons noté aussi une importante diminution de la résistivité électrique en augmentant le nombre de couche, c'est à dire en augmentant les épaisseurs des films. Nous avons montré également qu'une augmentation de la température de recuit ne donne pas nécessairement une amélioration de la conductivité électrique.

L'utilisation du recuit rapide RTA pour la densification des films d'ITO sol-gel a donné entière satisfaction, vu que les propriétés électriques sont améliorées par rapport à celles obtenues par le procédé classique (CTA).

Les propriétés optiques et électriques de tels films multicouches d'ITO en font de bons candidats pour des applications en micro ou optoélectronique.

## AIV

### Microstructure et densification des films d'ITO

*Les propriétés électriques et optiques des films multicouches d'ITO obtenus par la voie sol-gel sont étroitement liées à l'épaisseur, c'est à dire au nombre de couches déposées, la taille des cristallites et la densité du matériau étant fortement fonction des étapes de recuit après dépôt. Une étude par microscopie électronique en transmission (MET) s'avère donc d'un grand intérêt pour corrélérer les propriétés électriques et optiques à la microstructure des films. La densité des films a été déterminée par spectrométrie RBS couplée à la détermination directe des épaisseurs par observation MET en coupe transverse.*

#### AIV.1 Etude structurale par MET

##### AIV.1.1 Films obtenus par recuit classique CTA

###### AIV.1.1.1 Film monocouche

La figure AIV.1 montre une image obtenue par MET en coupe transverse d'une couche d'ITO (10% Sn) obtenue après un recuit à 500°C pendant une heure. En observant cette image on en déduit premièrement l'épaisseur de cette couche ; elle vaut 60 nm. Ayant mesuré la résistance par carré  $R_{\square}=45 \times 10^3 \Omega$ , on en déduit sa résistivité  $\rho = 2.7 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ . On remarque aussi que le film d'ITO possède un bon état de surface avec une rugosité comprise entre 5 et 10 nm (soit inférieure à la taille d'un cristallite).

Cette image révèle que le film d'ITO est un matériau polycristallin composé de cristallites de taille 10 à 15 nm. Les cristallites d'ITO formant le film sont répartis de façon isotrope dans toute l'épaisseur du film. Nos films d'ITO obtenus par voie sol-gel ne présentent pas la structure « colonnaire » observée dans les films déposés par pulvérisation [68]: dans ce cas les cristallites croissent perpendiculairement à la surface du substrat et leur forme est celle d'un cylindre de base quasi-circulaire qui s'évase vers la surface.

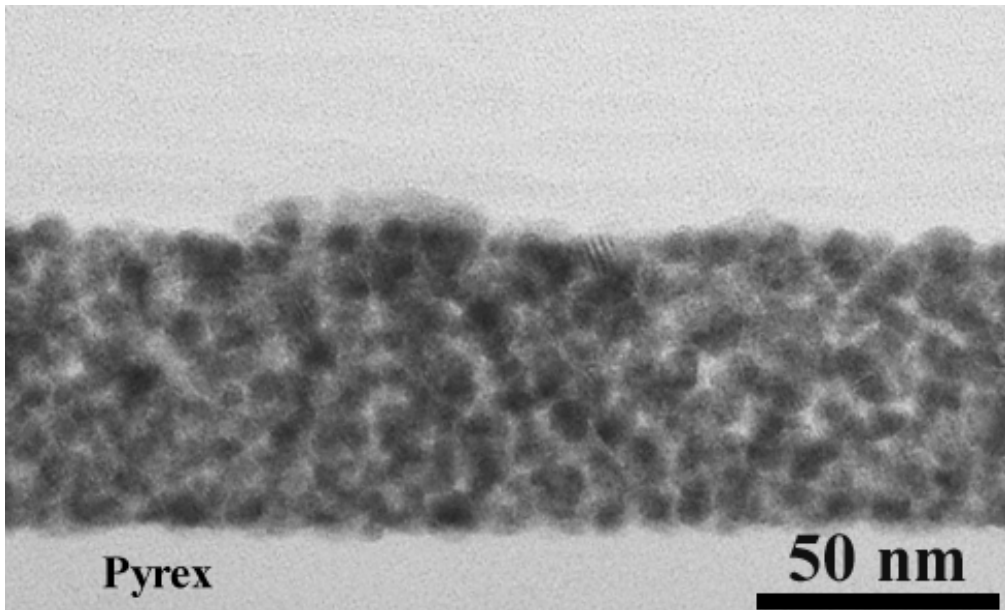


Figure AIV.1: Image MET en coupe transverse d'un film monocouche après recuit CTA à 500°C pendant 1 heure.

Le diagramme de diffraction électronique (d.d.e.) en Fig. AIV.2 correspondant à la figure AIV.1 est composé d'anneaux caractéristiques de la structure cubique d' $\text{In}_2\text{O}_3$  avec un paramètre de maille  $a = 1.0117\text{nm}$  et le groupe d'espace est  $Ia\bar{3}$ . Aucune autre phase n'est détectée.

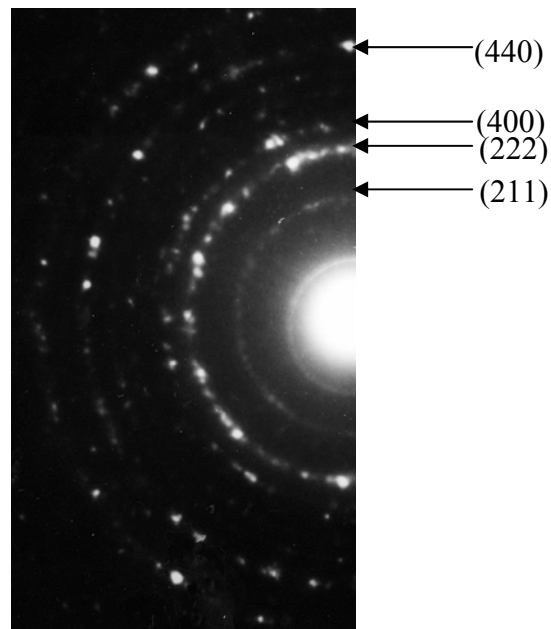
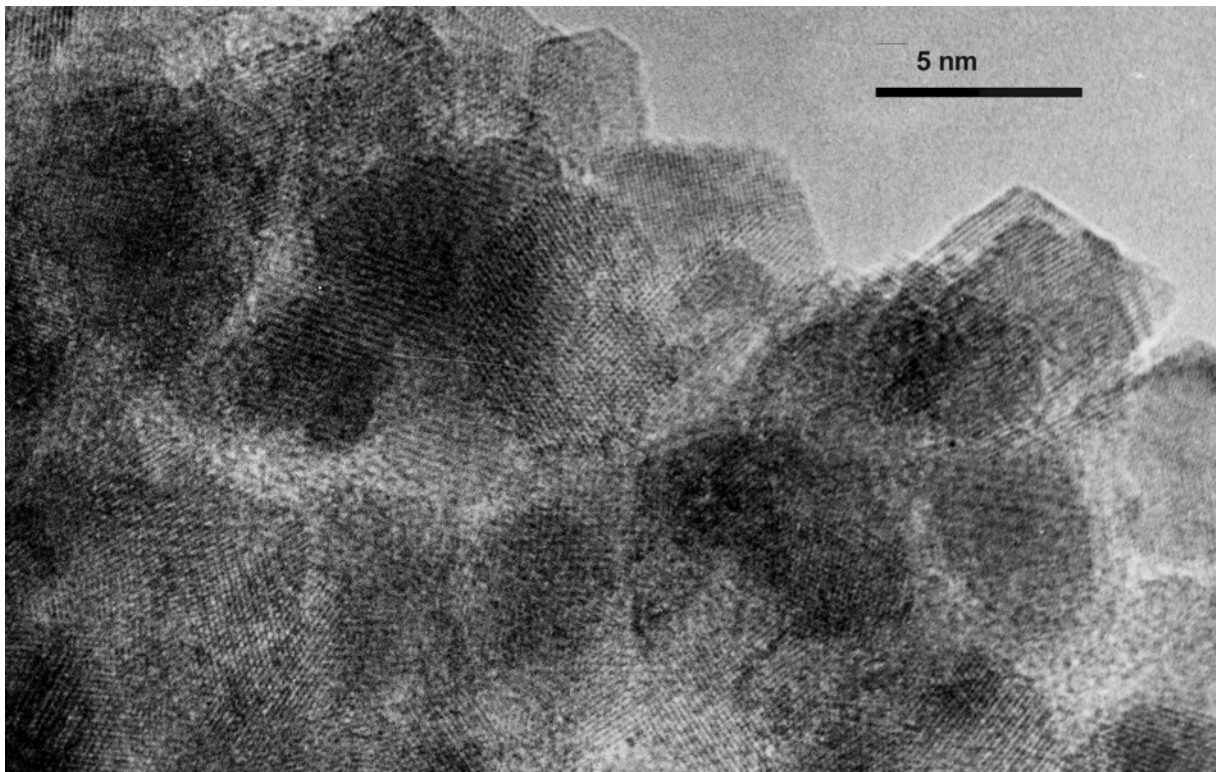


Figure AIV.2: Diagramme de diffraction électronique (d.d.e.) pris sur film monocouche après recuit à 500°C pendant 1 heure.

Les raies les plus intenses sont facilement identifiables : elles correspondent aux réflexions systématiques par les familles de plans (211), (222), (400) et (440). Les mêmes réflexions sont activées dans les images de microscopie électronique à haute résolution (METHR). La figure AIV.3 reproduit une image METHR obtenue sur un échantillon d'ITO de deux couches recuites à 500°C pendant 1 heure. La structure polycristalline du film d'ITO apparaît clairement. Les réflexions donnant naissance à l'image du réseau cristallin sont les mêmes que celles identifiées sur d.d.e.



*Figure AIV.3: Image METHR d'un film de deux couches après recuit CTA à 500°C pendant 1 heure.*

#### **AIV.1.1.2 Films multicouches**

Alors que de nombreux travaux ont été publiés sur les multicouches d'ITO obtenues par voie sol-gel, très peu d'auteurs se sont intéressés à une étude approfondie par MET en coupe transverse. Au cours de notre travail, nous avons constaté combien une étude de la microstructure des multicouches permet de mieux comprendre propriétés optiques et électriques.

La figure AIV.4 montre une image obtenue par MET en coupe transverse (a) et le d.d.e. correspondant (b) d'un échantillon d'ITO de 4 couches. Après tirage, chaque couche est séchée puis recuite à 500°C pendant une heure, en conséquence, la première couche a subi quatre recuits, la deuxième trois recuits, la troisième deux recuits et finalement la quatrième un seul recuit.

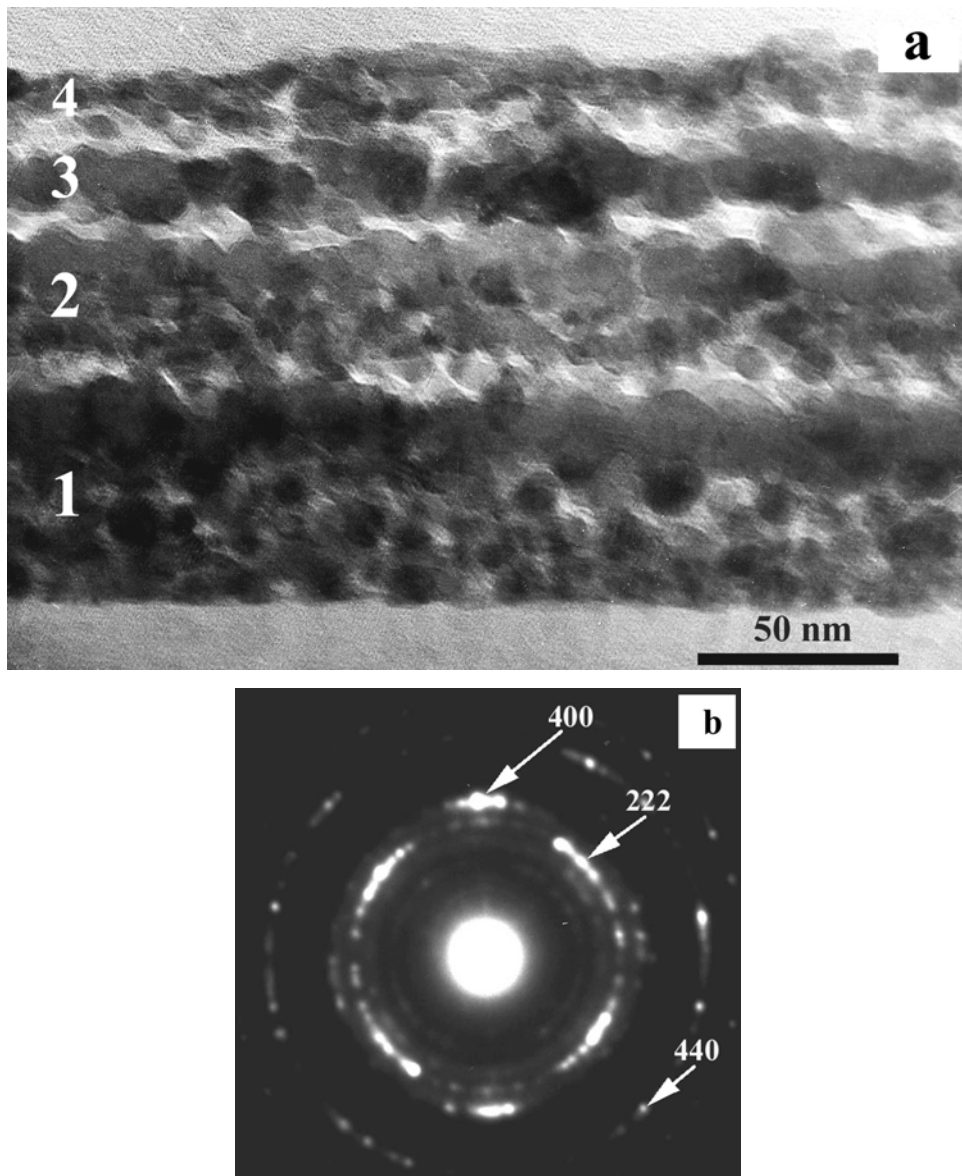


Figure AIV.4: Image MET en coupe transverse d'un film de 4 couches après recuit CTA à 500°C pendant 1 heure (a) et le d.d.e. correspondant (b).

Les quatre couches sont facilement discernables (1 à 4 sur la figure AIV.4 (a)) car mises en évidence par l'existence de régions denses, parallèles à la surface du substrat, et séparant des régions moins denses. Une première constatation est l'inhomogénéité des

épaisseurs des quatre couches qui sont tirées dans les mêmes conditions. La première couche est plus épaisse que la deuxième, elle-même plus épaisse que la troisième et la quatrième. Les régions denses qui se trouvent à l'interface entre deux couches successives, ont l'aspect de « croûtes ». Même à la surface de la quatrième et dernière couche, on note la présence d'une croûte toutefois moins épaisse. De telles croûtes ont été observées également dans les multicouches de  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  obtenues par voie sol-gel [54]. L'on voit sur la figure AIV.4, que la taille des cristallites varie de 5 nm jusqu'à 30 nm. Dans les croûtes se trouvent les cristallites les plus gros et l'on remarque un très bon contact entre ces cristallites.

Sur le d.d.e. (Fig. AIV.4 (b)) de ce film de quatre couches, on retrouve bien la structure cubique de l'oxyde d'indium. La comparaison de ce diagramme de diffraction avec celui d'une monocouche (Fig. AIV.2) révèle l'existence d'une texture de direction préférentielle [100] perpendiculaire au plan du substrat : cette texture se développe principalement dans les croûtes. Lors des dépôts successifs, la pénétration du sol dans le matériau poreux sous-jacent et le nouveau recuit qu'il subit, font que les cristallites se trouvant à l'interface recristallisent sous contraintes particulières dans le plan des couches, entraînant l'orientation préférentielle observée. L'orientation des cristallites formant la croûte, est visualisée par exemple en figure AIV.5 reproduisant une image METHR obtenue sur la première couche, montrant l'interface entre la croûte (A) et le corps de la couche. Cette image confirme bien l'orientation préférentielle [100] des cristallites formant la croûte, alors que les cristallites formant le cœur de la couche sont orientés de manière aléatoire. Dans la croûte est visualisé un cristallite présentant la direction [100] perpendiculaire au plan du substrat.

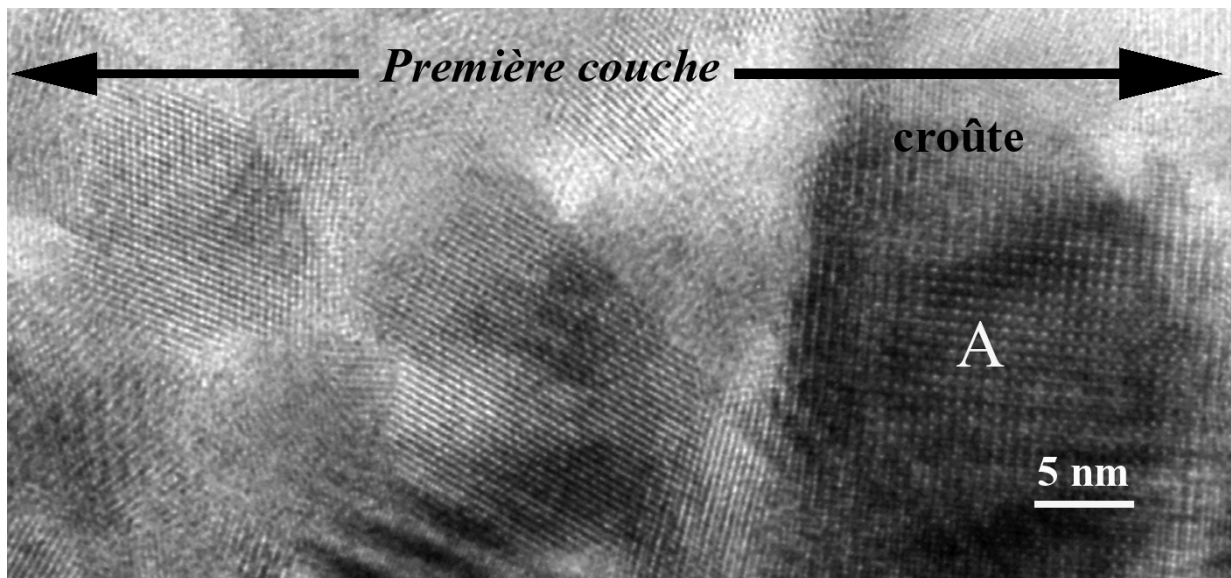


Figure AIV.5: Image METHR montrant l'interface entre le corps et la croûte de la première couche d'un film de 4 couches, recuit CTA à 500°C pendant 1 heure.



Pour confirmer notre hypothèse sur l'origine des croûtes, nous avons préparé des films de quatre couches recuits de manière différente: les tirages des quatre couches sont seulement séparés par l'étape de séchage (Fig. AIV.6) ; l'ensemble subit ensuite un seul recuit à 500°C pendant 1 heure.

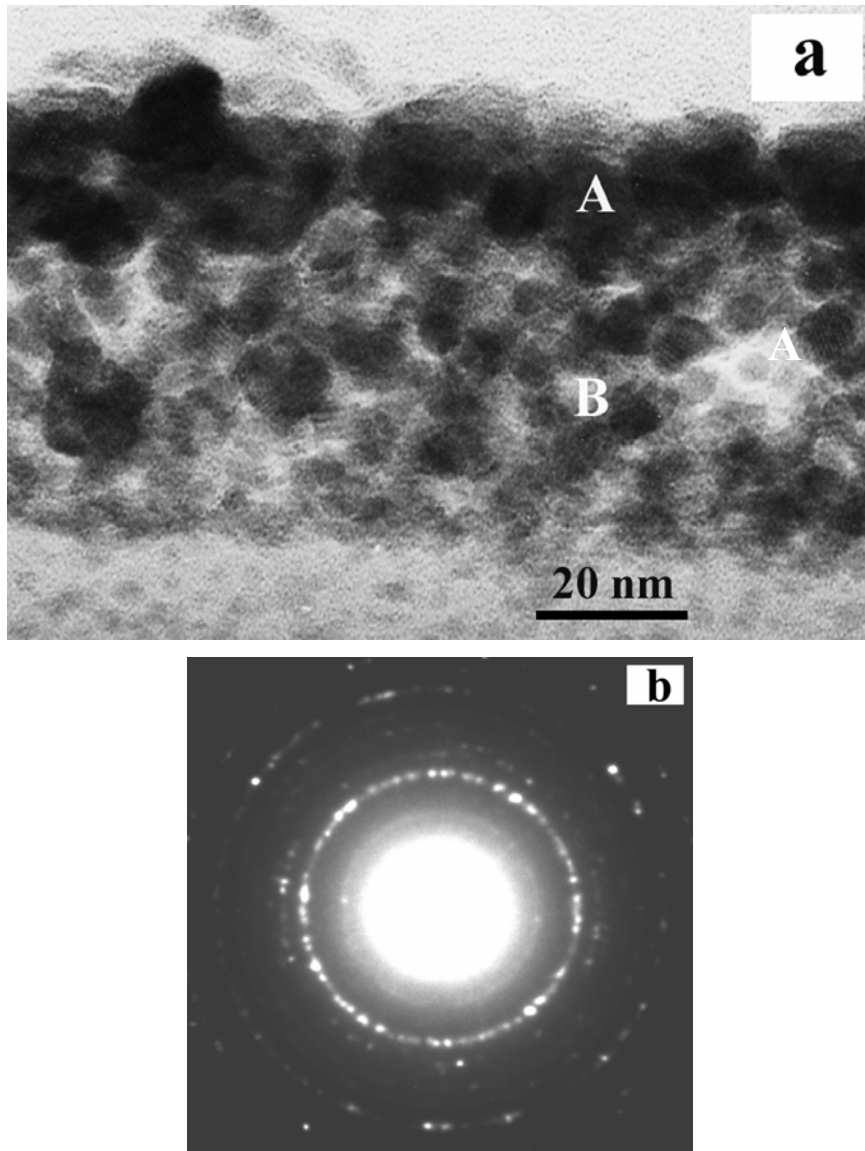


Figure AIV.6: Image MET en coupe transverse d'un film d'ITO de 4 couches obtenu après un seul recuit final des quatre couches à 500°C pendant 1 heure (a) et le d.d.e. correspondant (b).

On constate que l'épaisseur de ce film est de l'ordre de 70 nm à comparer aux 116 nm du recuit standard. Or l'on s'attend à ce que les couches recuites le moins longtemps, donc les moins densifiées, soient les plus épaisses. Nous pensons que dans le cas de quatre couches tirées successivement seulement après séchage à 150 °C, il apparaît un phénomène de redissolution dans le sol de la couche déjà tirée et séchée. Pour confirmer cette hypothèse nous

avons effectué un test de dissolution d'une couche séchée dans le sol d'ITO et nous avons constaté que la couche est totalement dissoute après quelques minutes de trempage dans le sol d'ITO. Le trempage pendant une trentaine de secondes avant le tirage de chaque couche séchée a pu donc dissoudre une partie de la couche précédente, de là des épaisseurs plus faibles que celles attendues. Le film d'ITO correspondant présente une région plus dense (A sur Fig. AIV.6 a) et une partie moins dense B. La présence d'une seule croûte bien apparente dans ce film, nous conduit à penser que la formation de cette croûte n'est pas à attribuer uniquement à la pénétration de la solution dans la couche précédente, et un autre phénomène se produit pendant le recuit. Ci-après nous présentons la microstructure des films d'ITO obtenus par un recuit RTA, et mettons en évidence l'absence de ce type de croûtes. La densification des films d'ITO lors du recuit classique dans un four à résistances est obtenue par élimination lente des solvants entraînant une transformation structurale à l'échelle atomique. Le chauffage lors d'un recuit classique entraîne la formation des premiers cristallites à la surface du film d'ITO de par la diffusion thermique opérant depuis la surface. Ceci induit la formation de cristallites de taille plus importante et une densification plus grande qu'au centre du film. En effet la figure IV.6 (a) met en évidence la forte porosité au cœur du film, qui induit une mauvaise percolation entre les grains et par suite une faible conductivité électrique. Pour ce type d'échantillon, nous avons noté une forte résistance par carré ( $R_{\square}=1800\Omega$ ) en comparaison de celle ( $R_{\square}=300\Omega$ ) mesurée sur les multicouches ayant subi quatre recuits à 500°C (après chaque étape de séchage).

Le diagramme de diffraction (Fig. IV.6 b) de ce film multicouches ayant subi un seul recuit à 500°C n'indique plus d'orientation préférentielle.

Finalement, la formation des croûtes paraît résulter de deux facteurs : la pénétration du sol dans la couche sous-jacente d'une part, le cycle de séchage et de recuits utilisés d'autre part. La densité du matériau dans ces croûtes est appelée à exercer une influence importante sur les propriétés électriques.

### **AIV.1.1.3 Effet de la température de recuit sur la morphologie et la structure des multicouches**

Dans le chapitre AIII, nous avons remarqué que l'augmentation de la température de recuit n'a pas amélioré les propriétés électriques des films, et qu'elle les a même dégradées. Dans ce paragraphe nous présentons l'étude par MET en coupes transverses de multicouches d'ITO ayant subi un recuit CTA à 600 °C pendant une heure après chaque tirage. La figure

AIV.7 reporte une image par MET en coupe transverse (a) et le d.d.e. correspondant (b) d'un film de 2 couches. On distingue les deux couches séparées par une croûte.

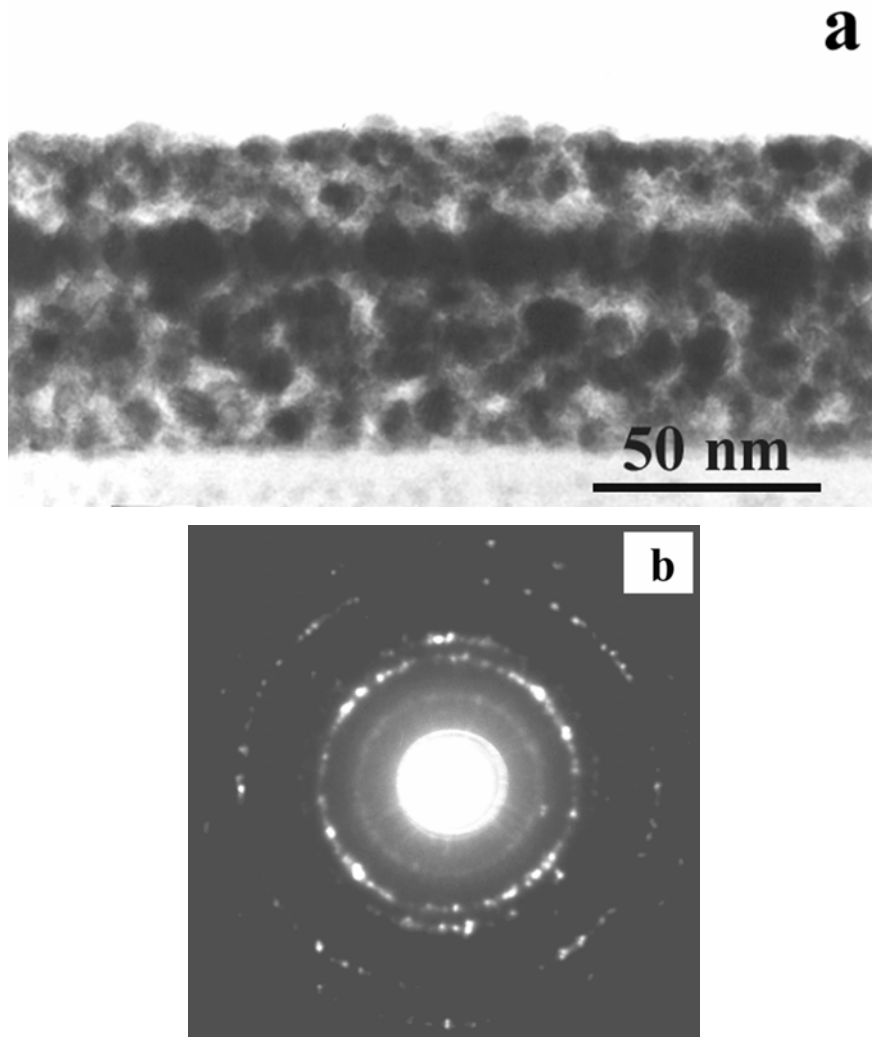


Figure AIV.7 : Image MET en coupe transverse (a) et le d.d.e. correspondant (b) d'un film de 2 couches après recuit CTA pendant 1 heures à 600°C.

La taille des cristallites varie de 10 à 30 nm, ordre de grandeur presque analogue à celui obtenu dans les films recuit à 500°C. À l'interface entre couches, on note la présence de la croûte qui a une épaisseur de l'ordre de la taille d'un seul cristallite alors que la surface du film est exempte de croûte. Le diagramme de diffraction électronique (Fig. AIV.7 b) montre les réflexions de la structure d' $\text{In}_2\text{O}_3$  cubique comme précédemment. On ne note plus ici la présence de direction préférentielle. Ceci est probablement dû à la faible épaisseur de la croûte qui ne dépasse pas les 20 nm. Compte tenu de l'incertitude liée à la rugosité en surface et à la porosité, on peut estimer que la première couche a une épaisseur de l'ordre de 50 nm, alors que la seconde couche mesure seulement 20 nm d'épaisseur. L'épaisseur globale du film

étant de 70 nm, ce film a une résistance par carré de l'ordre de 5000  $\Omega$  et par suite une résistivité électrique  $\rho = 3.5 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ .

Nous présentons aussi une image MET en coupe transverse (Fig. AIV.8 a) et le d.d.e. correspondant (Fig. AIV.8 b) d'un film de quatre couches recuites à 600°C pendant 1 heure.

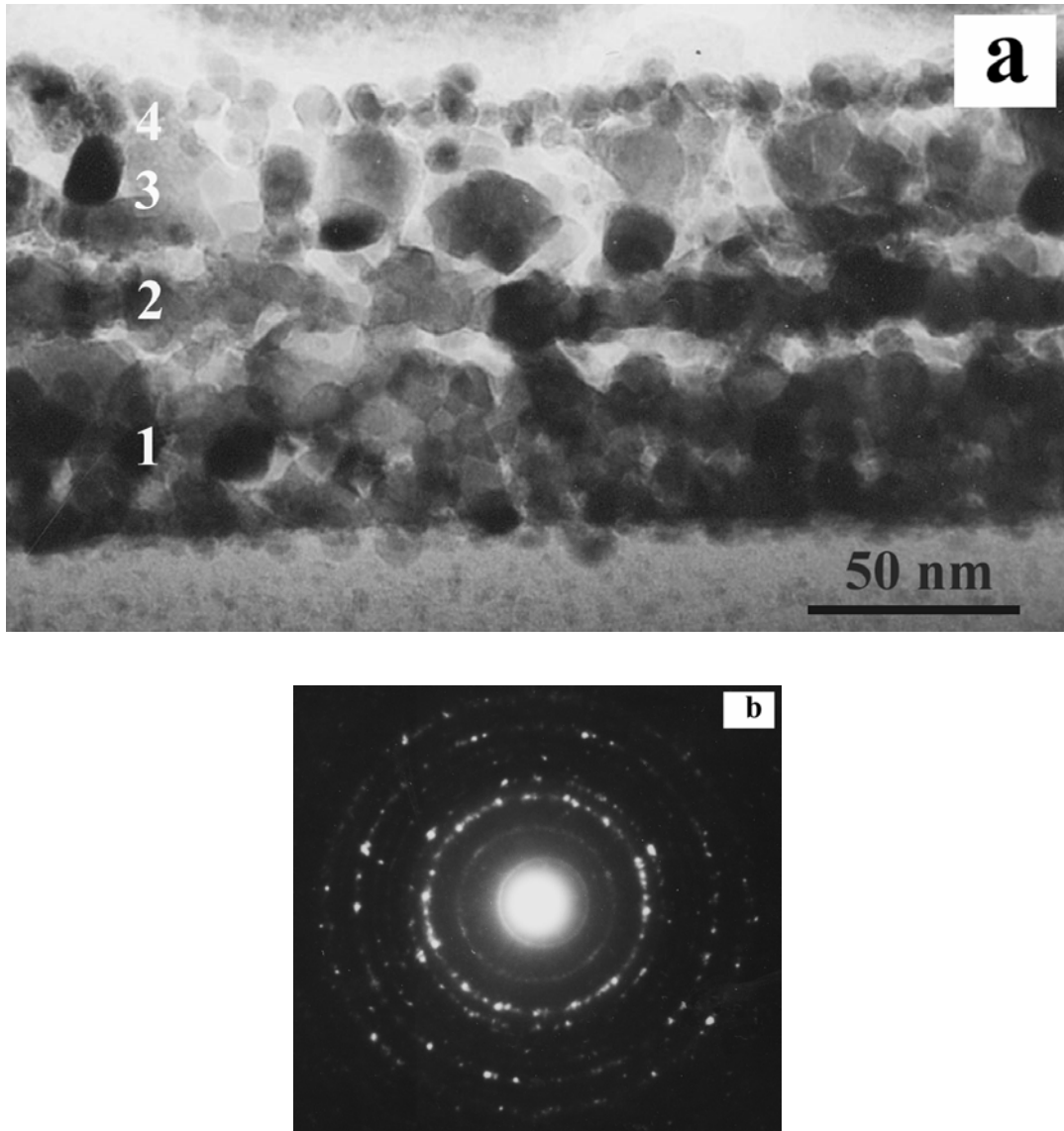


Figure AIV.8 : Image MET en coupe transverse (a) et le d.d.e. correspondant (b) d'un film de 4 couches après recuit CTA pendant 1 heures à 600°C.

Ce film a une épaisseur de 116 nm, plus faible que celle du film de quatre couches recuites à 500°C (125 nm). L'élévation de la température de recuit entraîne donc une meilleure densification du film.

Dans ce film il est difficile de distinguer les limites effectives des quatre couches (voir agrandissement présenté Fig. AIV. 9) hormis pour la première couche qui est la plus épaisse et mesurerait environ 40 nm. Les autres couches ont des épaisseurs plus faibles, et on note dans ces couches la présence de cristallites de grandes tailles pouvant atteindre 40-50 nm. Ceci donne au film une structure polycristalline très complexe. La taille des cristallites varie dans l'ensemble de 10 à 50 nm. Porosité résiduelle et mauvais contact entre grains induisant une mauvaise percolation entre les cristallites expliquent la diminution observée de la conductivité électrique par rapport au film recuit à 500°C.

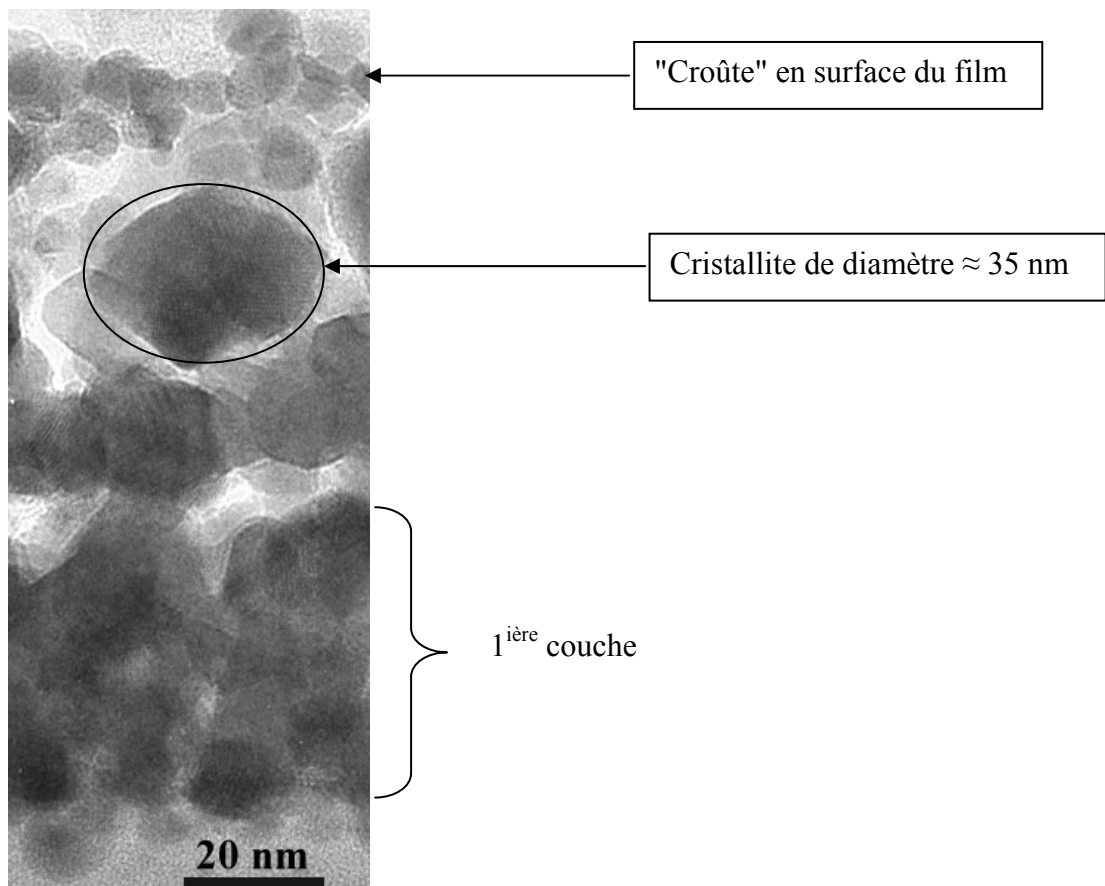


Figure AIV. 9: Image MET à plus fort grossissement du film 4 couches recuit CTA à 600°C.

#### AIV.1.2 Films obtenus par recuit rapide RTA

Dans le chapitre précédent nous avons montré l'intérêt du recuit RTA en égard aux performances électriques des films multicouches. Dans ce paragraphe une étude par MET de la microstructures de ces films permettra de corréler leurs propriétés structurales à leurs propriétés électriques.

Pour le recuit RTA nous avons supprimé l'étape de séchage qui nous paraît relativement longue (30 minutes) au regard d'un processus de recuit rapide (cette étape de séchage est indispensable pour les films CTA, car elle permet d'éviter la formation de craquelures depuis la surface du film [58]). Le recuit RTA est appliqué au film immédiatement après tirage de chaque couche. Les films ainsi obtenus par RTA ont un très bon état de surface et aucune craquelure n'a été observée.

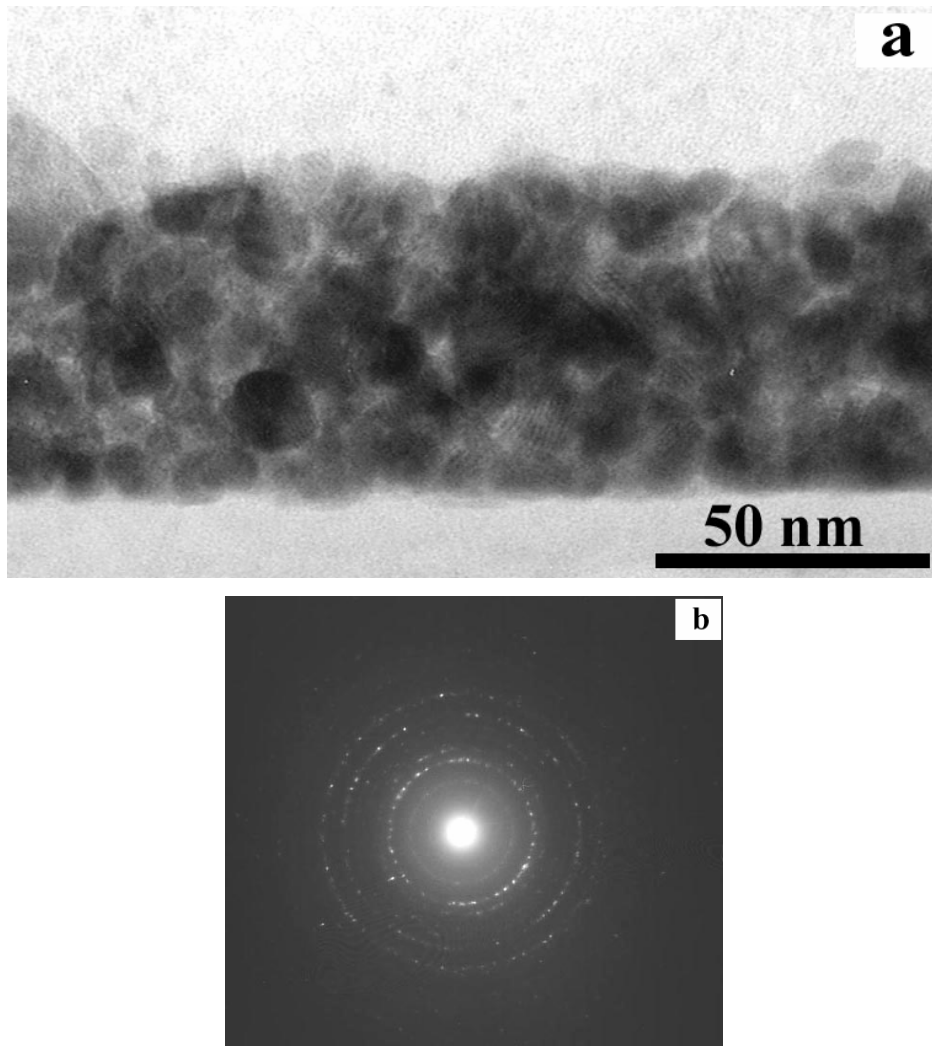


Figure AIV.10 : Image MET en coupe transverse (a) et d.d.e. (b) d'un film de 2 couches recuit RTA à 600°C pendant 6 min.

La Figure AIV.10 montre une image en MET en coupe transverse (a) et le d.d.e. (b) d'un film de deux couches obtenus par recuit RTA à 600°C pendant 6 min. Ce film présente une épaisseur totale de l'ordre de 62 nm, alors que pour un film de deux couches recuites à la même température par recuit CTA l'épaisseur est de 70 nm. Comparé aux CTA, le film RTA

ne présente plus de croûtes ni à l'interface, ni en surface de la seconde couche. On ne peut pas distinguer ici les deux couches qui composent un film homogène. L'homogénéité de la structure entraîne une meilleure percolation entre cristallites qui induit l'amélioration de la conductivité électrique observée.

Le d.d.e. (Fig. AIV.10 (b)) est composé d'anneaux qui correspondent à la structure cubique d' $\text{In}_2\text{O}_3$ . Aucune autre phase n'est détectée dans ces films RTA. On n'observe pas non plus d'orientations préférentielles : ceci est lié à l'homogénéité du film et à l'absence de croûtes. Ces caractéristiques d'un film RTA de deux couches sont également valables pour un film de quatre couches (Fig. AIV.11).

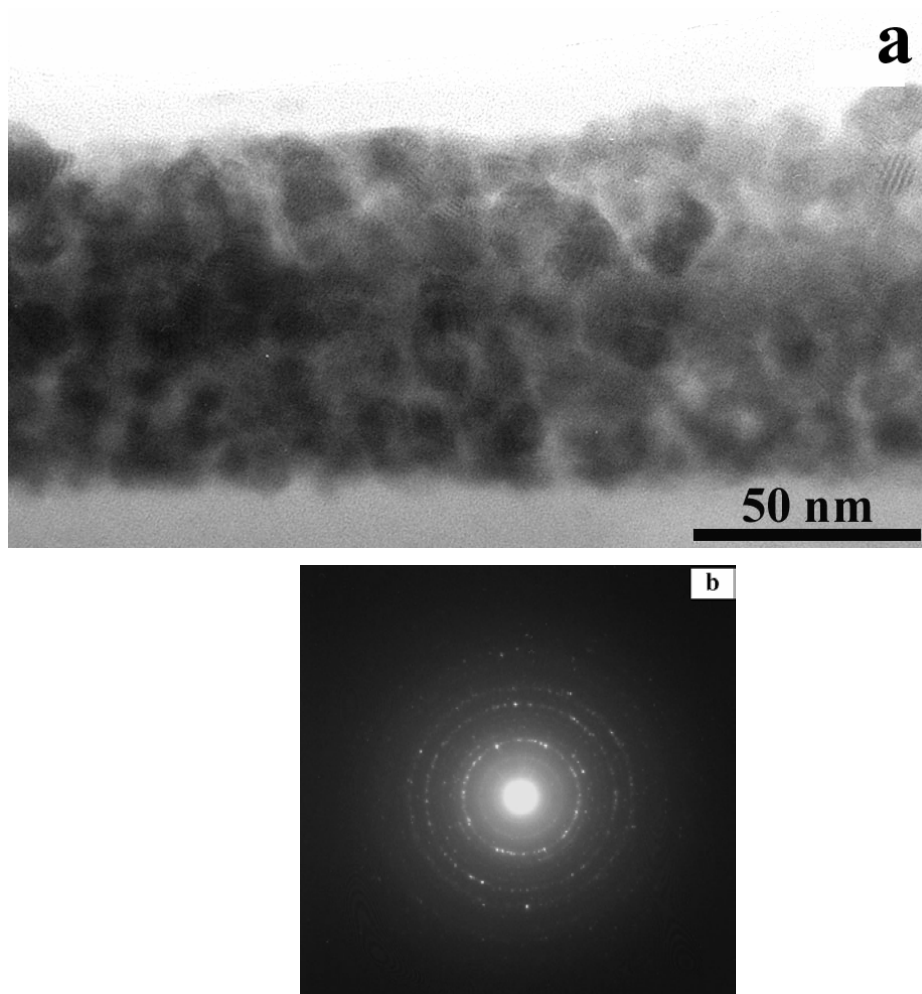


Figure IV.11 : Image MET en coupe transverse (a) et le d.d.e. (b) d'un film de 4 couches recuit RTA à 600°C pendant 6 min.

L'épaisseur d'un tel film est de 85 nm, épaisseur largement inférieure à celle d'un film 4 couches obtenu par CTA (125 nm). On note l'homogénéité du film en épaisseur et surtout une homogénéité de la taille des cristallites ainsi qu'un très bon contact entre cristallites.

L'étude de la microstructure de ces films 2 et 4 couches obtenus par RTA à 600°C, nous a permis de mieux comprendre l'origine de l'amélioration des propriétés électriques. Dans le chapitre précédent nous avons attribué a priori cette amélioration de la conductivité électrique dans ces films RTA à la réduction du temps de recuit qui induit une importante concentration de lacunes d'oxygène responsables de la conduction électrique. En observant ces images des films RTA, nous avons pu déduire qu'ils présentent une importante percolation entre cristallites et une bonne homogénéité en épaisseur. Ceci joue aussi un rôle important dans la conduction électrique.

Sur la figure AIV.12 nous montrons une image MET d'un film d'ITO de 4 couches recuit RTA à 500°C. Ce film présente une particularité par rapport à tous les autres films étudiés dans ce travail : le tirage des couches a été effectué à vitesse élevée (25 cm.min<sup>-1</sup> contre 8 cm.min<sup>-1</sup>).

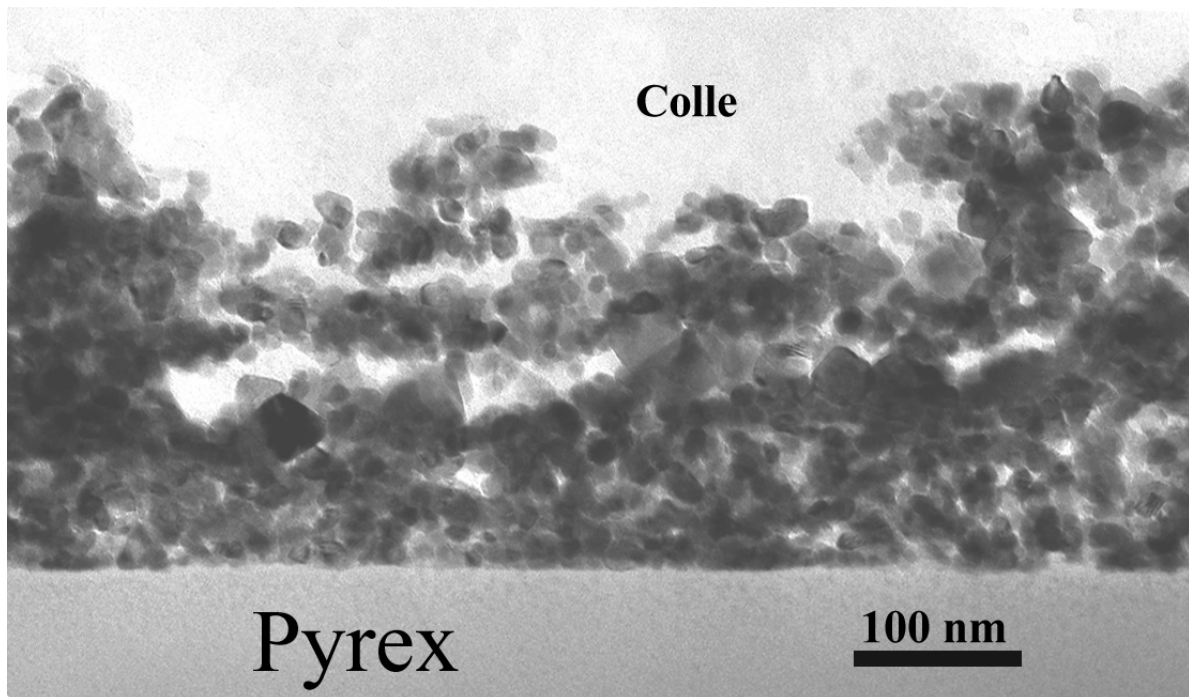


Figure AIV.12: Image de MET en coupe transverse d'un film d'ITO de 4 couches obtenue par voie sol-gel après un recuit RTA à 500°C pendant 6 minutes. (Vitesse de tirage 24 cm/min).

En technique sol-gel l'augmentation de la vitesse de tirage augmente l'épaisseur des couches. Ceci est vérifié pour ce film qui présente une épaisseur globale de l'ordre de 320 nm.



Sur cette image nous avons sélectionné une région où apparaît une détérioration locale du film. Ceci est cohérent avec la diminution de la conductivité électrique qui est inférieure à celle d'un film tiré à plus faible vitesse. Ci après l'analyse RBS met en évidence la dégradation de la surface par l'asymétrie du pic associé à l'indium et l'étain.

La transmission optique de ce film dans le visible est de 65 %, alors que pour un film de 4 couches tirées à 8 cm.min<sup>-1</sup>, elle vaut environ 85 %. Cette diminution de la transmission optique est expliquée par l'importante diffusion de la lumière liée à la mauvaise qualité du film en surface et à l'intérieur, d'où un reflet blanchâtre.

## AIV.2 Analyse RBS

### AIV.2.1 Spectres RBS des films

Un spectre RBS typique d'un échantillon d'ITO monocouche recuit CTA à 500°C pendant 1 heure est reproduit sur la figure AIV.13. Sur ce spectre on peut facilement identifier les signaux (paliers) de l'oxygène et du silicium. Le seul pic apparaissant aux hautes énergies est relatif aux éléments chimiques l'indium et l'étain. Cette difficulté de séparation de ces deux éléments provient de qu'ils sont voisins dans le tableau de Mendeleïev ( $Z_{\text{In}} = 49$ ,  $Z_{\text{Sn}} = 50$ ) : les deux signaux sont donc confondus.

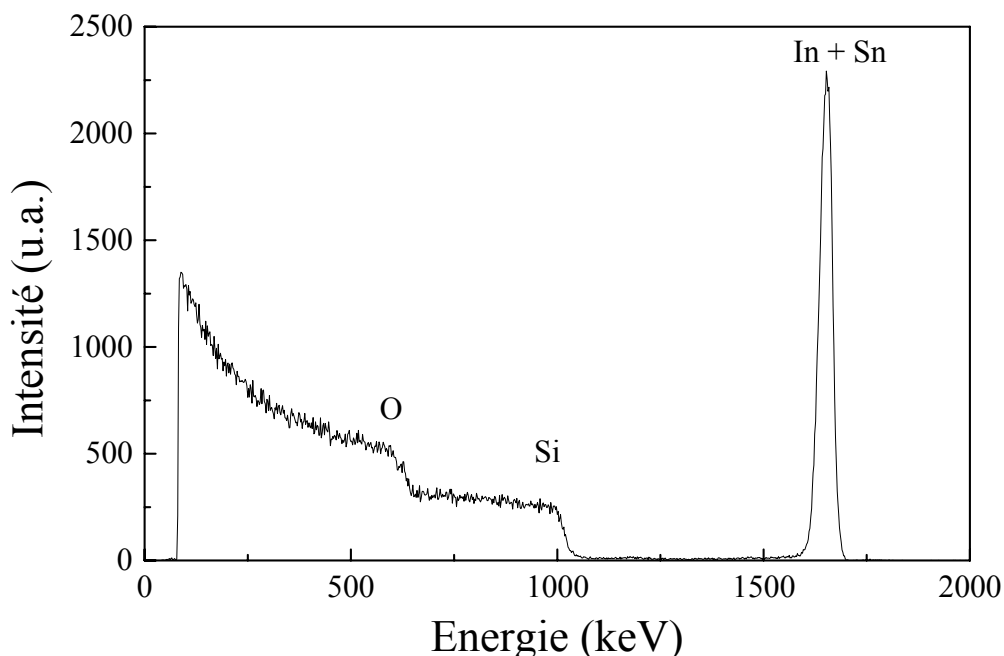


Figure IV.13 : Spectre RBS type d'un échantillon monocouche après un recuit CTA à 500°C pendant 1 heure.

On constate sur la figure AIV.14, que lorsque le nombre de couches augmente de 1 à 4, l'aire du pic associée à l'indium et l'étain augmente. Ceci est dû à l'augmentation de la masse du film. On remarque aussi que l'élargissement du pic de l'In et du Sn correspond à un décalage des signaux silicium et oxygène vers les faibles énergies.

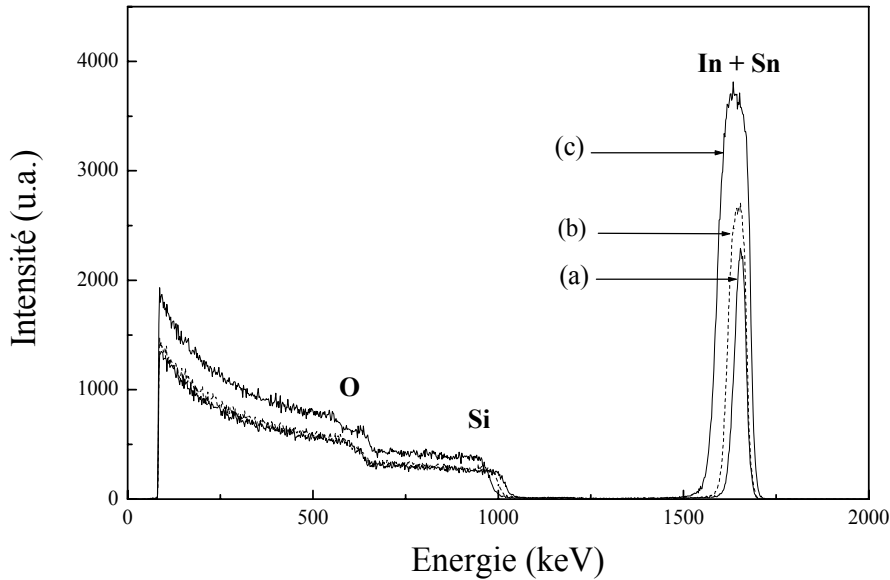


Figure AIV.14 : Spectres RBS des films recuits CTA à 500 °C pendant une heure : une couche (a), deux couches (b) et quatre couches (c).

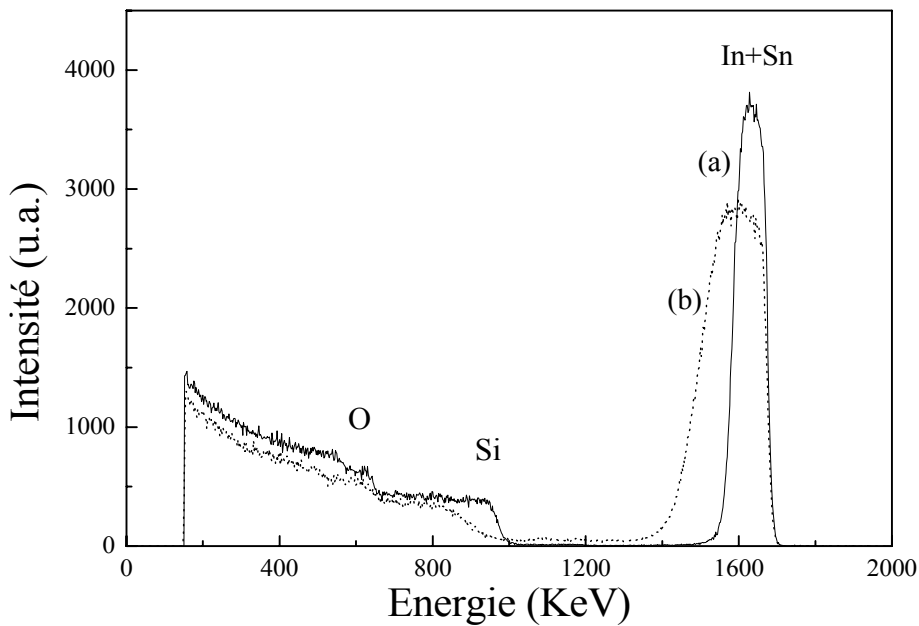


Figure IV.15 : Spectres RBS de deux films d'ITO de 4 couches recuites RTA à 500°C, après tirage à différentes vitesses ( $V$ ) :  $V = 8 \text{ cm.min}^{-1}$  (a) et  $V = 8 \text{ cm.min}^{-1}$  (b).

Lors des observations MET sur l'échantillon d'ITO de quatre couches tirées à grande vitesse nous avons noté une structure très rugueuse en surface. Cette structure rugueuse est bien confirmée par les analyses RBS de cet échantillon (Fig. AIV. 15) : on remarque en effet une nette asymétrie du pic d'indium et d'étain et un étalement du front de montée du silicium.

### AIV.2.2 Densité des films et discussion

A partir des spectres RBS on peut déterminer la masse du film d'ITO en calculant l'aire du pic associé à l'indium et l'étain. Connaissant l'épaisseur totale du film, on peut calculer ensuite densité du matériau. Le tableau AIV.1 présente les valeurs des densités calculées à partir des spectres RBS des films d'ITO obtenus par recuit CTA à 500°C et 600°C pendant une heure.

Nombre de couche	Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	
	CTA à 500°C	CTA à 600°C
1	4.55	4.85
2	4.66	4.30
3	5.06	5.59
4	5.48	5.08
5	6.03	4.81

Tableau AIV.1 : Densité des films d'ITO obtenus par recuit CTA à 500°C et 600°C pendant une heure.

Sur la figure AIV. 16 nous avons tracé la variation de la densité des films d'ITO rapportée à celle du massif (densité de l'In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> massif=7.12 g.cm<sup>-3</sup>) pour les deux températures de recuit. La valeur maximale de la densité relative obtenue est de 84,7 % du matériau massif. Cette valeur est relativement importante pour un tel matériau polycristallin. La variation de la densité des films recuits à 500°C augmente continûment avec le nombre de couches de 64 % pour atteindre 84.5 % pour un film de 5 couches. En revanche pour les films obtenus par recuit à 600°C, l'évolution de la densité n'apparaît pas uniforme on note par exemple une densité plus grande pour un film de 3 couches que pour les autres films. La structure perturbée

des films recuits à 600°C (Fig. AIV.9) induit une importante incertitude sur la détermination de la densité.

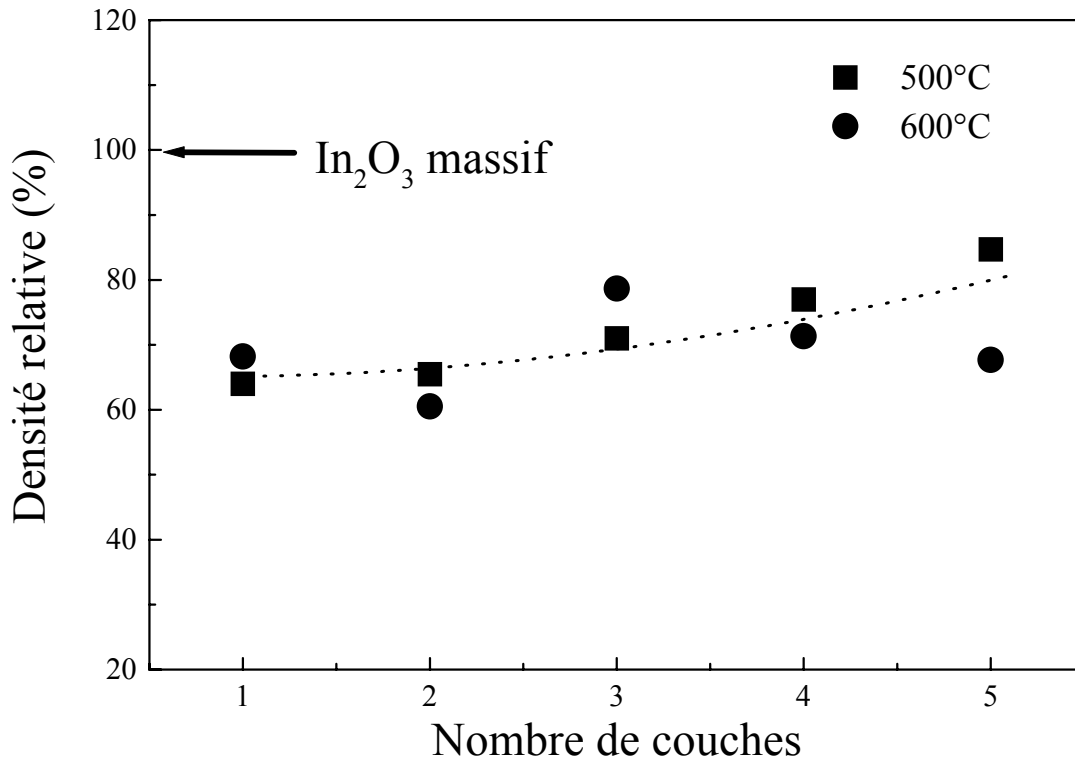


Figure AIV.16: Rapport de densité par rapport au massif en fonction du nombre de couches (recuit CTA).

Sur la figure AIV.17 est tracé la variation de la résistivité électrique en fonction de la densité relative des films d'ITO obtenus par CTA à 500°C. On note une importante diminution de la résistivité de une couche à deux couches, alors que la densité n'a pas beaucoup augmenté. Cette diminution est attribuée essentiellement à l'augmentation de l'épaisseur du film et à une meilleure percolation entre cristallites. La ré-imprégnation de la première couche est accompagnée par la formation d'une croûte, entre les deux couches, qui contribue également à améliorer la conduction électrique dans le film de deux couches. De 2 à 5 couches, la résistivité diminue, mais beaucoup moins que ce que l'on pourrait attendre de l'augmentation de la densité des films de 65.5% à 84.5%.

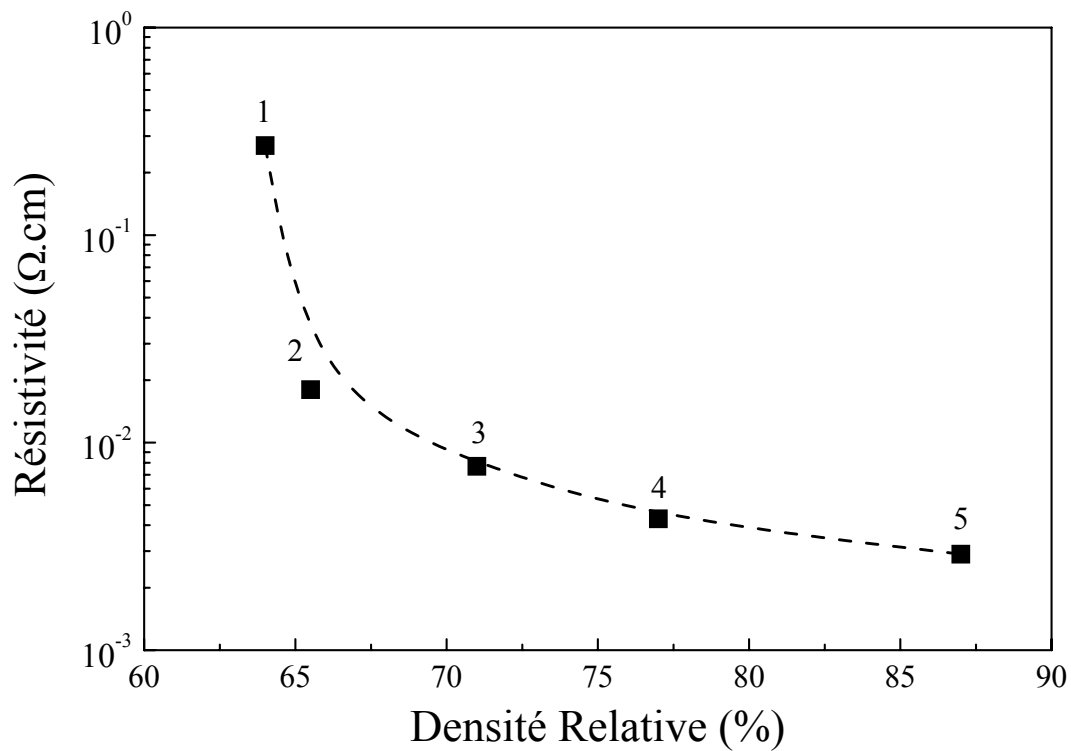


Figure AIV. 17 : Variation de la résistivité électrique en fonction de la densité relative des films d'ITO obtenus par CTA à 500°C.

### AIV. 3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté une étude systématique par MET et par RBS effectuée sur des films multicouches d'ITO obtenus par voie sol-gel. L'étude par MET en coupes transverses nous a permis de mettre en évidence la complexité de la morphologie de ces multicouches, en particulier nous avons pu visualiser les interfaces entre les couches, l'interface couche-substrat et également la surface. Les informations recueillies de telles observations sur des films obtenus dans différentes conditions permettent d'identifier l'effet des paramètres de préparation et de les optimiser. Nous avons mis en évidence pour la première fois la formation de croûtes dans les films après traitement CTA. Nous avons mis en évidence aussi la présence d'orientations préférentielles dans certains films. En variant les paramètres d'élaboration nous avons pu comprendre l'origine de ces croûtes et montrer le rôle important qu'elles jouent dans la conduction des films.

Les images MET montrent que les films RTA présentent une importante percolation entre cristallites et une bonne homogénéité en épaisseur. Ceci explique l'amélioration de la conduction des films RTA par rapport à celle des films CTA.

Les analyses RBS ont permis de calculer la densité moyenne dans les multicouches d'ITO et ont montré que notre voie sol-gel des films d'ITO possédant une densité relative élevée (~84%) par rapport à celle de l' $\text{In}_2\text{O}_3$  massif.



## **Partie : B**

### **Potentialité de la voie sol-gel pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux**





## BI

### Généralités sur les diodes électroluminescentes

Dans ce chapitre, nous résumons les principales caractéristiques des diodes électroluminescentes. Nous insisterons sur les diodes à base de matériaux nouveaux tels que les composés organiques et le silicium poreux.

#### BI.1 Diodes électroluminescentes

Une diode électroluminescente, communément appelée LED (en anglais “Light Emitting Diode”) est un composant électronique d'un écran cathodique ou d'un afficheur cathodique qui émet une radiation visible ou infrarouge sous l'action d'un courant électrique. Cette diode (Fig. BI.1) consiste en un empilement de trois matériaux en couches minces, dont l'une située au milieu est la couche active, c'est-à-dire le matériau luminescent, entre une électrode transparente conductrice (par exemple ITO) et une couche en métal conducteur (par exemple Ca ou Al).

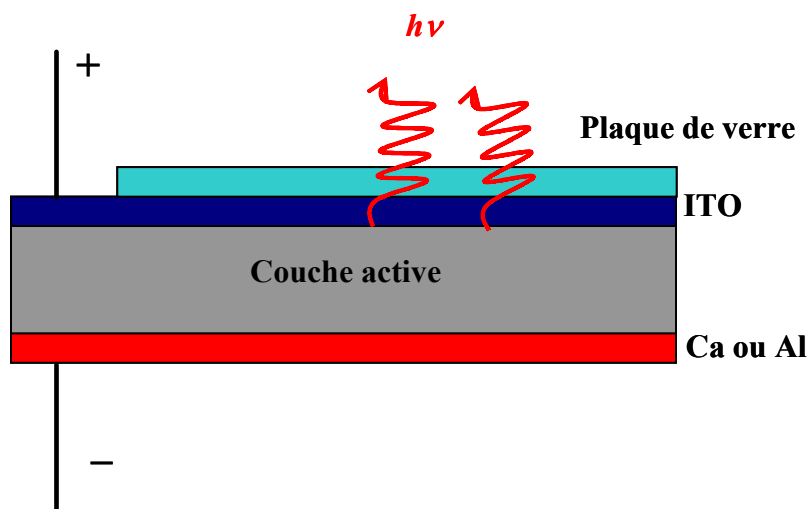


Figure BI.1 : Structure d'une diode électroluminescente

La lumière émise par la couche active résulte des recombinaisons radiatives des porteurs injectés lorsque l'on applique une tension électrique. Cette électroluminescence (EL), comme la photoluminescence (PL), résulte des processus radiatifs par lesquels un cristal semi-

conducteur ou un matériau organique préalablement excité retourne à son état fondamental. Généralement on distingue : les recombinaisons radiatives intrinsèques (bande de conduction → bande de valence et bande excitonique → bande de valence), les recombinaisons radiatives extrinsèques sur des niveaux créés dans la bande interdite par les défauts et les impuretés et les recombinaisons non radiatives. Les spectres d'EL ou de PL traduisent la structure électronique du cristal (valeur de la bande interdite  $E_g$ , variation de  $E_g$  avec la composition dans le cas des alliages, énergie des niveaux d'impuretés, cinétique de recombinaison, etc....).

## BI.2 Diodes électroluminescentes organiques

Les diodes électroluminescentes organiques (dont l'acronyme OLED correspond au terme anglais *organic light-emitting diode*) est à présent utilisée dans la nouvelle technologie d'écrans plats la plus prometteuse. Une cellule OLED consiste en une pile de couches organiques fines prises en sandwich entre une anode transparente et une cathode métallique. Les couches organiques comprennent une couche d'injection, une couche de transport de trous, une couche émettrice et une couche de transport d'électrons. Quand un courant approprié est appliqué à la cellule, les charges positives et négatives se recombinent dans la couche émettrice pour produire un rayonnement. Les molécules photoémisives sont ici des molécules organiques. En choisissant une molécule adéquate pour la couche émettrice, on obtient une lumière rouge, verte ou bleue. Selon la configuration de l'empilement des couches, la cathode ou l'anode doit être transparente pour que la lumière atteigne l'observateur. Les différentes recherches ont montré que les OLED présentent des avantages décisifs : a) il existe de nombreux composés fluorescents couvrant le spectre des couleurs visibles, b) il est possible d'obtenir des dispositifs émissifs flexibles, légers, peu coûteux, couvrant une surface étendue et consommant peu d'énergie. Ces dispositifs émissifs sont très attrayants en raison de leur potentiel d'utilisation dans des écrans d'affichage plats dont le marché est très vaste. Ces écrans pourraient à terme remplacer l'encombrant tube cathodique. Mais jusqu'à présent, la dégradation des dispositifs organiques demeure très problématique. Leur manque de stabilité semble être lié à la dégradation des électrodes et/ou à celles des couches organiques.

Dans l'architecture des OLED classiques, la lumière émise par le matériau organique traverse l'électrode transparente conductrice puis le verre. La nouvelle tendance est de réaliser des OLED inversées : dans ce cas, on dépose sur un substrat opaque une électrode métallique

puis le matériau organique puis une électrode transparente. Ces nouvelles configurations d'OLED permettent d'augmenter le rendement émissif et peuvent être réalisées sur n'importe quel dispositif électronique. Le principal problème à résoudre réside dans le dépôt de la couche d'OTC sur le matériau organique, généralement très sensible à la température : un chauffage au-delà uniquement de 100°C endommage généralement les propriétés de luminescence.

### **BI.3 Diodes électroluminescentes à base de silicium poreux**

De par ses propriétés physiques et chimiques remarquables et en égard à la maîtrise technologique de sa filière, le silicium est utilisé dans plus de 95% des applications en microélectronique. Cependant, il n'émet qu'une faible radiation dans l'infrarouge, ce qui interdit son emploi en optoélectronique. On lui substitue alors d'autres semi-conducteurs comme l'arséniure de gallium (GaAs), bon émetteur de lumière, mais plus onéreux. Ce dernier est à la base des diodes électroluminescentes et des diodes lasers utilisées dans tous les détecteurs de disques compacts par exemple. Réaliser des diodes électroluminescentes à base de silicium est donc le rêve de tous les chercheurs travaillant dans le domaine de l'optoélectronique. Ce rêve est devenu très proche de la réalité dès 1990 après la découverte d'une intense PL rouge à température ambiante à partir d'une forme particulière de silicium, en l'occurrence le silicium poreux [5]. Nous décrivons brièvement ci-après les propriétés du silicium poreux et les travaux effectués sur ce matériau pour son introduction dans le domaine de l'optoélectronique.

#### **BI. 3.1 Le Silicium poreux**

La découverte du silicium **poreux** (SP) par Uhlir [69], suivie tardivement de la découverte de sa PL visible à la température ambiante par Canham [5] ont ouvert un vaste champ de recherches sur ce matériau dont la porosité est introduite et ajustée par une attaque chimique appropriée du silicium. Les travaux effectués sur le SP s'effectuent dans deux directions: l'aspect fondamental essayant de comprendre l'origine de cette PL et l'aspect appliqué, notamment pour introduire ce matériau dans le domaine de l'optoélectronique et bénéficier de son intense PL rouge. Dans le cadre du travail présenté ici, nous nous limitons au second type de recherche, la réalisation de structures électroluminescentes à base de SP en déposant une électrode transparente et conductrice d'ITO par voie sol-gel.

Fondamentalement, le silicium poreux est constitué de nanocristallites séparées par des pores de forme et de taille variables selon l'attaque pratiquée, formés depuis la surface vers la profondeur du cristal de silicium initial. La surface spécifique du SP est très importante, elle est de quelques centaines de  $m^2/cm^3$ .

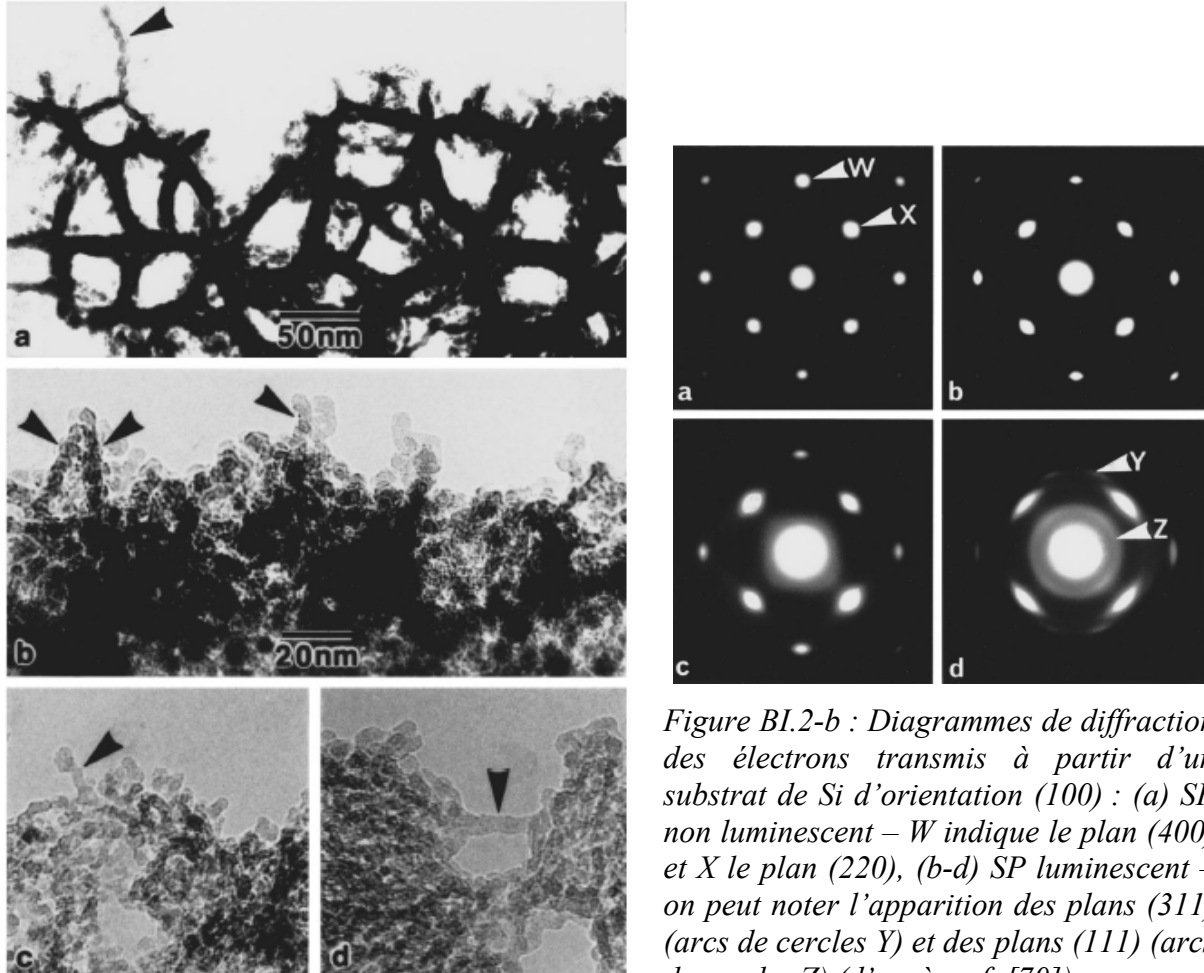


Figure BI.2-a : Micrographies par MET de couches très minces de SP fortement poreux ((80%)) : (a) SP non luminescent, (b-d) SP luminescent, les structures sous forme de colonnes sont indiquées par des flèches (d'après ref. [70]).

Figure BI.2-b : Diagrammes de diffraction des électrons transmis à partir d'un substrat de Si d'orientation (100) : (a) SP non luminescent – W indique le plan (400) et X le plan (220), (b-d) SP luminescent – on peut noter l'apparition des plans (311) (arcs de cercles Y) et des plans (111) (arcs de cercles Z) (d'après ref. [70]).

La taille des cristallites formant la couche de SP est de l'ordre de 2 à 5 nanomètres (Fig. BI.2), tailles pour lesquelles des effets quantiques se manifestent. C'est pour cela que le modèle de confinement quantique des porteurs de charges dans les nanocristallites de silicium reste le modèle le plus communément admis pour expliquer cette intense PL rouge à température ambiante. Le silicium poreux présente une photoluminescence dans le visible (1.5-2.2 eV) qui dépend de différents paramètres intrinsèques (porosité, taille des cristallites, surface interne, type de substrat...) et extrinsèques (technique de préparation du SP,

température, énergie d'excitation, puissance d'excitation...). La figure BI.2, reproduit des clichés obtenus par microscopie électronique à transmission de couches minces de silicium poreux à porosité croissante et les diagrammes de diffraction électronique correspondants. Ces diagrammes mettent en évidence l'évolution de l'orientation des nanocristallites depuis la totale cohérence cristallographique initiale, lorsque la porosité augmente. Ce résultat suggère la présence de certains nanocristallites de Si en orientation particulière, qui par l'intermédiaire d'un phénomène de confinement quantique des porteurs de charges, sont à l'origine de la PL rouge. Ces observations mettent aussi en évidence la forme très complexe des couches poreuses de Si. Par suite, la croissance d'une couche transparente conductrice sur une telle structure demeure toujours, d'un point de vue technologique, difficile. Les travaux effectués sur le silicium poreux en vue de son intégration dans le domaine de l'optoélectronique ont souvent évoqué ce problème.

### **BI.3.2 Domaines d'application du silicium poreux**

La forte réactivité chimique du silicium poreux, et plus particulièrement son oxydation rapide, ont été exploitées pour des applications en microélectronique. L'obtention de couches épaisses oxydées (en quelques minutes de préparation) fut la principale utilisation dans les techniques d'isolation. Le silicium poreux a été aussi utilisé comme couche tampon dans les composants hétérogènes à base de semi-conducteurs fabriqués par épitaxie. Le silicium poreux a été également d'un grand apport dans le domaine du photovoltaïque. La texturisation et la passivation de la surface des cellules photovoltaïques au silicium cristallin à partir d'un seul et unique procédé, sont des atouts qui pourraient imposer son introduction à grande échelle dans l'industrie photovoltaïque [71].

Le développement de la technologie du silicium poreux a ouvert un champ d'application dans le domaine de l'optique. Des travaux récents ont montré la possibilité d'obtenir des guides d'ondes. Il est en effet possible de réaliser différentes couches de SP de porosité différentes sur le même substrat de silicium par modulation périodique de la densité de courant au cours de l'attaque électrochimique. Il en résulte des multicouches à indice de réfraction variable qui peuvent être utilisées comme guides d'ondes [72, 73].

Les systèmes à multicouches sont de très bons réflecteurs de Bragg lorsque l'épaisseur optique est adaptée à la longueur d'onde incidente ( $\lambda/4$ ). D'autres systèmes à base de multicouches de SP ont été fabriqués en intercalant une couche luminescente de silicium poreux entre deux réflecteurs de Bragg (soit deux super réseaux, soit un super réseau et un miroir d'argent [74]. Dans les deux cas, l'intensité de la luminescence émise par la couche

augmente car il y a confinement des photons au sein de cette couche, et la largeur spectrale diminue grâce au super réseau qui joue le rôle de filtre Fabry-Pérot. Ces systèmes peuvent être ajustés à chaque application car un simple changement d'épaisseur de la couche luminescente permet de sélectionner une longueur d'onde.

Les applications du silicium poreux se sont étendues au domaine de la biochimie. C'est encore Canham, dans un travail original, qui a montré que le silicium poreux, contrairement au silicium massif, peut être rendu bioactif. Par variation de la porosité du silicium, la couche poreuse bio-inerte se transforme en matériau bioactif [75, 76]. Depuis, les travaux se sont multipliés pour l'introduction du silicium poreux dans le domaine biomédical.

Dans le paragraphe suivant, nous discuterons les travaux effectués sur le SP pour son introduction dans le domaine de l'optoélectronique et montrerons l'intérêt de la méthode sol gel pour la croissance d'électrodes transparentes conductrices sur le SP.

### **BI.3.3 Electroluminescence dans le silicium poreux**

Quelques semaines après la découverte de Canham de la PL visible du silicium poreux à la température ambiante, l'équipe de Grenoble [77] en collaboration avec le Centre national d'Etudes des Télécommunications (CENT), montrait que cette émission pouvait être obtenue en forçant le passage d'un courant électrique dans le matériau poreux. L'électroluminescence (EL) produite a encore renforcé l'espoir d'aboutir à une optoélectronique fondée sur le seul silicium. En fait, cette électroluminescence (EL) a été observée au cours de l'oxydation anodique des couches poreuses. Cette EL disparaissait tout de suite après le processus d'oxydation. Une oxydation anodique supplémentaire nécessitait l'augmentation de la polarisation, permettant au courant de traverser des cristallites plus confinés (de plus petite taille). Un glissement vers le bleu (blueshift) de l'EL fut alors observé. L'explication du « blueshift » de l'EL est en accord avec l'hypothèse du confinement quantique.

### **BI.3.4 Diodes électroluminescentes à base de silicium poreux**

L'introduction du SP dans le domaine de l'optoélectronique représente un grand enjeu économique puisque la technologie des circuits électroniques est bien maîtrisée. Des travaux ont été effectués dans ce domaine en déposant différents matériaux conducteurs et transparents. La première diode électroluminescente basée sur le silicium poreux fut réalisée par Richter [78]. Il s'agit d'une jonction de type Schottky avec un dépôt d'or sur une couche poreuse de type n. Une émission de lumière rouge est observée sous une tension de polarisation de 200V. Koschida [79] a obtenu de meilleurs résultats sur une couche de type p.

La tension de polarisation fut abaissée jusqu'à 7V, mais le rendement de luminescence demeura faible, de l'ordre de  $10^{-5}\%$ . La figure I.6 montre un spectre d'EL de la diode de Koschida.

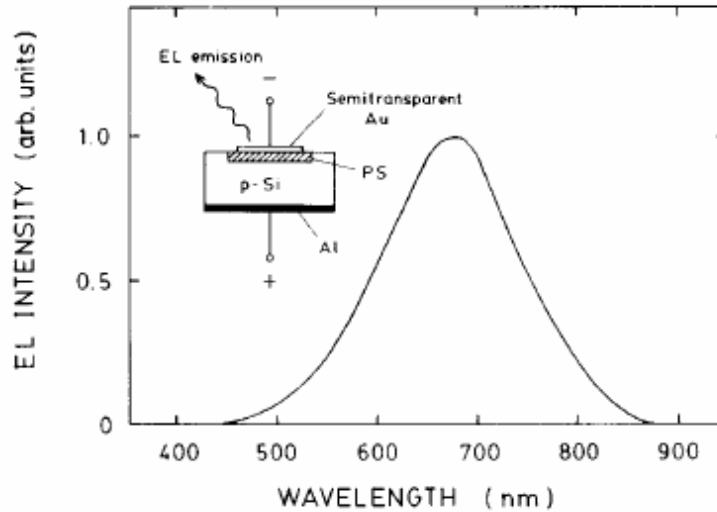


Figure BI.3 : Spectre d'électroluminescence d'une des premières diodes électroluminescentes réalisées à base de silicium poreux [79].

D'un point de vue technologique, les diodes du type Métal/Silicium poreux sont facilement réalisables. Cependant, le rendement quantique externe de ces composants n'a jamais dépassé 0.01 % à cause de l'absorption de la lumière par la couche métallique et de la difficulté d'injecter des porteurs. Cette difficulté d'injection des porteurs a incité certains chercheurs à déposer un polymère conducteur en contact avec l'importante surface spécifique du SP, permettant ainsi d'améliorer l'injection des porteurs du métal vers le SP et vice-versa [80]. L'exemple de dépôt d'un polymère en contact avec la couche poreuse nous a encouragés à essayer de faire croître une couche d'ITO par voie sol gel sur le SP. La technique sol-gel décrite précédemment est une voie à chimie douce qui permet d'obtenir des couches d'ITO de bonne transparence et de conductivité électrique significative. L'utilisation de la méthode sol-gel pour le dépôt de l'ITO encourage le fait de déposer une solution assez visqueuse sur le SP, lequel possède une très grande surface spécifique. Dans un travail préliminaire J.A Roger et al [6] ont montré l'intérêt de la voie sol-gel pour la réalisation d'électrodes d'OTC  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  sur silicium poreux. Des mesures de photoluminescence ont montré un important recouvrement de cette dernière après cristallisation de la couche de  $\text{SnO}_2$  déposée par voie sol gel. Des observations en MET et des analyses en RBS ont montré que le  $\text{SnO}_2$  est bien cristallisé à l'intérieur la couche de silicium poreux. Ces résultats sur le  $\text{SnO}_2$  nous ont encouragés à



-  
réaliser une LED à base de SP, mais en utilisant l'ITO sol-gel comme électrode transparente, cet ITO sol-gel présentant une meilleure conductivité électrique que le SnO<sub>2</sub>, surtout aux faibles épaisseurs.

## BII

# Elaboration et techniques de caractérisation des structures ITO/Silicium poreux

*Nous détaillons dans ce chapitre les méthodes d'élaboration, à la fois du silicium poreux et des structures ITO/Silicium Poreux. Nous décrivons aussi les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation de ces structures ITO/SP telles que la photoluminescence, la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'enregistrement des caractéristiques électriques courant – tension ( $I(V)$ ).*

### BII.1 Obtention du silicium poreux

Pour l'élaboration des couches minces de silicium poreux, nous avons utilisé la technique conventionnelle d'anodisation électrochimique (AE) [69] et la technique d'attaque chimique en phase vapeur (ACPV) [81], techniques dont nous décrivons ici les avantages spécifiques. La plupart des échantillons de SP utilisés pour la réalisation des structures ITO/SP sont obtenus par AE.

#### BII.1.1 Anodisation électrochimique

Cette technique consiste à utiliser le substrat de silicium comme anode d'une cellule électrochimique. Un courant électrique constant circule entre le substrat de départ (anode) et une plaque d'or (cathode). L'ensemble anode et cathode est plongé dans un électrolyte constitué d'une solution d'acide fluorhydrique (Fig. BII.1). La cellule utilisée pour l'anodisation est en téflon résistant aux solutions d'acide fluorhydrique concentrées. Elle permet de recevoir les échantillons dans une position qui favorise le dégagement gazeux lors de la formation du silicium poreux. L'étanchéité au niveau de la plaque de silicium est assurée par un joint torique (en viton) qui délimite l'aire de l'échantillon anodisé ( $0.64 \text{ cm}^2$ ). Le contact arrière est assuré par pression modérée sur un disque en acier inoxydable.

Les substrats de silicium utilisés sont des carrés de (1cm x 1cm) découpés dans une plaque de silicium d'orientation cristallographique (100), de type p présentant une résistivité variant entre 0.7 et 1.3  $\Omega$ .cm. Pour assurer un bon contact ohmique sur la face arrière de la plaquette de silicium, une couche de 200 nm d'aluminium a été évaporée puis recuite à 450°C pendant 30 minutes.

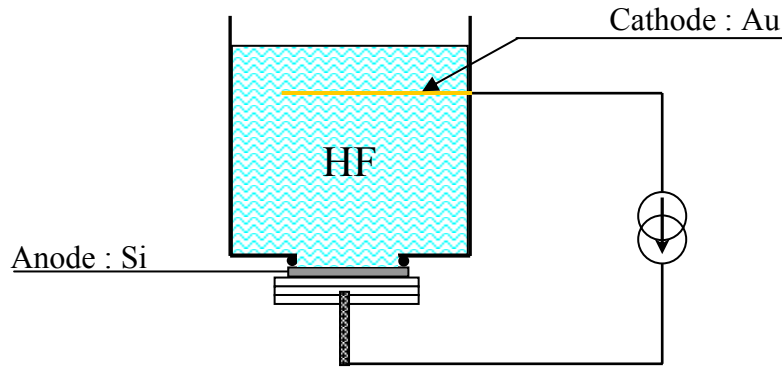


Figure BII.1: Représentation schématique de la cellule d'anodisation, utilisée pour l'obtention d'une couche de silicium poreux.

Les conditions de préparation des couches poreuses de silicium sont les suivantes :

- Solution : HF (40%) + Ethanol + H<sub>2</sub>O (2 : 1 : 1 en volume)
- Courant d'anodisation :  $\Delta J = 15 \text{ mA/cm}^2$
- Durée d'anodisation :  $\Delta T = 3, 6 \text{ et } 9 \text{ minutes}$ .

Après anodisation, les échantillons sont rincés à l'eau désionisée et séchés sous un flux d'argon pour éliminer les résidus d'acide fluorhydrique restant dans les pores. Immédiatement après séchage un premier test de photoluminescence (PL) des échantillons est effectué à l'aide d'une lampe UV. Ce test est indicatif de l'homogénéité des couches poreuses via l'uniformité de la PL sur toute la surface.

### BII.1.2 Attaque Chimique en Phase Vapeur

La méthode d'attaque Chimique en Phase Vapeur (ACPV) consiste à exposer des substrats de Si à des vapeurs acides issues d'un mélange d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> et d'acide fluorhydrique HF. Les principaux paramètres de fabrication à contrôler sont le temps d'exposition, la température de la solution et le rapport de volume HNO<sub>3</sub>/HF (les concentrations utilisées sont HNO<sub>3</sub> : 65 % et HF : 40 %). Dans le cadre cette étude nous avons utilisé le même type de substrat que celui utilisé pour l'anodisation i.e. Si (100) type p de résistivité  $\rho \approx 0.7\text{-}1.3 \text{ } \Omega$ .cm. La figure BII.2 présente le montage que nous avons utilisé.

Le récipient contenant le mélange d'acides est en polypropylène résistant aux attaques acides. Afin d'obtenir des couches homogènes avec une bonne reproductibilité, nous avons choisi un récipient de grande contenance et de section suffisamment grande par rapport à la surface du substrat de Si afin d'éviter les effets de bords. Ceci nous a permis d'élaborer plusieurs échantillons avec une bonne reproductibilité tout en conservant les mêmes concentrations pour les deux acides. Le récipient est plongé dans un bain thermostaté. La régulation de la température du bain est assurée par un régulateur OMRON muni d'une sonde de type Pt100 permettant la commande de la résistance chauffante. L'ensemble est enfermé dans une hotte aspirante permettant d'évacuer les gaz toxiques.

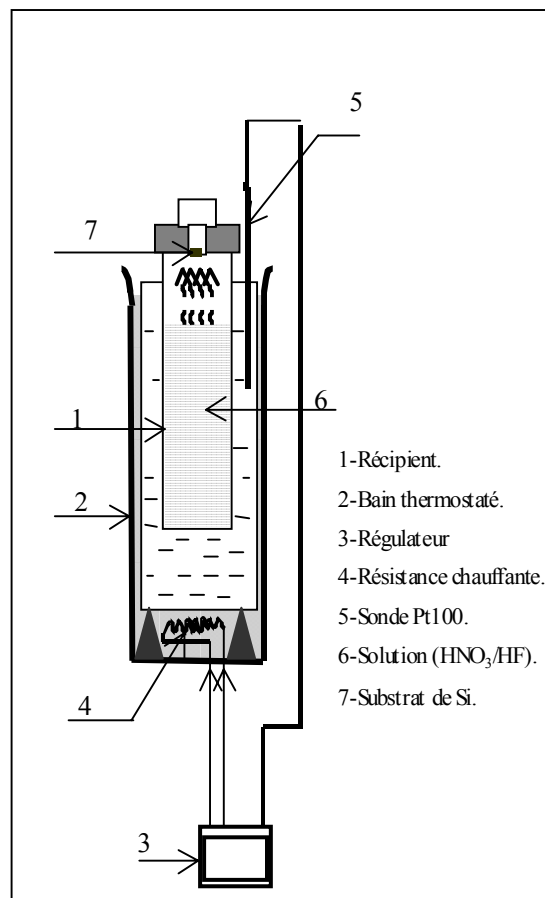


Figure BII.2: Dispositif expérimental d'élaboration du silicium poreux.

Comme décrite ici dessus, cette technique d'ACPV présente plusieurs avantages : a) non nécessité de contact ohmique sur la face arrière du substrat de Si, b) obtention d'une couche poreuse sur un substrat de forme quelconque, c) faible coût et d) mise en oeuvre aisée. Cette technique présente un important intérêt dans le domaine du photovoltaïque pour la réalisation d'une couche mince de SP servant de couche antireflet sur les cellules solaires à

base de SP [82]. Le faible coût et la facilité de mise en œuvre de cette technique ACPV pour l'obtention du SP combinée à la voie sol-gel pour l'obtention de l'ITO conduisent à une méthodologie de faible coût pour l'élaboration de dispositifs.

## BII.2 Elaboration des structures ITO/SP

Dans la mesure où l'on maîtrise des techniques d'élaboration des électrodes transparentes conductrices d'ITO par voie sol-gel et du silicium poreux fortement luminescent dans le visible, nous sommes en mesure d'envisager la réalisation de structures électroluminescentes à base de ces matériaux (Fig. BII.3).

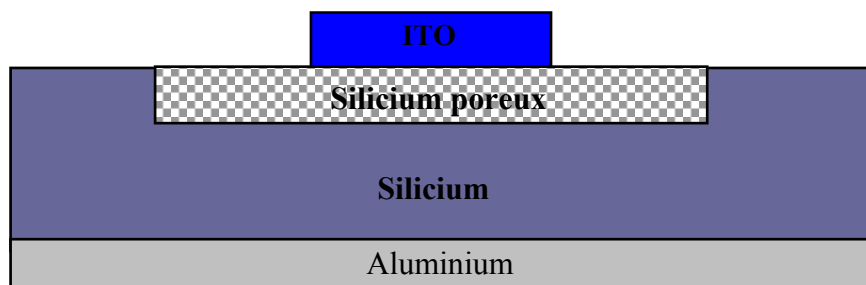


Figure BII.3 : Schéma de la structure ITO/SP.

Juste après élaboration, les échantillons de silicium poreux s'oxydent rapidement à l'air libre pour se recouvrir d'une couche d'oxyde natif ( $\text{SiO}_x$ ) [83]. Pour éviter ce problème, les échantillons de silicium poreux sont élaborés dans une salle propre et imprégnés par la solution d'ITO juste après leur formation ou bien conservés sous vide grossier dans un dessiccateur.

Les couches minces d'ITO sont déposées sur silicium poreux par *spin-on* en utilisant un sol de composition 90% In + 10% Sn. Les gouttes de la solution d'ITO sont déposées sur la surface libre du silicium poreux et pénètrent dans la couche poreuse par capillarité jusqu'à saturation ; ceci est dû à la viscosité de la solution qui avoisine celle de l'eau. Au bout de 30 secondes, on atteint la saturation et on peut considérer que la solution d'ITO a bien rempli les pores. On utilise alors une tournette de vitesse égale à 3500 tours/min pour étaler le reste de la solution en surface. On obtient ainsi une couche d'ITO superficielle bien adhérente au substrat de SP. Après dépôt, le premier test de PL effectué à l'aide d'une lampe UV montre que la PL disparaît presque totalement. Les échantillons sont alors séchés dans une étuve à 150 °C pendant 30 minutes. Cette étape de séchage permet d'éviter la formation de craquelures sur la couche d'ITO et elle permet aussi de rétablir plus de 50% de la PL du SP.

Pour réaliser la densification et la cristallisation de l'ITO nous avons utilisé les deux types de recuit, classique (CTA) et rapide (RTA). Dans une étape préliminaire nous avons effectué des recuits des échantillons à différentes températures à partir de 150°C jusqu'à 500°C en utilisant les deux procédures CTA et RTA. Nous avons en effet à satisfaire un compromis entre les deux matériaux SP et ITO : le SP perd sa photoluminescence avec les recuits à hautes températures et l'ITO doit être recuit pour cristalliser et devenir conducteur. Il nous faut donc trouver la température qui cristallise l'ITO et qui ne détruit pas totalement la luminescence du SP.

### BII.3 Techniques expérimentales de caractérisation

#### BII.3.1 Mesure de l'épaisseur et de la porosité des échantillons de SP

La méthode gravimétrique [84] est généralement utilisée pour déterminer l'épaisseur des couches poreuses. Cette méthode consiste en la mesure de trois masses  $M_1$ ,  $M_2$  et  $M_3$  correspondant respectivement à la masse du substrat de silicium avant la formation de la couche poreuse, la masse du substrat après formation de la couche poreuse et la masse du substrat sans la couche poreuse.

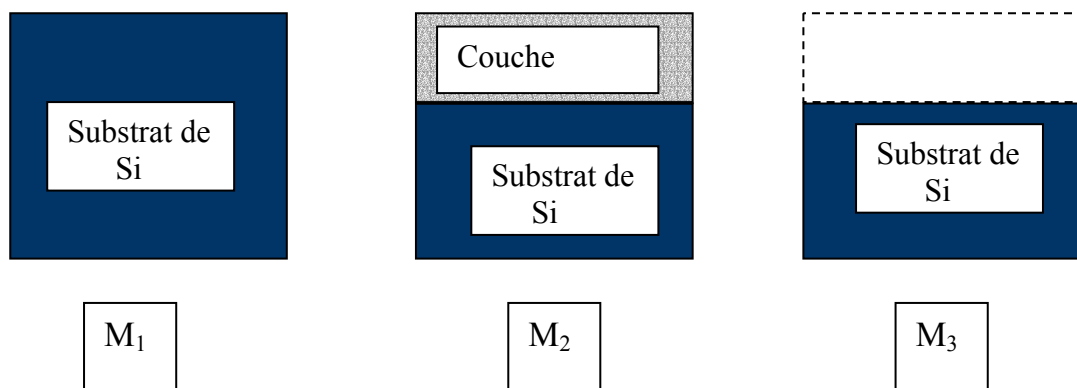


Figure BII.4: Schéma montrant les correspondances des masses ( $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$ ) avec les états de l'échantillon de silicium

Le décapage de la couche poreuse s'effectue dans une solution de soude (NaOH, 1N).

La porosité exprimée en (%) est donnée par:

$$P = \frac{M_1 - M_2}{M_1 - M_3}$$

L'épaisseur de la couche sera donc:

$$e = \frac{M_1 - M_3}{\rho S}$$

Où  $\rho$  est la masse volumique du substrat de Si ( $\rho = 2.321 \text{ g/cm}^3$ ) et S est la surface du substrat attaqué.

Pour mesurer les masses  $M_1$ ,  $M_2$  et  $M_3$  on utilise une balance de type Metler dont la précision est de 0.1mg.

### **BII.3.2 Photoluminescence**

#### **BII.3.2.1 Présentation**

La photoluminescence est une technique expérimentale très utilisée pour l'étude optique des semi-conducteurs. Elle fournit des informations sur leurs propriétés électroniques intrinsèques et extrinsèques. La photoluminescence met en évidence les processus radiatifs par lesquels un cristal semi-conducteur photoexcité retourne à son état fondamental. Généralement on distingue: les recombinaisons radiatives intrinsèques (bande de conduction  $\rightarrow$  bande de valence et bande excitonique  $\rightarrow$  bande de valence), les recombinaisons radiatives extrinsèques sur des niveaux créés dans la bande interdite par les défauts et les impuretés et les recombinaisons non radiatives. Les spectres de photoluminescence fournissent des informations sur les propriétés optiques du cristal (valeur de la bande interdite  $E_g$ , variation de  $E_g$  avec la composition dans le cas des alliages, énergie des niveaux d'impuretés, cinétique de recombinaison etc...).

Le silicium poreux présente une photoluminescence dans le visible (1.5 - 2.2 eV) qui dépend de différents paramètres intrinsèques (porosité, taille des cristallites, surface interne, type de substrat...) et extrinsèques (technique de préparation du SP, température, énergie d'excitation, puissance d'excitation...).

#### **BII.3.2.2 Dispositif expérimental**

Le dispositif expérimental comprend quatre parties principales: la source lumineuse d'excitation, la platine porte échantillon, le système dispersif et le système de détection ; ainsi que d'autres dispositifs annexes (Fig. BII.5).

La source lumineuse excitatrice est un laser à argon ionisé SPECTRA-PHYSICS 2016 qui émet en régime continu jusqu'à 5W et dont les caractéristiques principales sont forte puissance, excellente monochromaticité, faible divergence, polarisation bien définie. Les raies d'émission spontanées du plasma sont filtrées par un monochromateur à quatre prismes. Le faisceau incident est focalisé par la lentille  $L_1$  sur une surface de l'échantillon de l'ordre de  $0.25 \text{ mm}^2$ . L'échantillon monté sur un support muni d'un système de déplacement à trois degrés de liberté (x, y, z) est excité sous incidence Brewstérienne. La lumière diffusée est

recueillie sur la fente d'entrée du spectromètre à l'aide de la lentille  $L_2$ . Afin d'assurer une haute résolution et un fort taux de réjection de la lumière parasite, on utilise un spectromètre muni de trois réseaux dont les largeurs des fentes d'entrée, de sortie et intermédiaire varient entre 0 et 1000  $\mu\text{m}$  et dont la limite inférieure en nombre d'onde est  $11800\text{ cm}^{-1}$ .

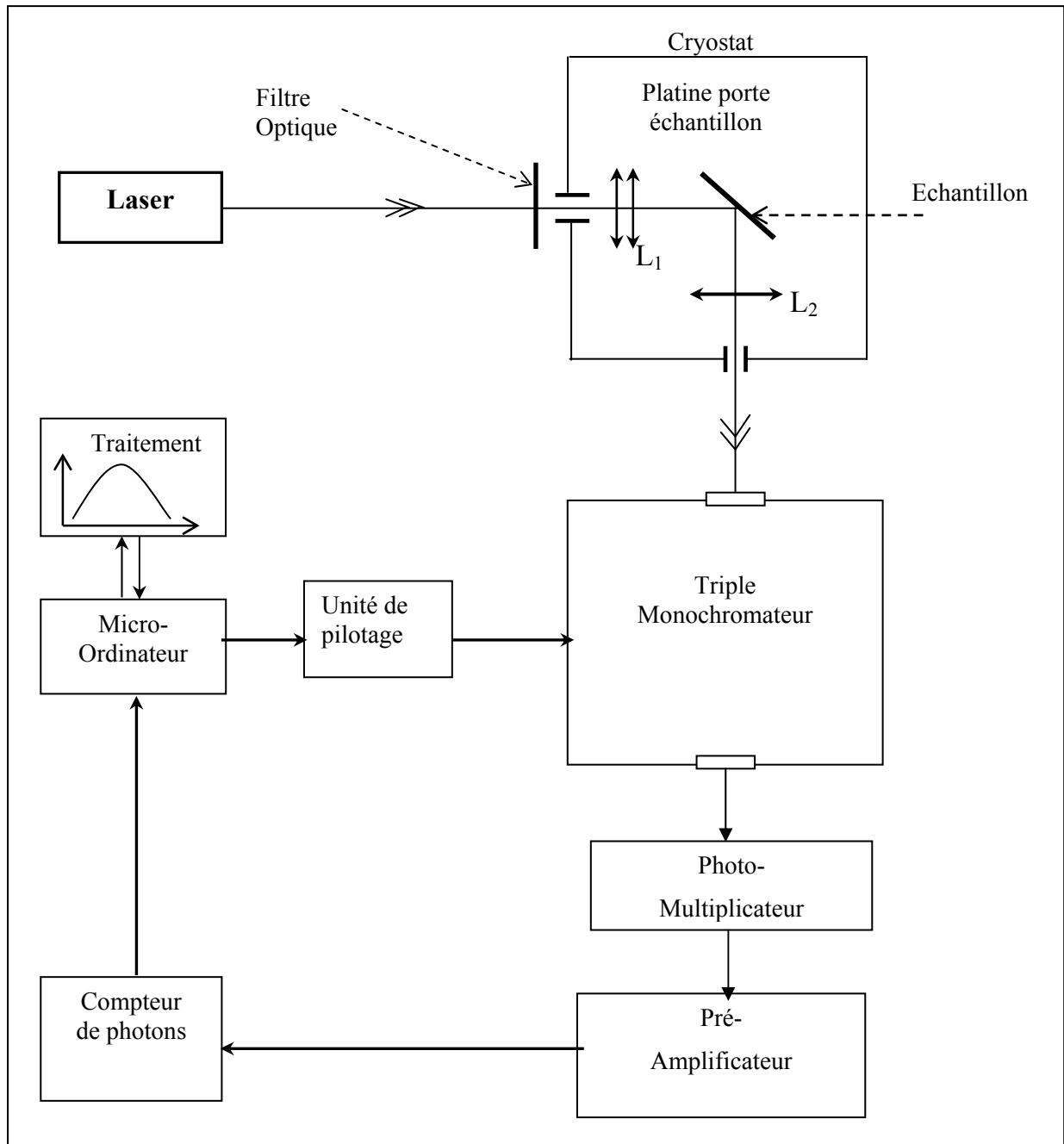


Figure BII.5: Dispositif expérimental de mesure, de traitement et d'acquisition des spectres de photoluminescence.

A la sortie du spectromètre, la lumière dispersée est détectée par un photomultiplicateur (PM) présentant un très faible courant d'obscurité et une grande sensibilité. Le



PM est refroidi à l'aide d'un refroidisseur à effet Peltier afin de minimiser son "courant noir". La réponse est plate dans le domaine des longueurs d'onde du visible. Après amplification, le signal électrique est dirigé sur un compteur qui le convertit en nombre de photons/seconde. Le signal converti en signal numérique est traité par un microordinateur qui commande en même temps la rotation des réseaux du spectromètre.

### BII.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La MEB est particulièrement adaptée à la caractérisation de surface d'échantillons massifs et son emploi paraissait donc intéressant pour étudier la porosité de nos substrat Si après attaque.

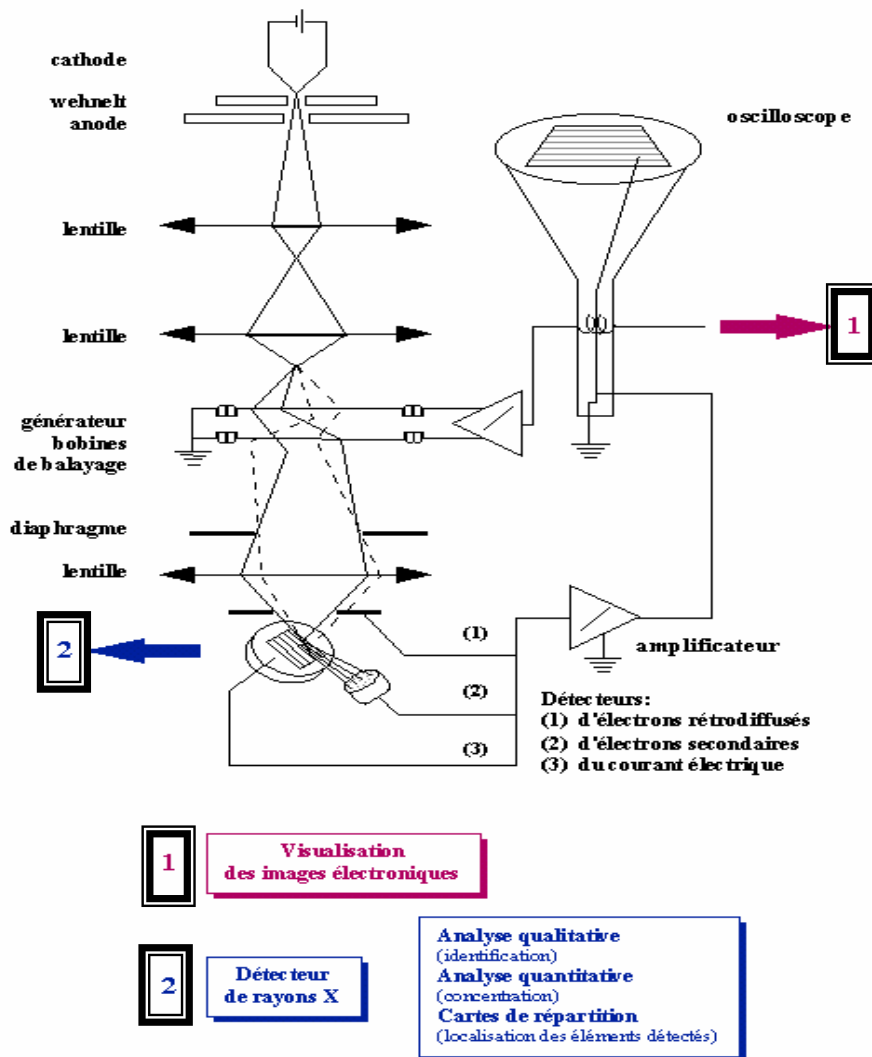


Figure BII.6 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage utilise un faisceau électronique très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon (Fig. BII.6) sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

### **BII.3.4 Mesures électriques**

Les mesures électriques réalisées sur les structures ITO/SP sont uniquement des mesures de courant – tension. Nous décrivons dans ce paragraphe brièvement les conditions des mesures et l'appareillage utilisé.

Sur la figure BII.7, est donnée une représentation schématique du dispositif utilisé pour les mesures des caractéristiques  $I=f(V)$ . Les mesures sont toutes réalisées à l'obscurité et sous vide primaire. Pour les mesures en température, nous avons utilisé un système de chauffage par impulsion directement en contact avec l'électrode de cuivre. Pour les mesures à basses températures, nous disposons d'un réservoir d'azote liquide ainsi que d'une pompe permettant à celui-ci de circuler dans un serpentín enroulé autour de l'électrode de cuivre. Le contrôle de la température est obtenu grâce à une sonde de platine enfichée à l'intérieur de l'électrode en cuivre. Deux électrodes sont reliées aux appareils de mesure par des câbles coaxiaux. Le micro-amperemètre HP utilisé permet de déterminer  $I=f(V)$  ou  $C=f(V)$  par mesure du courant lorsqu'on applique une tension rampe dans la capacité : on obtient alors directement un courant proportionnel à  $C$ . l'appareil permet de générer une tension variant de -100V à +100V (appliqué entre les deux électrodes du dispositif) et enregistrer des courants allant de 1pA à 10 mA.

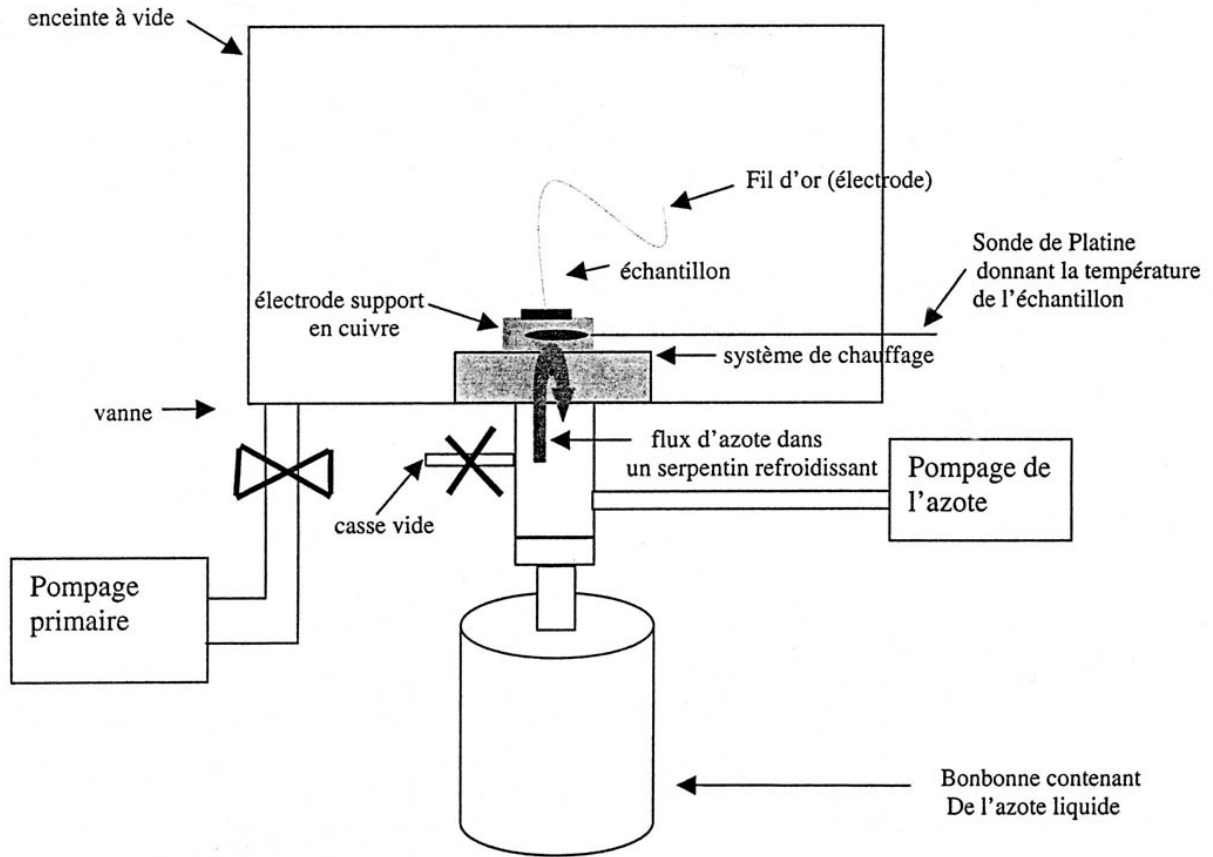


Figure BII.7 : Représentation schématique du dispositif utilisé pour les mesures des caractéristiques courant – tension.

## BIII

### Caractérisation des structures ITO/SP

*Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus quant à l'application de l'ITO sol-gel comme électrode transparente conductrice sur silicium poreux. Les propriétés de photoluminescence, la structure et les caractéristiques électriques des structures ITO / SP y sont présentées et analysées.*

#### BIII.1 Analyse RBS des structures ITO/SP

L'étude par RBS des échantillons de SP imprégnés par l'ITO sol-gel permet de vérifier si cette imprégnation est complète et permet également de déterminer s'il y a formation d'une couche d'ITO superficielle.

Un spectre RBS de référence d'un échantillon de SP obtenu par anodisation durant 3 minutes est reporté dans la figure BIII.1 (a). Sur ce spectre on note deux pics (paliers) associés au silicium et à l'oxygène. La présence de l'oxygène indique que le silicium poreux est oxydé bien que ce spectre soit enregistré sur un échantillon fraîchement préparé. Plusieurs études antérieures ont montré que la présence d'une couche native de SiO<sub>2</sub> couvrant les nanocristallites de Si formant la couche poreuse est inévitable [83]. Les spectres RBS du SP imprégné par l'ITO ayant subi successivement un séchage à 150 °C, un premier recuit CTA à 350°C pendant 30 min et un second CTA à 450°C pendant 30 min sont donnés respectivement dans la figure BIII.1 (a), (b) et (c). Les spectres RBS sont enregistrés juste après chaque étape de recuit. Le spectre RBS de l'échantillon ITO/SP séché (Fig. BIII.1 - b) présente une large bande qui s'étale du côté des hautes énergies de 1100 à 1750 keV. Elle se présente sous forme d'un palier couvrant les pics associés aux éléments chimiques Si, In et Sn. Ce palier indique clairement que la solution d'ITO a rempli les pores de la couche de SP

et qu'à la surface de l'échantillon, les particules  $\alpha$  du faisceau RBS rencontrent en même temps le Si et l'ITO.

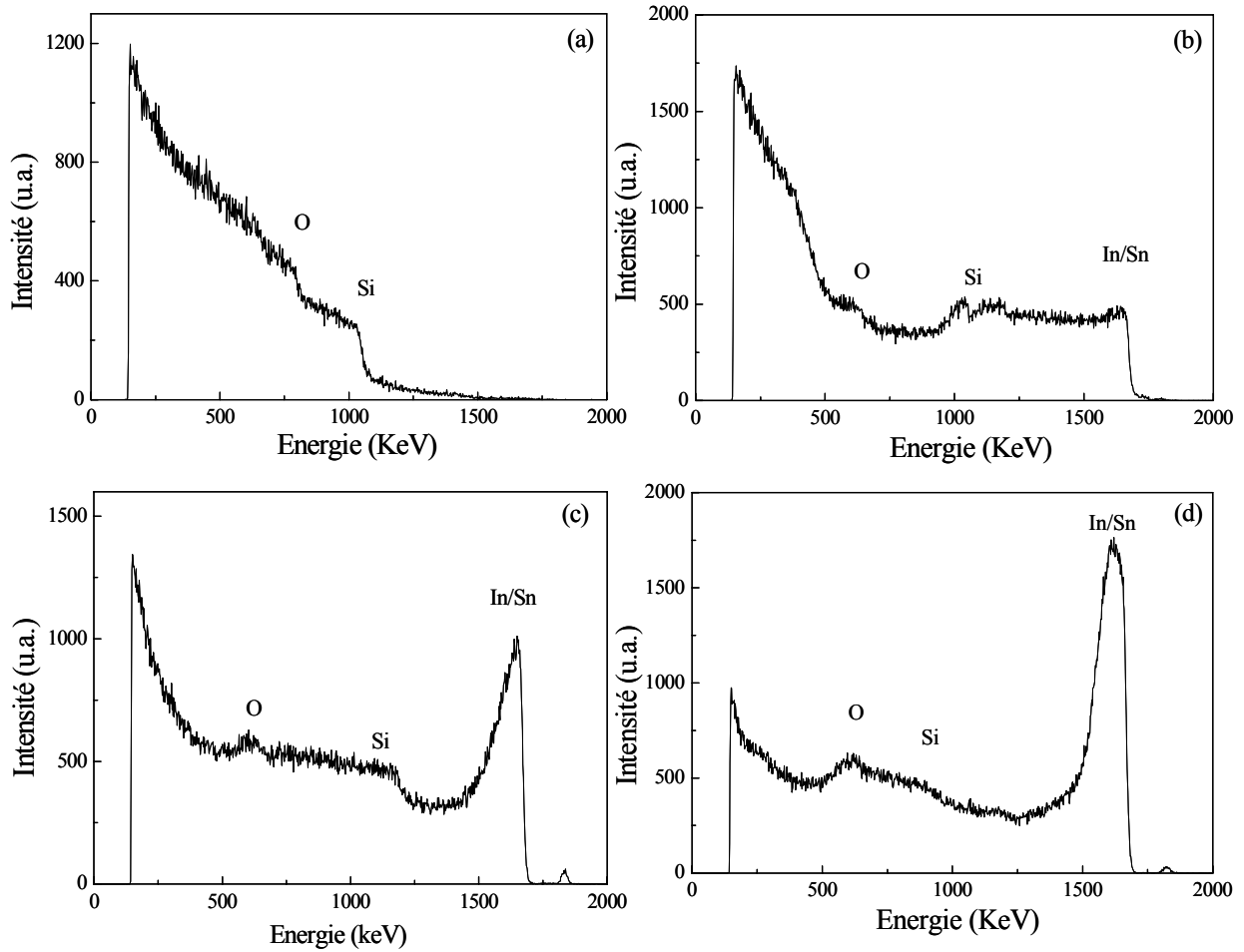


Figure BIII.1: Spectres RBS : de l'échantillon de SP de référence (a), imprégné et séché à 150°C pendant 30 min (b), recuit à 350 °C pendant 30 min (c) et recuit à 450 °C pendant 30 min (d).

Pour les échantillons recuits à 350°C et 450°C (Fig. BIII.1 c et d), on remarque l'apparition du pic caractéristique de l'In et du Sn. On remarque aussi que l'intensité de ce pic augmente avec la température de recuit et s'accompagne d'une diminution du palier entre le Si et l'In/Sn. Cette augmentation de l'intensité du pic associé à l'In et au Sn est attribuée à une migration de ces derniers éléments chimiques vers la surface de la couche de SP avec le recuit. Le traitement thermique est à l'origine de cette migration. La formation des cristallites d'ITO est favorisée en surface. Le pic associé à In et Sn est presque le même que celui observé quand l'ITO est déposé sur Pyrex. Ceci prouve que l'ITO est en grande partie à la surface de la couche poreuse avec une partie seulement dans le silicium poreux. Nous n'avons

noté aucune différence entre les spectres RBS des échantillons obtenus par RTA et CTA, le même phénomène de migration vers la surface a été observé

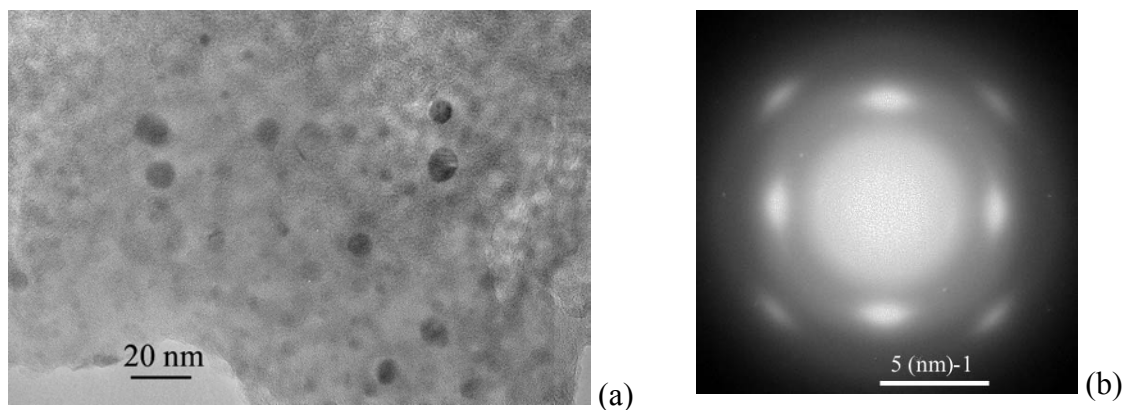
## BIII.2 Etude structurale et morphologique

### BIII.2.1 Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Une étude par MET en coupe transverse pourrait être plus précise pour voir s'il y a une différence entre les deux types de recuits RTA et CTA.

#### BIII.2.1.1 Structure du SP

L'étude de la morphologie du silicium poreux a suscité beaucoup d'intérêt lors de la dernière décennie [85]. La figure BIII.2 montre une image MET (a) et le diagramme de diffraction électronique (b) correspondant pour un échantillon de SP obtenu par anodisation durant 3 minutes.



*Figure BIII.2 : Image MET en haute résolution d'un échantillon de SP fraîchement préparé (a) et le d.d.e. correspondant (b).*

Sur cette image (a), on distingue les nanocristallites de Si qui sont noyées dans une matrice amorphe. La taille des cristallites est de l'ordre de 3 à 5 nm. On note aussi la présence de particule de taille de l'ordre de 10 nm constituées d'agrégats de cristallites plus isolés l'un de l'autre, mais qui apparaissent sur l'image comme une seule structure. Le diagramme de diffraction électronique (Fig. BIII.2-b) montre que la structure cristalline du SP est la même que celle observée par Cullis et al [70].

### BIII.2.1.1 Recuit classique (CTA)

La figure BIII.3 montre une image obtenue par MET en coupe transverse (a) et deux d.d.e. pris dans les deux régions de l'ITO (b) et du SP (c). Sur cette image on distingue aisément les deux couches du SP et de l'ITO. Les épaisseurs des deux couches de SP et d'ITO sont  $2.65 \mu\text{m}$  et  $0.2 \mu\text{m}$  respectivement.

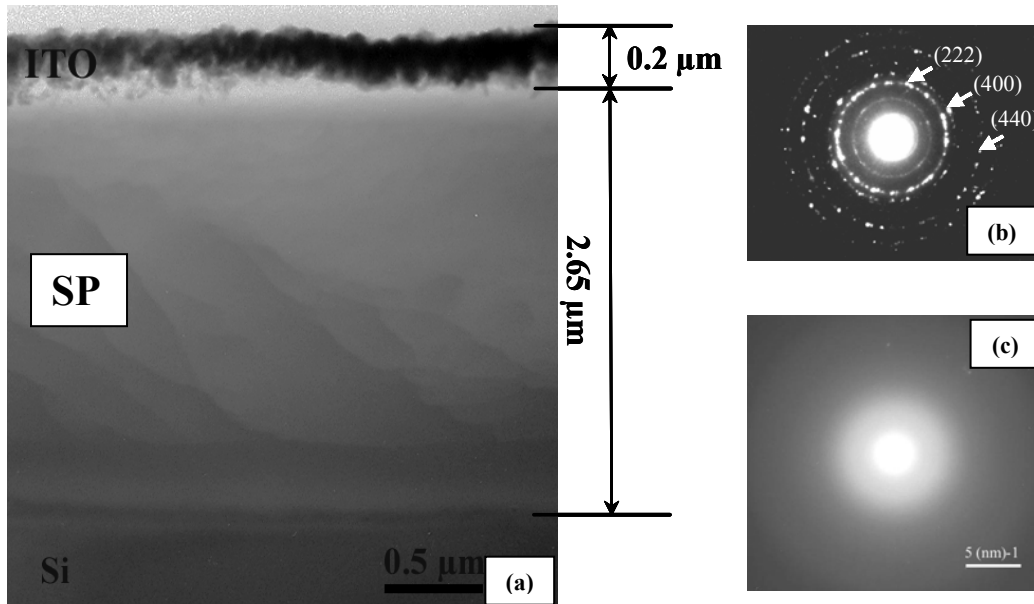


Figure BIII.3: Image par MET (a), les d.d.e. dans la région de l'ITO (b) et dans la région du SP (c) d'un échantillon une couche ITO/SP obtenu par recuit CTA.

Le diagramme de diffraction électronique (b) obtenu sur la couche d'ITO montre la formation de la structure cubique de l' $\text{In}_2\text{O}_3$ , alors que le d.d.e. (c) obtenu sur la couche de SP révèle une structure amorphe. Bien que l'on ne puisse exclure l'influence de l'amincissement, l'aspect du d.d.e correspondant à l'ITO nous conduit à penser que l'amorphisation est due à la formation d'une couche d'oxyde de silicium après le traitement thermique à la température relativement élevée de  $450^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes.

On remarque aussi qu'une couche d'ITO est bien formée à la surface de la couche de SP, alors que les spectres RBS montrent que le sol d'ITO a bien pénétré dans la couche poreuse (Fig. BIII.1-b). Une analyse EDS de la couche de SP indique une très faible quantité d'indium et d'étain présent à l'intérieur de la couche de SP (0.5% In+Sn par rapport à Si+O). Nous expliquons ce phénomène de migration de l'ITO vers la surface du SP avec le recuit, par le fait que la formation d'une molécule de  $\text{In}_2\text{O}_3$  nécessite trois atomes d'oxygène qui ne sont probablement pas disponibles à l'intérieur des pores passivés avant imprégnation. Sur la figure BIII.4, nous montrons une image par MET à plus fort grandissement du même

échantillon obtenu par CTA. Sur cette image on distingue l'interface sinueuse ITO – SP, montrant que l'ITO a pénétré dans les pores de la couche de SP. Sur cette image on remarque aussi que la couche d'ITO est parfaitement cristallisée, montrant un bon contact des cristallites.

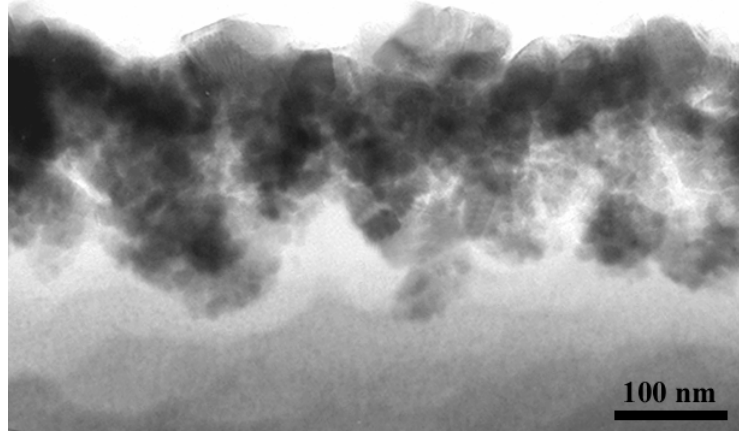


Figure BIII.4: Image par MET à plus fort agrandissement d'un échantillon une couche ITO/SP obtenu par recuit CTA (le SP est obtenu par anodisation).

#### BIII.2.1.2 Recuit rapide (RTA)

Sur la figure BIII.5, nous donnons une image par MET d'une coupe transverse d'un échantillon ITO/SP obtenu par RTA à 480°C pendant 6 minutes. Cette image de l'échantillon obtenu par RTA montre une morphologie totalement différente de celle de l'échantillon obtenu par CTA. Comme l'ITO, dans les deux cas (CTA et RTA), est déposé sur le même type d'échantillon de SP, on note que la couche poreuse mesure environ 2,65  $\mu\text{m}$ .

Sur cette image (Fig. BIII.5), on distingue deux régions (SP et ITO). La région inférieure correspondant au bas de la couche de SP et une partie supérieure montrant la partie du SP dans laquelle sont insérés des cristallites d'ITO. La région supérieure où se trouve l'ITO s'étend sur une épaisseur d'environ 0,65  $\mu\text{m}$ . Cette épaisseur est nettement supérieure à celle observée pour l'échantillon CTA (Fig. BIII.3-a).

Une vue à plus fort grandissement de cet échantillon est donnée sur la figure BIII.6. On remarque que l'ITO est cristallisé dans les pores de la couche de SP. On remarque aussi que la taille des cristallites d'ITO est plus grande en allant vers la surface de la couche poreuse. En comparaison avec l'échantillon obtenu par CTA, on remarque une importante porosité de la couche d'ITO. On a donc un mauvais contact des cristallites et par suit une mauvaise conductivité de la couche d'ITO.



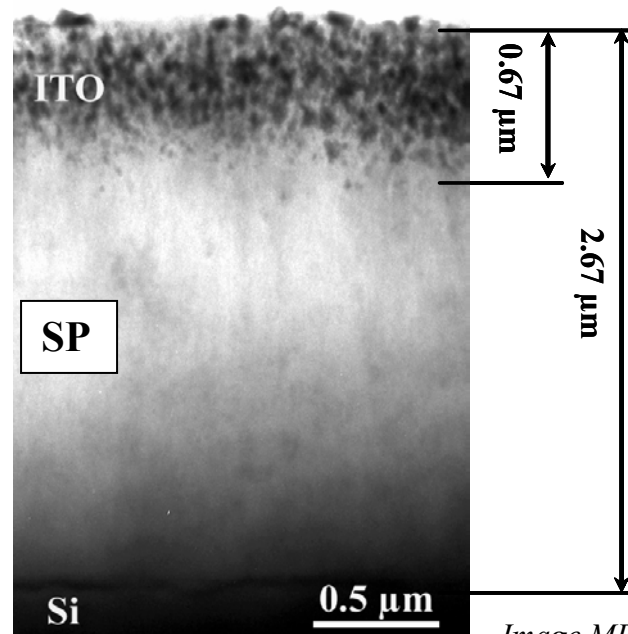


Figure BIII.5:

Image MET d'une couche ITO/SP

par RTA (SP obtenu par anodisation)

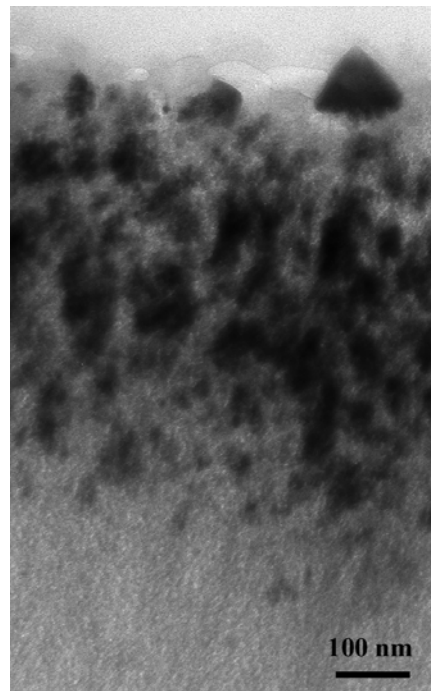


Figure BIII.6: Image MET à plus fort grandissement d'une couche ITO/SP obtenue RTA.

Pour effectuer des mesures de courant -tension, une couche superficielle est nécessaire pour l'injection de courant. C'est pour cette raison que nous avons déposé une seconde couche d'ITO sur le SP. La morphologie de cet échantillon, où l'ITO est formée dans le SP,

est expliquée par la courte durée de recuit (6 min) en comparaison avec un recuit CTA (30 min). Elle est due essentiellement aussi au type de recuit RTA qui est effectué par chauffage à l'aide des lampes infrarouge, qui chauffent tout l'échantillon en même temps, contrairement au recuit CTA où le recuit commence à la surface et se propage au cœur du film. Les premiers centres de nucléation de l'ITO sont formés dans la couche de silicium poreux où se trouve le sol d'ITO. La cristallisation continue durant tout le temps de recuit de façon homogène dans toute la couche de SP. Un phénomène de migration de l'ITO vers la surface a probablement commencé, mais vu la courte durée de recuit, la couche de l'ITO obtenue est localisée dans la partie supérieure de la couche de SP.

Sur la figure BIII.7, nous donnons une image par MET d'une coupe transverse d'un échantillon ITO/SP. Le silicium poreux est obtenu par la méthode d'ACPV. La couche d'ITO est recuite par RTA à 480°C pendant 6 min.

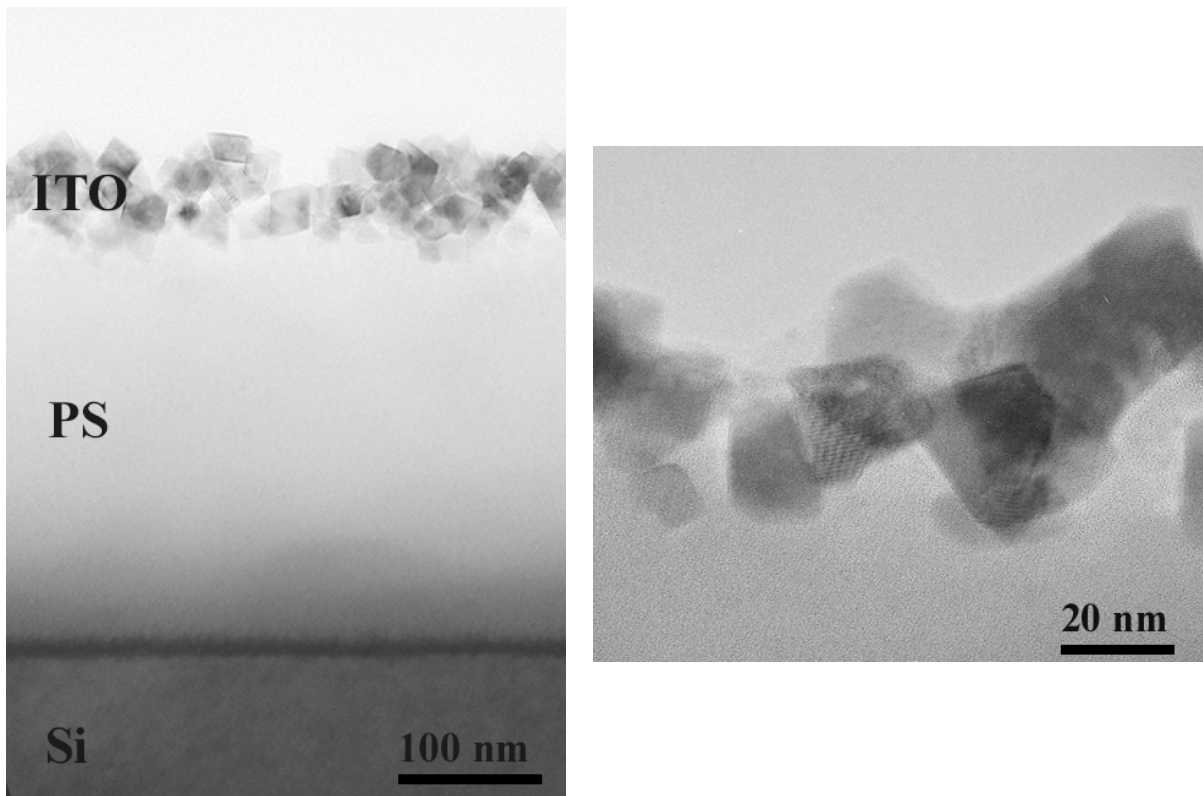


Figure BIII.7: Vue par MET d'un échantillon une couche ITO/SP (ACPV) obtenu par recuit RTA.

L'épaisseur de la couche poreuse dans ce cas est environ 300 nm, épaisseur relativement faible par rapport à celles des échantillons obtenus par anodisation (2500 nm). La couche d'ITO s'étend sur une épaisseur ne dépassant pas les 100 nm. On note aussi que l'ITO est formé uniquement en surface, ceci est expliqué par la faible épaisseur de la couche

de SP en comparaison avec les échantillons obtenus par AE. La durée de recuit de 6 min est suffisante pour que l'ITO migre et cristallise à la surface.

Sur la surface libre de la couche d'ITO, on remarque que les cristallites d'ITO sont facettés, alors que ceux en contact avec la couche de SP sont de formes arrondies par respect de la forme des pores. Dans le cas de cet échantillon, nous avons noté l'intérêt d'un bon amincissement de l'échantillon lors de la préparation des coupes transverses. En effet la faible épaisseur de l'échantillon assure un bon contraste pour voir les facettes des cristallites.

### BIII.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Sur les figures BIII.8 et BIII.9 nous présentons les images obtenues par MEB de deux échantillons ITO/SP obtenus après dépôt d'une couche d'ITO et ayant subi respectivement des traitements thermique classique (CTA) et rapide (RTA) à 450°C.

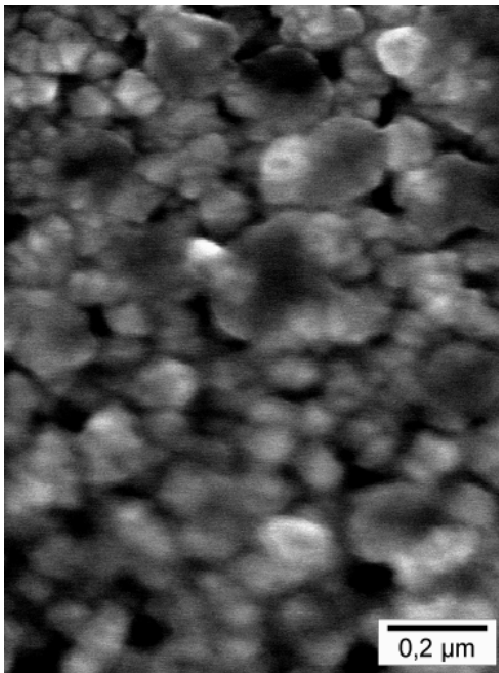


Figure BIII.8: Image MEB d'un échantillon ITO/SP obtenu par recuit CTA

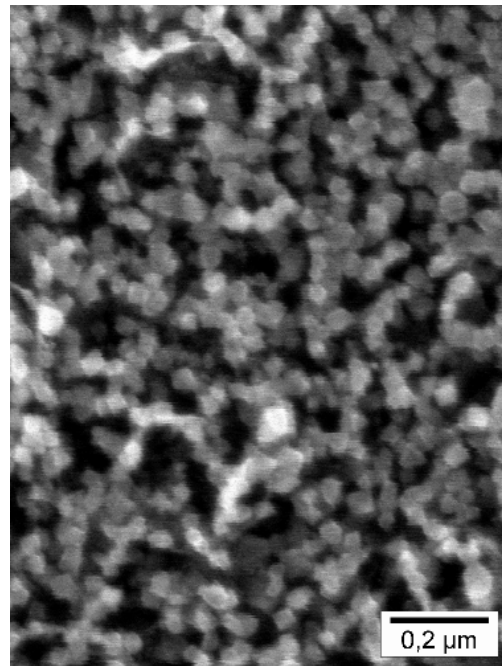


Figure 3.9: Image MEB d'un échantillon ITO/SP obtenu par recuit RTA

La microscopie électronique à balayage nous permet de visualiser l'état de surface des échantillons ITO/SP après imprégnation. On remarque une nette différence des états de surfaces des deux échantillons. Sur le premier échantillon on observe bien une structure poreuse constituée d'îlots de taille de l'ordre de 0.2 µm, connectés entre eux. Alors que pour l'autre échantillon obtenu par un procédé RTA, on note une importante porosité et des tailles de cristallites nettement plus petites par rapport à celles de l'échantillon obtenu par CTA. Ces

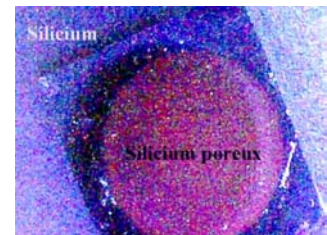
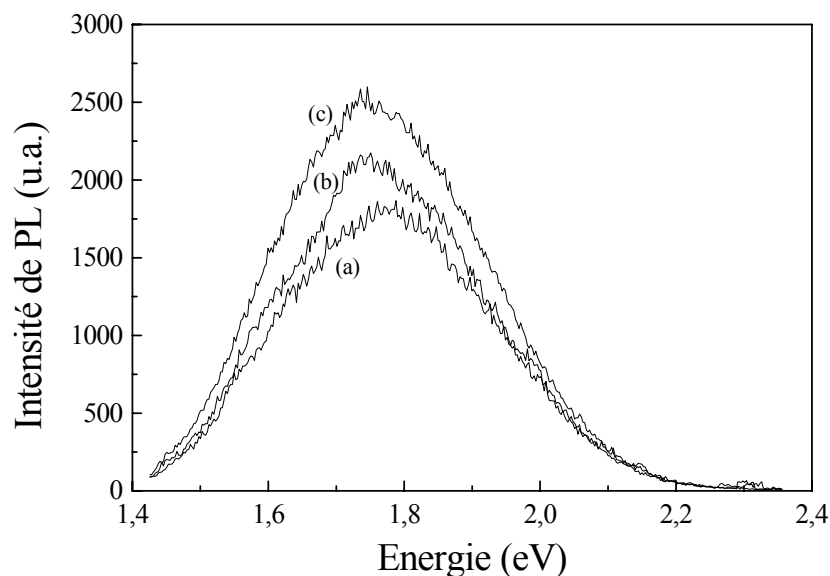
deux images de MEB montrent que la structure des échantillons ITO/SP demeure poreuse après imprégnation par l'ITO. La porosité du silicium poreux influence la croissance de l'ITO. Une deuxième couche d'ITO pourra réduire la porosité du film d'ITO qui servira comme contact pour les mesures électriques.

### BIII.3 Spectrométrie de photoluminescence (PL)

#### BIII.3.1 Silicium poreux

Dans un premier temps les spectres de PL du silicium poreux ont été enregistrés comme référence. Les échantillons de silicium poreux sélectionnés pour l'application de LED que nous nous proposons de réaliser en utilisant l'ITO sol-gel, sont de deux types ceux obtenus par AE et ceux obtenus par ACPV. Rappelons que le substrat de silicium de départ est de type p d'orientation cristallographique (100) et a une résistivité  $\rho \approx (0.7 - 1.3) \Omega\text{cm}$ .

Sur la figure BIII.10, sont montrés les spectres de PL de trois échantillons de silicium poreux obtenus par AE, en faisant varier le temps d'anodisation (3, 6 et 9 minutes). Les autres paramètres d'élaboration sont fixés (concentration de l'acide fluorhydrique  $C_{\text{HF}} = 20\%$  et la densité de courant  $\Delta J = 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). On remarque que ces échantillons de SP obtenus par anodisation présentent tous une bande de PL rouge centrée au tour de 1.7 eV.



*PL rouge du SP sous excitation UV*

*Figure BIII.10 : Spectres de PL des échantillons de SP obtenus par anodisation électrochimique avec différents temps d'attaque : (a) 3mn, (b) 6mn et (c) 9mn.*

On note que l'intensité de PL augmente légèrement avec l'augmentation du temps d'anodisation. Ceci est dû à une augmentation de l'épaisseur des couches poreuses, donc à une augmentation du nombre des nanostructures de Si responsables de cette PL. La porosité des couches poreuses dans les trois cas est de l'ordre de 70%, elle est estimée à partir des mesures de gravimétrie. Les épaisseurs des couches poreuses sont de 2.7  $\mu\text{m}$ , 4.5  $\mu\text{m}$  et de 7  $\mu\text{m}$  pour les temps d'attaque de 3, 6 et 9 mn respectivement.

La figure BIII.11 montre un spectre de PL du silicium poreux obtenu par ACPV. Cet échantillon est obtenu par ACPV à partir du même type de substrat de Si. Les conditions de préparations sont choisies et fixés : le rapport en volume des deux acide  $\text{HNO}_3/\text{HF} = 1/4$ , la température de chauffage est 40°C et le temps d'attaque est 8 minutes. On remarque que cet échantillon de SP présente la même bande de PL que celle des échantillons obtenus par AE, mais décalées vers les hautes énergies ( $E_{\text{max}} = 1.85 \text{ eV}$ ). Le décalage de la PL est probablement dû aux faibles tailles des cristallites [81]. L'épaisseur de la couche poreuse, mesurée par MET (Fig. BIII.7) est de 0.3  $\mu\text{m}$  et sa porosité est de l'ordre 70%.

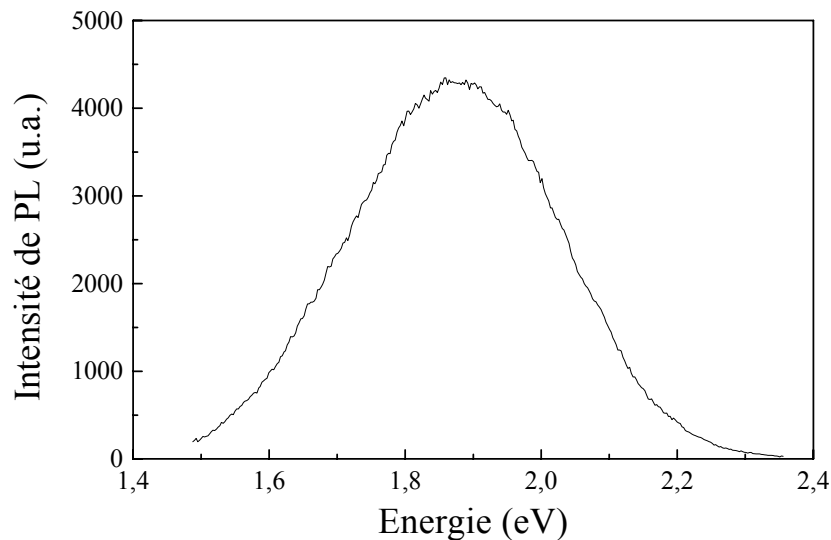


Figure BIII.11: Spectre de PL d'un échantillon de SP obtenu par ACPV

### BIII.3.2 Propriétés de photoluminescence des échantillons ITO/SP

Juste après dépôt à la tournette du sol ITO, on note que la PL du SP disparaît presque totalement. Lors des premiers essais, nous avons noté qu'une étape préliminaire de traitement thermique dans une étuve à 150 °C pendant 30 minutes est indispensable. Elle permet de récupérer plus de la moitié de la PL du SP et elle permet aussi d'éviter l'apparition des craquelures dans la couche d'ITO. Pour la densification et la cristallisation des films d'ITO

comme dans ce qui précède lors de notre étude de l'ITO déposé sur Pyrex, nous avons testé les deux types de recuit CTA et RTA.

### BIII.3.2.1 Recuit classique (CTA)

Après étuvage à 150°C pendant 30 minutes, les échantillons ITO/SP sont recuits dans un four à résistance à une température de 450°C pendant 30 à 45 minutes. Pour essayer d'améliorer les propriétés électriques des films d'ITO, nous avons déposé une deuxième couche, qui a subi le même traitement thermique que la première. Sur la figure BIII.12 nous avons porté les spectres de PL du SP fraîchement préparé (a), après dépôt d'une couche (b) et après dépôt d'une deuxième couche (c). L'échantillon de SP est obtenu par anodisation électrochimique durant 3 minutes.

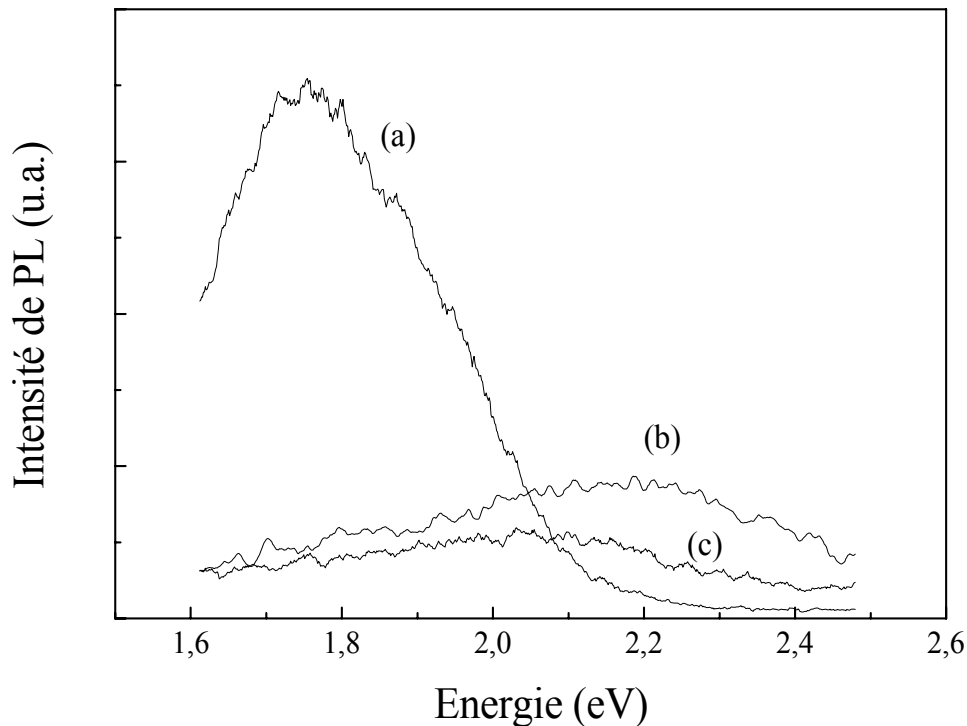


Figure BIII.12 : Spectre de PL du silicium poreux avant (a) et après dépôt d'une couche (b) et de deux couche (c) d'ITO. Les films d'ITO sont traités par CTA.

On remarque que la PL du SP chute fortement après dépôt et recuit de la première couche d'ITO et elle ne représente que le 25% de celle du SP de départ. La PL diminue encore plus après dépôt de la seconde couche. Cette chute de la PL est due probablement à une forte destruction de la structure poreuse. Cette destruction est causée par le recuit à une

température de 450°C pendant 30 min, température relativement élevée. On remarque aussi un fort déplacement de la bande de PL vers les hautes énergies. Ce déplacement est probablement dû à une importante diminution de la taille des cristallites et par suite une augmentation de l'énergie de confinement des porteurs dans les nanocristallites de Si. Sachant que l'énergie de confinement ( $\Delta E$ ) est inversement proportionnelle à la taille des cristallites de Si ( $\Delta E \propto d^{-1.39}$ ) [86]. Dans le cas présent, où la couche de silicium poreux a subi un traitement thermique pendant 30 minutes, les nanocristallites de silicium seraient fortement oxydées et par suite leurs tailles sont fortement diminuées donnant ainsi le déplacement de la bande de PL vers les hautes énergies.

### BIII.3.2.2 Recuit rapide (RTA)

La figure BIII.13 montre l'évolution de la PL du SP après recuit RTA. On remarque qu'après dépôt d'une seule couche, la PL est presque 60 % de celle du SP de référence (Fig. BIII.13 (b)). Elle diminue jusqu'à 40 % après dépôt d'une seconde couche (Fig. BIII.13 (c)).

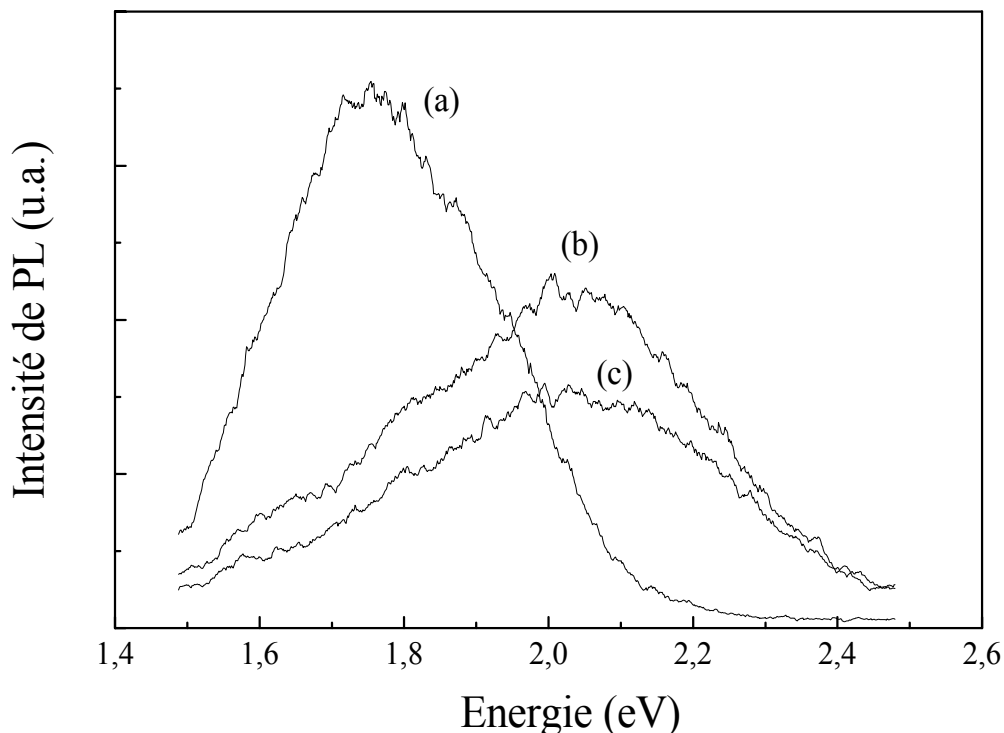


Figure BIII.13 : Variation de la PL du silicium poreux (a), après dépôt d'une couche (b) et une 2<sup>ème</sup> couche (c). Les films d'ITO sont RTA traités.

La persistance de la PL après recuit RTA confirme notre explication que la durée de recuit relativement importante lors du traitement CTA des couches d'ITO déposées sur SP, joue un important rôle dans la chute de la PL.

La migration de l'ITO à la surface de l'ITO induit probablement une destruction des nanocristallites de SP responsables de la PL. La faible migration de l'ITO à la surface de la couche poreuse dans le cas du traitement RTA, donne une explication au recouvrement important de la PL (60%) par rapport au cas de l'échantillon obtenu par CTA (25%). La courte durée de recuit RTA diminue aussi le taux d'oxydation de la couche de SP. En effet au cours du recuit, les cristallites de silicium de taille 2-3 nm se recouvrent d'une couche de  $\text{SiO}_2$  dont l'épaisseur augmente avec le temps. Dans le cas d'un long procédé de recuit (CTA) on oxyde probablement toute la couche de SP et on perd ainsi la PL. Dans le cas d'un procédé rapide (RTA) on garde environ la moitié des cristallites luminescents avec un décalage de la bande de PL vers les hautes énergies.

## BIII.4 Caractéristiques électriques

### BIII.4.1 Propriétés des structures ITO/SP

La structure ITO/SP étudiée est schématisée sur la figure BIII.14. De bas en haut on trouve, la couche d'aluminium (contact arrière), le silicium, la couche de SP, et la couche d'ITO (contact en avant).

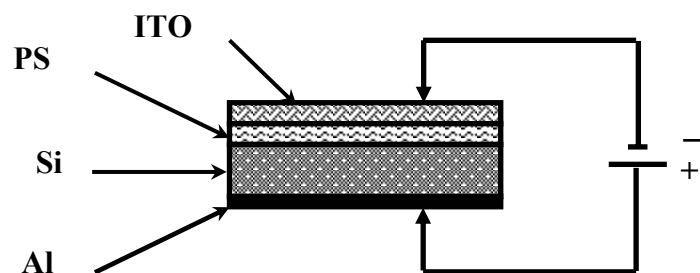


Figure BIII.14 : Schéma de la structure ITO/SP.

Pour les mesures  $J=f(V)$ , la couche d'ITO est reliée à la borne (-) et la couche d'aluminium est reliée à la borne (+) du générateur de tension. Ces mesures sont réalisées sur des carrés (0.2x0.2 cm) découpés de la structure ITO/SP de départ.

La structure étudiée est de type métal – semiconducteur. En fait, l'approche d'une diode de type métal semiconducteur est basée sur la propriété de conduction des films d'ITO



(résistivité  $\sim 10^{-3} \Omega.cm$ ) qui approche celle d'un métal. Nous verrons dans ce qui suit que les résultats obtenus peuvent être analysés en terme de structure Schottky. Pour faire une étude des propriétés d'injection de courant dans les structures de type ITO/Silicium poreux, nous avons d'abord effectué une première étude sur la structure ITO/silicium.

Nous proposons sur la figure BIII.15 une figure schématique de la structure des bandes des deux matériaux ITO et Si lorsqu'ils sont en contact.

Nous donnons dans le tableau BIII.1, les principales caractéristiques de l'ITO et du silicium:

ITO sol gel		Silicium	
Transmission dans le visible	85%		
Résistivité ( $\rho$ )	$2 \times 10^{-3} \Omega cm$	Résistivité ( $\rho$ )	$1 \Omega cm$
Largeur de la bande interdite	3,55 eV	Largeur de la bande interdite	1,12 eV
Travail de sortie ( $\Phi$ )	4,4 eV	Affinité électronique : $\chi$	4,05 eV

Tableau BIII.1 : Quelques données électriques sur l'ITO et le Si.

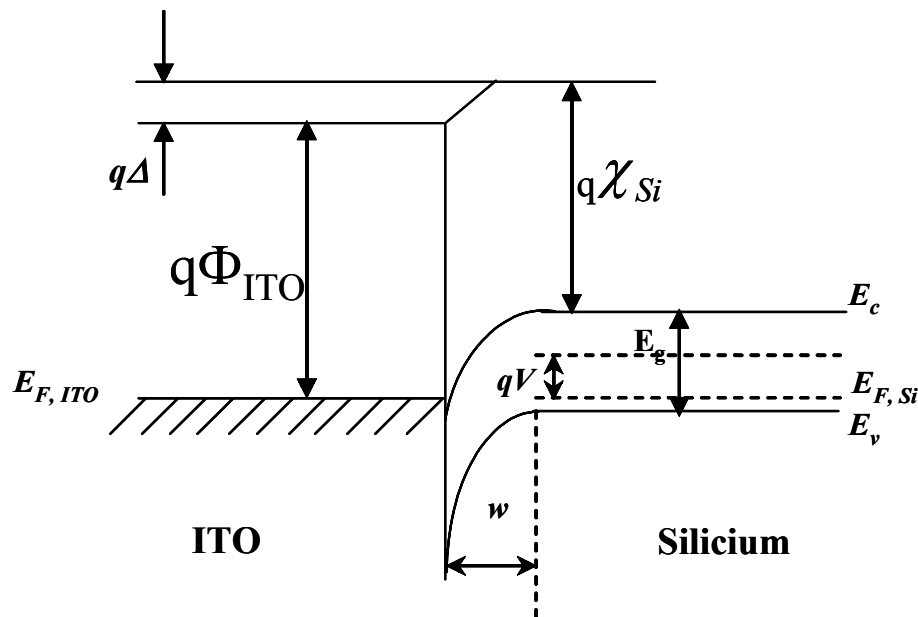


Figure BIII.15 : schéma de la structure des bandes des deux matériaux ITO et Si lorsqu'ils sont en contact.

Lorsqu'il s'agit du contact ITO – Silicium poreux, plusieurs données concernant le silicium ne sont pas gardées. La largeur de la bande interdite est ( $E'_g \approx 1.8eV$ ) et non plus  $E_g$ .

En se référant aux travaux réalisés sur des jonctions de type métal/SP [87 - 89] une couche mince d'oxyde qui se forme à l'interface métal – SP est inévitable (Fig. BIII.16). Dans notre cas, le dépôt du film d'ITO sur du SP nécessite un traitement thermique à haute température, ce qui induit forcément la formation de telle couche d'oxyde.

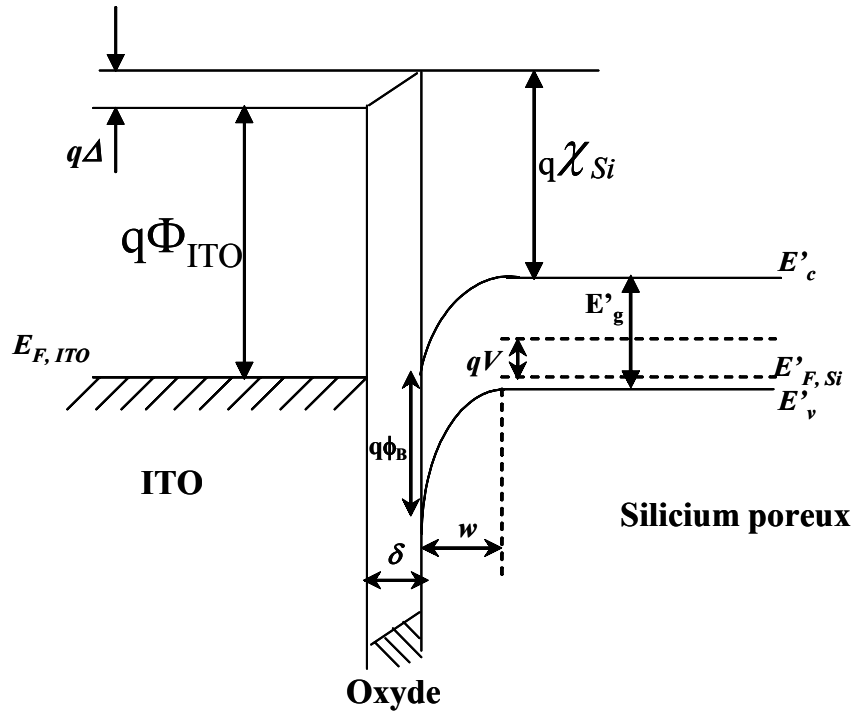


Figure BII.16 : Diagramme des bandes d'énergie du contact ITO/ SP avec une couche d'oxyde à l'interface.

#### BIII.4.2 Résultats et discussion

Sur la figure BIII.17 nous donnons les caractéristiques  $J=f(V)$  à température ambiante (300K) de deux structures ITO/Si et ITO/Silicium poreux.

Le film d'ITO est formé de deux couches déposées à la tournette et recuite chacune par le procédé RTA à 480°C pendant 6 min. Ces deux caractéristiques montrent bien un comportement redresseur (diode Schottky). Le comportement général des deux structures est presque le même, alors que du point de vue courant, on remarque que la diode obtenue sur silicium conduit mieux que celle obtenue sur SP, toutes choses égales par ailleurs. Lorsque l'on applique l'ITO sur une couche de silicium poreux, on crée en fait une barrière d'oxyde (voir schéma de bande Fig.BIII.16) qui limite le passage du courant.

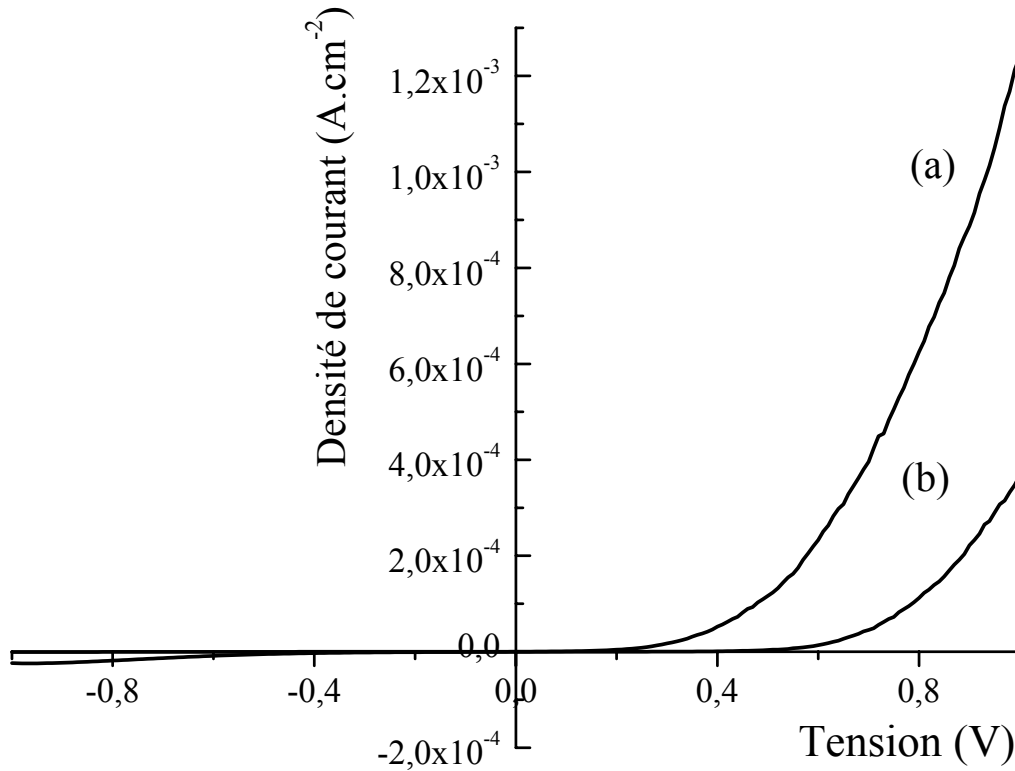


Figure BIII.17 : Caractéristiques courant – tension à température ambiante : ITO/Si (a) et ITO/SP (b).

#### BIII.4.2.1 Structure ITO/Si

La figure BIII.18, est la caractéristique  $J(V)$  d'une structure ITO/Si en représentation logarithmique. Le courant circulant dans la diode ITO/Si peut être décrit dans le cadre de l'approximation d'une diode Schottky, soit par l'équation suivante [90]:

$$J = J_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right]$$

où :

- $J_s$  : courant de saturation de la diode donné par  $J_s = A^* \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right)$
- $n$  : facteur d'idéalité
- $k=1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$  : constante de Boltzmann
- $T$  : température de l'échantillon lors de l'acquisition de la caractéristique  $J-V$
- $q=-1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$  : charge de l'électron

- $V$  : tension appliquée
- $A^*$  : constante de Richardson et qui vaut : 79.2 A/m<sup>2</sup>/K dans le cas du Si type p (utilisé ici)
- $\phi_B$  : barrière de Schottky

Pour une tension appliquée  $V > 0$  (polarisation directe), et telle que la condition  $V \gg 3kT/q$  soit respectée, le terme exponentiel de l'expression de  $J$  est très supérieur à l'unité, le courant

circulant dans la structure sera donné par :  $J = J_s \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right)$

par suite on aura :

$$\ln(J) = \ln(J_s) + \frac{qV}{nkT}$$

Ainsi, le tracé en coordonnées semi-logarithmiques de  $J$  en fonction de  $V$  est une droite de pente  $q/nkT$  et d'ordonnée à l'origine  $J_s$ . Le facteur d'idéalité  $n$  est alors déterminé en calculant la pente de la droite. La densité de courant de saturation permet de connaître la

hauteur de la barrière de potentiel du contact par :  $\phi_B = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{A^* T^2}{J_s}\right)$

Par ailleurs, pour des tensions appliquées  $V < 0$  (polarisation inverses) telles que  $V \ll 3kT/q$ , le terme exponentiel tend vers 0 et la densité de courant inverse est une droite horizontale d'ordonnée  $J_s$ .

Dans la pratique, la résistance série intervient et modifie l'équation de la densité de courant en :

$$J = J_s \left[ \exp\left(\frac{q(V - R_s J)}{nkT}\right) - 1 \right]$$

L'allure de la partie directe de la caractéristique est alors modifiée pour les fortes tensions de polarisation où la résistance série intervient et il se produit une déviation de la linéarité de la caractéristique. L'écart entre la courbe réelle et la droite pour une densité de courant  $J$

donnée permet de déterminer la résistance série par :  $R_s = \frac{\Delta V}{SJ} = \frac{\Delta V}{I}$

Sur la figure BIII.19, sont portées les courbes expérimentale (a) et théorique (b) de la structure ITO/Si pour une tension de polarisation directe ( $V > 0$ ). La courbe théorique (Fig.

BIII.19 b) est le tracé de l'équation  $J = J_s \left[ \exp\left(\frac{q(V - R_s J)}{nkT}\right) - 1 \right]$ . Les principaux paramètres

de la diode sont donnés dans le tableau BIII.2.

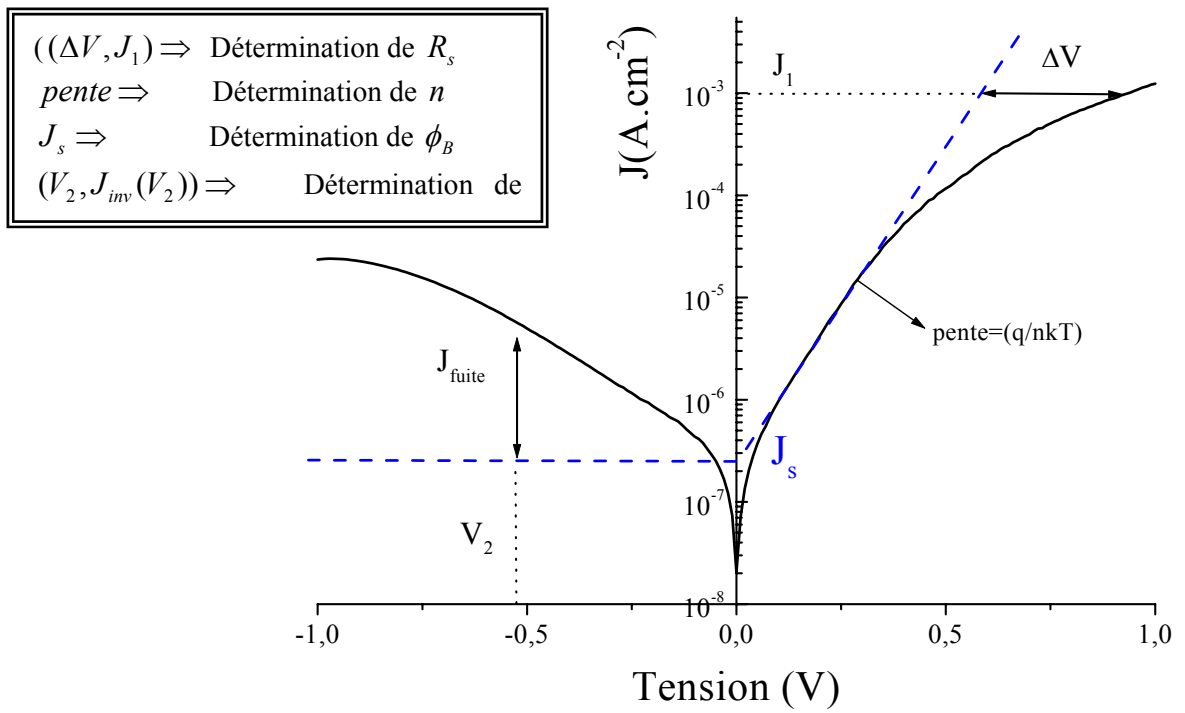


Figure BIII.18 : caractéristique courant – tension de la structure ITO/Si

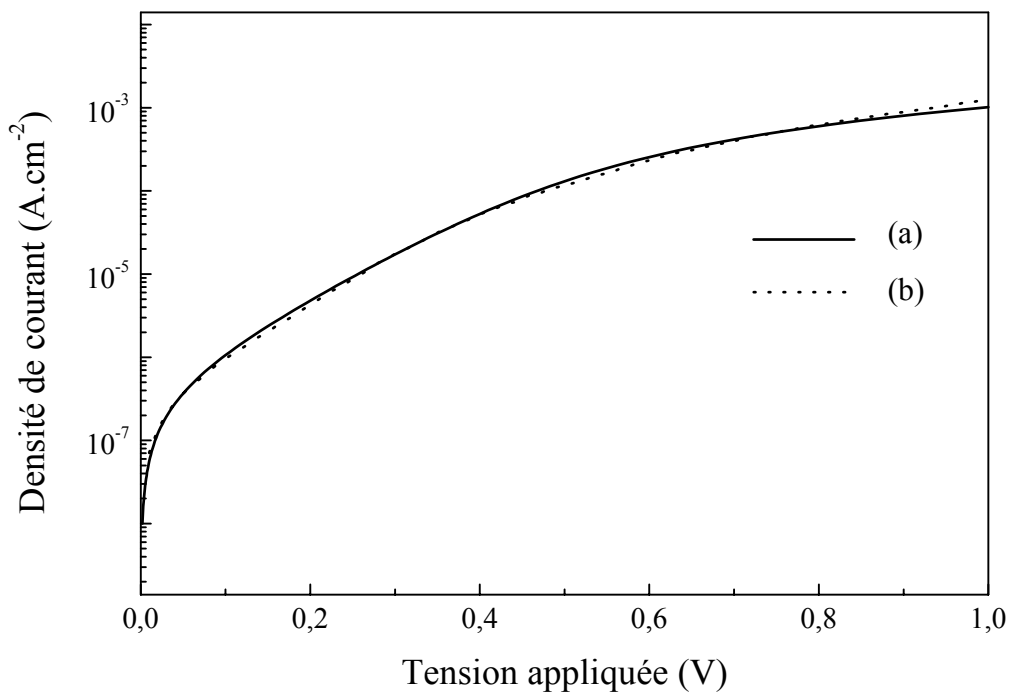


Figure BIII.19 : Caractéristique courant-tension à température ambiante de la structure ITO/Si : (a) courbe expérimentale et (b) ajustement théorique.

$\text{pente} = 14.6$	$n = 3$
$J_s = 4.10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$	$\phi_B = 0,79\text{eV}$
$\Delta V = 0,22\text{V}$	$R_s = 450\Omega \text{ par cm}^2$
$J_1 = 5.10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$	
$V_2 = -0,5\text{V}$	$J_{inv}(V_2) = 4,9.10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$
$J_{fuite}(V_2) = 4,7.10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$	

Tableau BIII.2 : Principaux paramètres caractéristiques de la structure ITO/Si

On remarque que l'approximation de la structure ITO/Si en tant qu'une structure Schottky est assez bonne. Cette structure Schottky est caractérisée par un important facteur d'idéalité ( $n = 3$ ), une grande résistance série  $R_s = 450\Omega$  par  $\text{cm}^2$  et un important courant de fuite  $J_{fuite}$ . La valeur de la barrière du contact ITO/Si ( $\phi_B = 0,79\text{eV}$ ) se situe dans la gamme des valeurs de barrières mesurées pour des contact Schottky avec des métaux usuels. Le travail de sortie de l'ITO peut être calculé à partir de l'équation suivante :  $\Phi_{ITO} = \chi_{Si} + E_g - \phi_B$ . La valeur du travail de sortie du film d'ITO déposé sur Si par voie sol-gel est :  $\Phi_{ITO} = 4.38\text{eV}$ ; valeur qui nous paraît tout à fait satisfaisante en comparaison avec les travaux de sortie de l'ITO obtenu par d'autres techniques [91, 92]. Les valeurs élevées du facteur d'idéalité, de la résistance série et du courant de fuite sont essentiellement liées aux propriétés des films d'ITO déposés par voie sol-gel.

On peut en conclure que l'ITO sol-gel, tel qu'élaboré dans ce travail, et déposé sur un silicium de type p, conduit à une structure de type métal semi-conducteur.

#### BIII.4.2.1 Structure ITO/SP

Sur la figure BIII.20 sont données les caractéristiques de la structure ITO/SP pour différentes températures. L'allure générale des caractéristiques  $J-V$  (Fig. BIII.20) de ces dernières structures est presque la même que celle de la structure ITO/Si. Ainsi, ces caractéristiques peuvent être traitées comme des structures de type Schottky, et l'évolution des spectres avec la température est conforme à la théorie.

Toutefois, pour les tension de polarisation  $V > 0$ , on remarque au voisinage d'une tension de 0.4V une distorsion de la courbe, non observée dans la précédente structure ITO/Si.

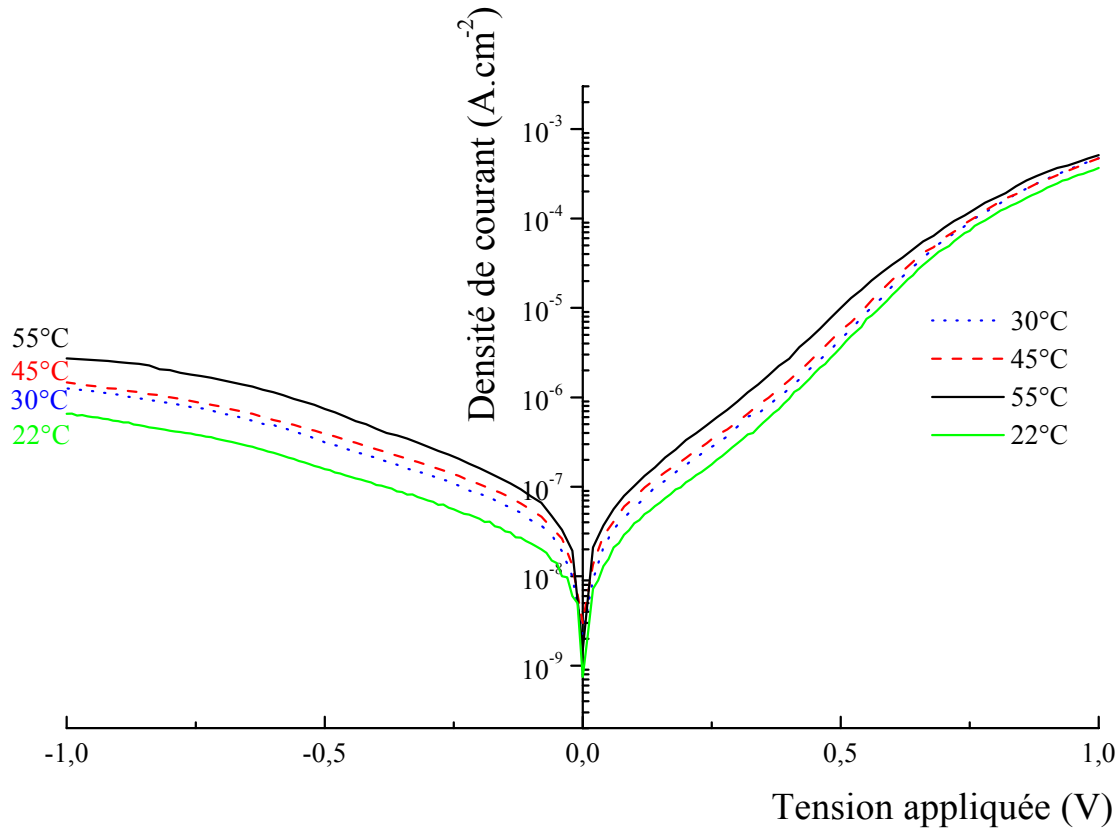


Figure BIII.20 : Variation de la caractéristique courant-tension de la structure ITO/SP en fonction de la température.

La figure BIII.21 reporte la caractéristique J-V expérimentale (a) et l'ajustement théorique correspondant de la structure ITO/SP à température ambiante. On note un bon accord entre les mesures expérimentales et l'ajustement théorique sauf pour une tension appliquée entre 0.3 et 0.5 V où la courbe expérimentale présente une distorsion par rapport à la courbe théorique. Ce phénomène est nécessairement dû au contact ITO (sol-gel : matériaux poreux) avec le silicium nanoporeux oxydé. Les films d'ITO sont à deux couches recuites RTA à 480°C. Comme vu précédemment (BIII.2.1.2) lors de l'étude par MET de ce type de structure, la première couche est presque totalement cristallisée dans la couche de SP.

L'injection du courant à travers le film d'ITO à deux couches dans le SP n'est plus la même que celle dans le Si où le substrat a une surface plane.

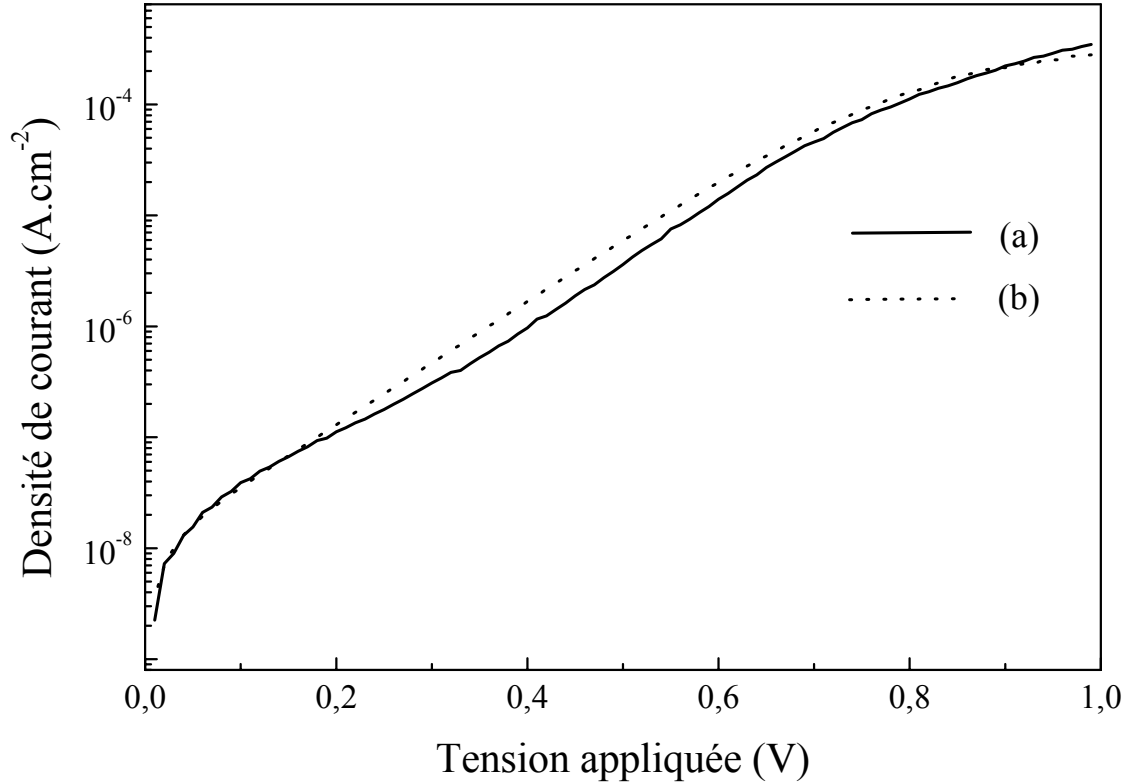


Figure BIII.21 : Caractéristique courant-tension à température ambiante de la structure ITO/SP : (a) courbe expérimentale et (b) ajustement théorique.

### BIII.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons effectué une étude des propriétés morphologiques, optiques et électriques des structures ITO/SP. L'étude de la morphologie par MET en coupe transverse associée à l'analyse RBS de ce type de structures nous ont montré la potentialité de la voie sol-gel pour la croissance d'une couche d'ITO sur le SP. La migration des éléments chimiques (In et Sn) constituant le sol de l'ITO vers la surface de la couche de SP a été confirmée par l'analyse RBS. L'épaisseur, la cristallinité et la morphologie de la couche d'ITO ont pu être déterminées par les observations MET en coupe transverses. Une nette différence de morphologie de la couche d'ITO est observée en utilisant les deux types de recuit CTA et RTA. Les mesures de la PL du SP après dépôt de l'ITO, nous ont montré



l'intérêt de l'utilisation du recuit RTA puisqu'on garde 50% de la PL initial du SP non imprégné. Les caractéristiques électriques des structures ITO/SP nous ont montré la formation d'un contact de type Schottky (métal/semi-conducteur). Bien qu'il n'ait pas été observé d'électroluminescence au cours des mesures électriques, les structures ITO/SP réalisées dans ce travail sont prometteuses pour l'obtention des LED à base de SP : l'introduction de l'ITO par sol-gel recuit RTA réalise un bon contact avec le SP dont la structure n'a pas été détruite puisque la PL a été préservée. Il reste à déterminer les raisons, très probablement liées aux recombinaisons d'interfaces, qui éteignent pour l'instant l'électroluminescence.

## Conclusion

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration, la caractérisation et l'application de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) obtenus par voie sol-gel. Pour la préparation des solutions de départ, nous avons utilisé des chlorures d'indium et d'étain dissous respectivement dans l'acétylacétone et l'éthanol, voie peu explorée à ce jour et extrapolée d'une méthode ayant donné dans notre groupe de recherche de bons résultats pour l'élaboration de l'oxyde transparent conducteur  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ . Les analyses en rétrodiffusion d'ions (RBS) nous ont permis de déterminer la densité de multicouches d'ITO et ont montré qu'il est possible d'obtenir, par cette voie sol-gel que nous avons développée, une densité de 84% par rapport à celle de  $\text{In}_2\text{O}_3$  massif, des transparences de plus de 80 % dans le visible et des résistivités se situant entre  $10^{-2}$  et quelques  $10^{-3}$  Ohms.cm.

Dans la première partie de ce mémoire nous avons présenté une étude systématique des propriétés optiques, électriques et structurales en vue de l'optimisation des paramètres conduisant aux meilleures performances de tels films multicouches. Nous avons utilisé pour la première fois un procédé de recuit rapide (RTA) pour la cristallisation et la densification des films. Une étude comparative des propriétés des films obtenus par recuit classique (CTA) et rapide (RTA) a été effectuée.

L'étude des propriétés électriques des films a montré l'influence du taux de dopage, de la température de recuit et du nombre de couches. Un taux de dopage en étain de 10% conduit à des films meilleurs conducteurs que ceux obtenus pour un taux de dopage de 6%. Ce résultat corrobore les résultats obtenus dans la littérature pour d'autres méthodes d'élaboration. Nous avons montré également qu'une augmentation de la température de recuit ne résulte pas nécessairement en une amélioration de la conductivité électrique. L'utilisation du recuit RTA pour la densification des films d'ITO sol-gel a donné des résultats très satisfaisants puisque les propriétés électriques sont améliorées par rapport à celles obtenues par recuit CTA. Nous avons noté par ailleurs une importante diminution de la résistivité électrique avec l'augmentation du nombre de couches, c'est-à-dire l'épaisseur des films. Ceci nous a conduit à mettre en évidence l'extrême complexité de la croissance des multicouches sol-gel, et une explication reposant sur les phénomènes liés aux dépôts successifs a été proposée. L'étude structurale des films par microscopie électronique en transmission (MET) en coupes transverses nous a permis d'identifier un certain nombre de points clés. En effet, nous avons mis en évidence pour la première fois la formation de croûtes intermédiaires (zones à

densification et cristallisation spécifique) dans les films multicouches d'ITO obtenus par voie sol-gel et la présence d'orientations préférentielles dans certains films CTA recuits à 500°C. En variant les paramètres de préparation nous avons pu comprendre l'origine de ces croûtes et montrer le rôle important qu'elles jouent dans la conduction des films. Pour ce qui concerne les films RTA, les images MET révèlent une bonne percolation entre les cristallites et une bonne homogénéité en épaisseur. Ceci explique l'amélioration de la conduction observée pour les films RTA par rapport aux films CTA. Les propriétés optiques et électriques de tels films multicouches d'ITO approchent celles de films élaborés par d'autres techniques, bien qu'étant un peu moins performantes. Cependant les valeurs mesurées sont suffisantes pour envisager l'utilisation des tels films sol-gel en micro ou optoélectronique.

Dans la seconde partie de ce travail nous avons évalué la potentialité de la méthode sol-gel pour la réalisation d'électrodes transparentes sur silicium poreux (SP). Nous avons donc déposé ces films d'ITO directement sur le SP. L'étude structurale par MET en coupe transverse, associée à l'analyse RBS de ce type de structures, a permis de suivre, après imprégnation de la couche poreuse, la croissance de l'ITO en fonction des deux types de recuit CTA et RTA. Cette étude MET et les mesures de photoluminescence ont démontré l'intérêt du recuit RTA à durée brève qui permet d'obtenir des caractéristiques électriques satisfaisantes et de conserver 50% de la photoluminescence (PL) initiale du PS non imprégné. Les caractéristiques courant - tension des structures ITO/SP ont été analysées en terme de contact de type Schottky (métal/semi-conducteur) et les paramètres déterminés. Les résultats obtenus, synthèse d'ITO dans les pores du SP et préservation de la PL, ouvrent le champ à une étude plus approfondie des propriétés d'électroluminescence de telles structures.

---

Le travail présenté dans cette thèse a donné les publications suivantes :

**1. "Tin-doped indium oxide thin films deposited by Sol-Gel Dip Coating technique"**

K. Daoudi, B. Canut, M. G. Blanchin, C. S. Sandu, V.S. Teodorescu and J.A. Roger, "Materials Science and Engineering C", 21/1-2 (2002) 309-313.

**2. "Rapid thermal annealing procedure for densification of sol-gel indium tin oxide thin films"**

K. Daoudi, C. S. Sandu, V.S. Teodorescu, C. Ghica, B. Canut, M. G. Blanchin, J. A. Roger, M. Oueslati and B. Bessaïs, Crystal Engineering 5 (2002) 187-193.

**3. "ITO spin coated porous silicon structures"**

K. Daoudi, C. S. Sandu, A. Moadhen, C. Ghica, B. Canut, V.S. Teodorescu, M. G. Blanchin, J. A. Roger, M. Oueslati and B. Bessaïs, Material science and Engineering B 103/1-3 (2003) 262-265.

**4. "Densification of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn multilayered films elaborated by the dip-coating sol-gel route"**

K. Daoudi, B. Canut, M. G. Blanchin, C. S. Sandu, V.S. Teodorescu and J.A. Roger, accepté au journal "Thin Solid Films" (2003).

## Références

- [1] K. Bädeker, *ann. Phys. (Leipzig)* **22** (1907) 746.
- [1] P.F. Gerhardinger and R.J. McCurdy, in *Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications*, edited by D. Ginley, A. Catalano, H.W. Schock, C. Eberspacher, T.M. Peterson, and T. Wada (*Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 426, Pittsburg, 1996) page 399.
- [3] Roy G. Gordon, *MRS Bulletin, Transparent Conducting Oxides*, August 2000, volume 25, No.8, page 53.
- [4] *MRS Bulletin*, « Transparent Conducting Oxide », Volume 25, No, 8 (2000) 53.
- [5] L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 1046.
- [6] J.A. Roger, M.G. Blanchin, B. Canut, V.S. Teodorescu, S. Letant, J. C. Vial, *Semicond. Sci. Technol.*, **14** (1999) L29-L32.
- [7] R. B. Tahar, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi, *J. Appl. Physics*, **83** (1998) 2139.
- [8] [www.webelements.com](http://www.webelements.com)
- [9] Wit (de) J. H. W., *J. Cryst. Growth*, **12** (1972) 183-184.
- [10] R.L. Weiber, *J. Appl. Phys.*, **33** (9) (1962) 2834-2839.
- [11] P. Parent, *J. Electrochem.*, **139** (1) (1992) 276-285.
- [12] L. Gupta, A. Mansingh and P. K. Srivastava, *Thin Solid Films*, **176** (1989) 33.
- [13] W. Jan and S.C. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987) 2056.
- [14] J. L. Yao, S. Hao, and J. S. Wilkinson, *Thin Solid Films*, **189** (1990) 227.
- [15] A. Pan and T. P. Ma, *Appl. Phys. Lett.*, **37** (1980) 163.
- [16] K. F. Huang, T. M. Uen, Y. S. Gou, and C. R. Huang, *Thin Solid Films*, **148** (1987) 7.
- [17] Z. Ovadyahu, B. Ovrzyn, and H. W. Kraner, *J. Electrochem. Soc.*, **130** (1983) 917.
- [18] M. Mizuhashi, *Thin Solid Films* **70** (1980) 91.
- [19] C. A. Pan and T. P. Ma, *Appl. Phys. Lett.* **37** (1980) 163.
- [20] Z. Ovadyahu, B. Ovrzyn, and H. W. Kraner, *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 917.
- [21] M. Mizuhashi, *Thin Solid Films* **70** (1980) 91.
- [22] W. Jan and S.C. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **134** (1987) 2056.
- [23] I. A. Rauf, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 4057.
- [24] P. Nath, R. F. Bunshah, B. M. Basol, and O. M. Staffsud, *Thin Solid Films* **72** (1980) 463.
- [25] Y. Shigesato, S. Takaki, and T. Haranoh, *J. Appl. Phys.* **71** (1992) 3356.
- [26] S. Ishibashi, Y. Higuchi, Y. Ota, and K. Nakamura, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** (1990) 1399.
- [27] Y. Shigesato, S. Takaki, and T. Haranou, *Appl. Surf. Sci.* **48/49** (1991) 269.

- [28] C. H. L. Weijtens, *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991) 3432.
- [29] S. Ray, R. Banerjee, N. Basu, A. K. Batabyal, and A. K. Barua, *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 3497.
- [30] W.-F. Wu and B.-S. Chiou, *Thin Solid Films* **247** (1994) 201.
- [31] R. N. Joshi, V. P. Singh, and J. C. McClure, *Thin Solid Films* **257** (1995) 32.
- [32] H. Nanto, T. Minami, S. Orito, and S. Takata, *J. Appl. Phys.* **63** (1988) 2711.
- [33] L.-J. Meng and M. P. Dos Santos, *Thin Solid Films* **289** (1996) 65.
- [34] L.I. Popova, M.G. Michailov, V.K. Gueorguiev and A. Shopov, *Thin Solid Films* **186** (1990) 259-262.
- [35] R. G. Gordon, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **426** (1996) 419.
- [36] L. A. Ryabova, V. S. Salun, and I. A. Serbinov, *Thin Solid Films* **92** (1982) 327.
- [37] T. Maruyama and K. Tabata, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **29** (1990) L355.
- [38] T. Maruyama and K. Fukui, *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 3848.
- [39] E. Kawamata and K. Ohshima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **18** (1979) 205.
- [40] T. Maruyama and T. Kitamura, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **28** (1989) L1096.
- [41] T. Maruyama and K. Fukui, *Thin Solid Films* **203** (1991) 197.
- [42] N.J. Arfsten, *J. Non-Crystalline Solids*, **63** (1984) 243.
- [43] D. Gallagher, F. Scanlan, R. Houriet, H. J. Mathieu, and T. A. Ring, *J. Mater. Res.* **8** (1993) 3135.
- [44] D. Gallagher and T. A. Ring, *Ceram. Trans.* **22** (1991) 719.
- [45] T. Maruyama and A. Kojima, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **27** (1988) L1829.
- [46] M.J. Alam, D.C. Cameron, *Thin Solid Films* **420-421** (2002) 76-82.
- [47] T. Furusaki, K. Kodaira, M. Yamamoto, S. Shimada and T. Matsushita, *Mater. Res. Bull.* **21** (1986) 803.
- [48] T. Furusaki and K. Kodaira, *High Performance Ceramic Films and Coatings*, edited by P. Vincenzini ~Elsevier Science, Amsterdam, B. V., (1991) p. 241.
- [49] K. Nishio, T. Sei, and T. Tsushiya, *J. Mater. Sci.* **31** (1996) 1761.
- [50] T. Furusaki, K. Kodaira, M. Yamamoto, S. Shimada, and T. Matsushita, *Mater. Res. Bull.* **21** (1986) 803.
- [51] Y. Takahashi, H. Hayashi, and Y. Ohya, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **271** (1992) 401.
- [52] Radhouane Bel Hadj Tahar, Takayuki Ban, Yutaka Ohya, and Yasutaka Takahashi, *J. Appl. Phys.* **83** N° 51 (1998) 2631.
- [53] M.J. Alam, D.C. Cameron, *Surface and Coatings Technology*, **142-144** (2001) 776.
- [54] S. C. SANDU, Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon 1 (2003).

- [55] Jinrong Cheng, Zhongyan Meng, *Thin Solid Films*, **385** (2001) 5.
- [56] M. Wakagi, K. Chahara, K. Onisawa, Y. Kawakubo, T. Kichikawa, T. Satoh, T. Minemura, *Thin Solid Films*, **411** (2002) 46.
- [57] T. Boudiar, C.S. Sandu, B. Canut, M.G. Blanchin, V.S. Teodorescu and J.A. Roger, *Sol-Gel Science & Technol*, **26** (2003) 1067.
- [58] Thèse J.P. Chatelon, Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon 1 (1995).
- [59] Thèse C. Therrier, Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon 1 (1995).
- [60] C. Terrier, J.P. Chatelon, J.A. Roger, *Thin Solid Films* **295** (1997) 95.
- [61] A. Vapaille et R. Casatagné, « Dispositifs et circuits intégrés semi-conducteurs », Dunod Paris (1987).
- [62] L. Rimer, *Transmission Electron Microscopy – 2<sup>nd</sup> Edition*, Springer-Verlag, Berlin (1989).
- [63] D.B. Williams and C.B. Carter, “Transmission Electron Microscopy”, Plenum Press, New York (1996).
- [64] P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley, « Electron Microscopy of Thin Crystals » London, Butterworths (1995).
- [65] J.C.C. Fan and J.B. Goodenough, *J. Appl. Phys.* **48** (1977) 3524.
- [66] J. Barden, F. J. Blatt and L. H. Hall, *Proc. Of Atlantic City Photoconductivity Conference* (1954), J. Wiley and Chapman and Hall (1956).
- [67] O.N.Mryasov and A.J.Freeman, *Phys. Rev. B*, **64** (2001) 233111.
- [68] Anne Prost, Thèse de l'Université de Paris Sud (1994).
- [69] A. Uhler, *Bell. Syst. Tech. J.*, **35** (1956) 333.
- [70] A. G. Cullis and L. T. Canham, *Nature (London)* **353** (1991) 335.
- [71] M. Saadoun, H. Ezzaouia, B. Bessaïs, M. F. Boujmil and R. Bennaceur *Solar Energy Materials and Solar Cells* **59** (4) (1999) 377.
- [72] A. Loni, L.T. Canham, M.G. Berger, R. Arensfisher, H. Münder, H. Luth, H.F. Arrand, and T.M. Benson, *Thin Solid Films*, **296** (1996) 143.
- [73] I. Miha Icescu, G. Lerondel and R. Romestain, *Thin Solid Films*, **297** (1997) 143.
- [74] M. Araki, H. Koyama and N. Koshida, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 2956.
- [75] L.T. Canham, Brevet d'application N° GB96/01863, 3 Août 1995.
- [76] L.T. Canham, *Adv. Mater.*, **7**, N°12 (1995) 1033.
- [77] J.C. Vial, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, and R.M. Macfarlane, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 14.
- [78] Richter (diode).

- [79] N. Koshida and H. Koyama, *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 347.
- [80] L. Zhang, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1992) 42.
- [81] [M.Saadoun, N.Mliki, H.Kaabi, K.Daoudi, B.Bessaïs, H.Ezzaouia, R.Bennaceur, *Thin Solid Films* **405** (2002) 29.
- [82] W. Dimassi, M. Bouaïcha, M. Saâdoun, B. Bessaïs, H. Ezzaouia and R. Bennaceur, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **186** (2002) 441.
- [83] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami and K. Suma, *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 362.
- [84] R. Hérino, G. Bomchil, C. Bertrand and J.L. Ginoux, *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987) 1994.
- [85] A. Parisini, R. Angelucci, L. Dori, A. Poggi, P. Maccagnani, G.C. Cardinali, G. Amato, G. Lerondel, D. Midellino, *Micron*, **31** (2000) 223.
- [86] C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo, *Phys. Rev. B*, **48** (1993) 11024.
- [87] A.K. Ray, M.F. Mabrook, A.V. Nabok, S. Brown, *J. Appl. Phys.*, **84** (6) (1998) 3232.
- [88] R.J. Martin-Palma, J. Perez-Rigueiro, and J.M. Martinez-Duart, *J. Appl. Phys.*, **86** (12) (1999) 6911.
- [89] L.A. balagurov, S.C. Bayliss, V.S. Kasatochkin, E.A. Petrova, B. Unal, D.G. Yarkin, *J. Appl. Phys.*, **90** (9) (2000) 4543.
- [90] S.M. Sze, *Physics of Semiconductors Devices*, 2<sup>nd</sup> edition, Wiley, New-York, 1981.
- [91] R. Schlaf, H. Murata and Z.H. Kafafi, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **120** (2001) 149.
- [92] John A. chaney and Pehr E Pehrsson, *Applied Surface Science*, **180** (2001) 214.

## **Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie sol-gel - Potentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux**

### **Résumé :**

L'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) présente une bonne transparence dans le visible et une importante conductivité électrique. Ce travail est consacré à l'étude des performances de films minces multicouches d'ITO obtenus par la voie sol-gel.

La microscopie électronique en transmission (MET) a permis d'analyser morphologie et structure, et a mis en évidence pour la première fois la structure complexe de tels films sol-gel. La MET et l'analyse par rétrodiffusion de particules  $\alpha$  ont précisé la corrélation entre la densité des multicouches, l'apparition de croûtes intermédiaires et la conductivité électrique résultante.

Ce travail valide l'utilisation du recuit rapide pour la densification des films sol-gel en comparaison avec un traitement classique.

Nous démontrons la potentialité de la voie sol-gel pour la croissance d'électrodes d'ITO sur silicium poreux (SP). Les structures ITO/SP, pour lesquelles la photoluminescence du SP est partiellement préservée, ont été étudiées en terme de diode Schottky.

**Mots clé :**  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO), sol-gel, film mince, CTA, RTA, étude structurale, RBS, silicium poreux, LED.

## **Elaboration and characterisation of tin-doped indium oxide thin films obtained by sol-gel route – Potentiality to obtain transparent electrode on porous silicon**

### **Summary**

Tin doped indium oxide thin films present a good transparency in the visible range and important electrical conductivity. In this work we present a study of the performances of multilayered thin films of ITO obtained through the sol-gel route.

Using transmission electron microscopy (TEM) study, we demonstrate the complexity of the morphology and structure of such stacked layers. TEM and Rutherford Backscattering Spectrometry study evidences the correlation between density, crusts at interfaces and resulting electrical conductivity.

This work renders valid the rapid thermal annealing process for densification and crystallisation of sol-gel films in comparison with classical thermal process.

We demonstrate the potentiality of the sol-gel route to obtain transparent electrode on porous silicon (PS). ITO/PS structure with partly photoluminescence preserved has been studied in term of Schottky diodes.

**Keywords:**  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO), Sol-Gel, thin film, CTA, RTA, structural study, RBS, Porous silicon, LED.