

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

Université 20 août 1955-Skikda



N° : .....

Faculté des Sciences

Département de Physique

**Thèse de Doctorat**

Spécialité: Physique – Option: Matière condensée

Présentée par

**M<sup>me</sup> BOULAININE Djahida**

Intitulée

**Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde d'étain  
pour des applications photovoltaïques**

Soutenue le : ...../...../2018 à .....

Devant le Jury composé de:

Prof. KABIR Abdenour

Université 20 août 1955- Skikda

Rapporteur

Année Universitaire : 2017/2018

## Résumé

Des couches minces SnO<sub>2</sub> ont été déposées sur des substrats silicium dans le cadre de cette thèse dans le but d'une éventuelle application dans le domaine du photovoltaïque. L'élaboration de ces couches a été effectuée par oxydation thermique, dans une atmosphère riche en oxygène, de couches minces d'étain déposées par évaporation sous vide. Les couches minces oxydées ont été caractérisées par différentes techniques afin d'étudier l'effet de la température et du temps d'oxydation. Ces techniques sont la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie UV-visible en réflexion, la technique des quatre pointes et la profilométrie de surface pour les mesures d'épaisseur. La DRX a montré que la transformation Sn-SnO<sub>2</sub> et la croissance des grains sont influencées par le processus d'oxydation et aussi par l'orientation des substrats silicium. Des caractérisations complémentaires par MEB, RBS et FTIR ont confirmé les résultats de la DRX. L'énergie de la bande interdite déterminée à partir des spectres de réflexion UV-visible est proche de celle du matériau massif. La variation de la résistivité électrique et de l'épaisseur des couches a été étudiée et l'épaisseur de la couche d'étain consommée lors du processus d'oxydation a été déterminée.

## Mots clés

SnO<sub>2</sub> ; Temps d'oxydation ; Température d'oxydation ; Croissance des grains ; Porosité ; Gap optique ; fraction cristalline ; Diffusion ; Résistivité électrique

## **Abstract**

In this thesis, SnO<sub>2</sub> thin films were deposited onto silicon substrates for a possible use in photovoltaic field. The elaboration of these films was done by thermal oxidation, in a rich-oxygen atmosphere, of vacuum evaporation tin thin films. The oxidized thin films were characterized by different techniques in order to study the effect of the time and the temperature of oxidation. These techniques are the x-rays diffraction (XRD), Scanning electronic microscopy (SEM), Rutherford backscattering spectroscopy (RBS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), UV-visible spectroscopy, The four point probe technique and the surface profilometer for thickness measurements. The XRD showed that the phase transformation Sn-SnO<sub>2</sub> and the grain growth were influenced by the oxidation process and also by the crystalline orientation of silicon substrates. Complementary characterizations by SEM, RBS and FTIR have confirmed the XRD results. The band gap energy, determined from UV-visible reflection spectra was close to that of the bulk material. The variation of the electrical resistivity and the films thickness were studied and the tin thickness consumed during the oxidation process was determined.

## **Keywords**

SnO<sub>2</sub>; Oxidation time; Oxidation temperature; Grain growth; Porosity; Optical band gap; crystalline fraction; Diffusion; Electrical resistivity

## Sommaire

Introduction générale	i
Références de l'introduction générale	iii
<b>Chapitre I. Couches minces d'oxyde d'étain</b>	
I.1. Généralités sur les couches minces	1
I.1.1. Définition	1
I.1.2. Intérêt et caractéristiques des couches minces	1
I.1.3. Applications de couches minces	2
I.1.4. Techniques de dépôt de couches minces	3
I.1.4.1. Méthodes chimiques	3
I.1.4.2. Méthodes physiques	6
I.1.5. Formation et croissance d'une couche mince	10
I.1.6. Pourquoi l'oxyde d'étain ?	12
I.2. Généralité sur le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ )	13
I.2.1. Présentation du dioxyde d'étain	13
I.2.2. Propriétés du dioxyde d'étain	14
I.2.2.1. Propriétés structurales	14
I.2.2.2. Propriétés électroniques	16

<b>I.2.2.3. Propriétés optiques</b>	<b>17</b>
<b>I.2.2.4. Propriétés électriques</b>	<b>18</b>
<b>I.2.3. Dopage du dioxyde d'étain</b>	<b>19</b>
<b>I.2.4. Traitement thermique du dioxyde d'étain</b>	<b>21</b>
<b>I.2.5. Applications du dioxyde d'étain</b>	<b>23</b>
<b>I.2.5.1. Détection de gaz</b>	<b>23</b>
<b>I.2.5.2. Vitrage à isolation thermique</b>	<b>24</b>
<b>I.2.5.3. Electrodes transparent</b>	<b>24</b>
<b>I.2.5.4. Piles au lithium</b>	<b>25</b>
<b>I.2.5.5. La photo catalyse</b>	<b>26</b>
<b>I.2.5.6. Photovoltaïque</b>	<b>27</b>
<b>Références</b>	<b>30</b>

## **Chapitre II. Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation**

<b>II.1. Méthode d'élaboration</b>	<b>36</b>
<b>II.1.1. Dépôt de couches minces Sn</b>	<b>36</b>
<b>II.1.2. Oxydation des couches minces déposées</b>	<b>37</b>
<b>II.2. Techniques de Caractérisation</b>	<b>38</b>

<b>II. 2. 1. Diffraction des rayons X</b>	<b>39</b>
<b>II.2.2. Microscopie électronique à balayage</b>	<b>42</b>
<b>II.2.3. Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)</b>	<b>45</b>
<b>II.2.4. Spectroscopie UV-visible en réflexion</b>	<b>48</b>
<b>II.2.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier</b>	<b>51</b>
<b>II.2.6. Technique des quatre pointes</b>	<b>52</b>
<b>II.2.7. Profilométrie de surface</b>	<b>54</b>
<b>Références</b>	<b>56</b>

## **Chapitre III. Résultats et discussion**

<b>III.1. Couches minces SnO<sub>2</sub>/Si (100) : Effet de la température d'oxydation</b>	<b>57</b>
<b>III.1.1. Propriétés structurales et morphologique</b>	<b>57</b>
<b>III.1.2. Propriétés optiques</b>	<b>62</b>
<b>III.1.3. Propriétés compositionnelles</b>	<b>66</b>
<b>III.1.4. Propriétés électriques</b>	<b>68</b>
<b>III.2. Couches minces SnO<sub>2</sub>/Si (111) : Effet du temps d'oxydation</b>	<b>70</b>

<b>III.2.1. Propriétés structurales et fonctionnelles</b>	<b>70</b>
<b>III.2.2. Propriétés optiques</b>	<b>75</b>
<b>III.2.3. Propriétés électriques</b>	<b>77</b>
<b>Références</b>	<b>79</b>
<b>Conclusion</b>	<b>81</b>

# Liste des figures

## Chapitre I.

- Figure I.1.** Classification des techniques de dépôts de couches minces. 4
- Figure I.2 :** Schéma du principe de l'ablation laser [11]. 6
- Figure I.3 :** Bâti de dépôt par évaporation thermique. Le creuset contenant la charge du matériau à déposer est chauffé par effet Joule [12]. 7
- Figure I.4:** Schéma du principe de la pulvérisation cathodique [9]. 8
- Figure I.5 :** Trajectoires des électrons dans le système magnétron [14]. 9
- Figure I.6:** Etapes de formation d'une couche mince. 11
- Figure I.7 :** Représentation de niveau donneur d'un atome  $\text{Sn}^{2+}$  interstitiel dans le  $\text{SnO}_2$ . 16
- Figure I.8 :** Spectres de transmission et de réflexion dans l'UV-Visible-PIR de couches minces  $\text{SnO}_2$  [45]. 17
- Figure I.9 :** Diagramme énergétique du  $\text{SnO}_2$  [47]. 18
- Figure I.10 :** Variation de la résistivité, la mobilité et la concentration des électrons des films  $\text{SnO}_2:\text{Mn}$  pour différent concentration du Mn [53]. 19

<b>Figure I.11</b> : Diffractogrammes des rayons X des couches minces SnO <sub>2</sub> réalisées par spray pyrolyse et recuit à différentes températures [62].	22
<b>Figure I.12</b> : Schéma d'un capteur de gaz à base du SnO <sub>2</sub> .	23
<b>Figure I.13</b> : Schéma représentant le mécanisme de l'isolation thermique des vitres.	24
<b>Figure I.14</b> : Principe de fonctionnement d'une pile au lithium.	25
<b>Figure I.15</b> : Activité photocatalytique du SnO <sub>2</sub> .	26
<b>Figure I.16</b> : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.	28
 <b>Chapitre II.</b>	
<b>Figure II.1.</b> Photographie du four à tube utilisé pour l'oxydation de couches minces d'étain.	37
<b>Figure II.2.</b> Famille des plans cristallins en condition de Bragg.	39
<b>Figure II.3.</b> Diffractogramme d'une couche mince du dioxyde d'étain déposée par évaporation sous vide [1].	40
<b>Figure II.4.</b> Fiche JCPDS N°41-1445 du dioxyde d'étain.	41
<b>Figure II.5.</b> Illustration montrant la définition de $\beta$ à partir d'un pic de diffraction.	42
<b>Figure II.6.</b> Diffractomètre utilisé pour la caractérisation des couches minces SnO <sub>2</sub> .	43
<b>Figure II.7.</b> Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon [4].	44

<b>Figure II.8.</b> Microscope électronique à balayage utilisé dans la caractérisation des couches minces SnO <sub>2</sub> .	44
<b>Figure II.9.</b> Schéma d'une collision élastique dans le système du laboratoire entre un ion incident de masse M <sub>1</sub> et de vitesse v <sub>0</sub> arrivant avec un paramètre d'impact b sur un atome de la cible de masse M <sub>2</sub> au repos.	45
<b>Figure II.10.</b> Spectre d'une couche mince Sn/Si réalisé dans une direction aléatoire avec une énergie incidente des particules d'hélium de 2MeV.	47
<b>Figure II.11.</b> Accélérateur Van de Graff 4 MV (à gauche) et lignes de faisceaux d'ions (à droite).	48
<b>Figure II.12.</b> Détermination du gap optique à partir du tracé de $(\alpha hv)^2$ en fonction de $hv$ .	50
<b>Figure II.13.</b> Spectrophotomètre Perkin Elmer UV-VIS-NIR LAMBDA 950.	50
<b>Figure II.14.</b> Spectrophotomètre Bruker Equinox 55.	52
<b>Figure II.15.</b> Photographie du dispositif à quatre pointes.	52
<b>Figure II.16.</b> Schéma du principe de la technique des quatre pointes.	53
<b>Figure II.17.</b> Photographie du profilomètre Dektak 150.	54
<b>Figure II.18.</b> Affichage du profil de surface lors de déplacement d'un échantillon, du substrat vers la couche, au-dessous d'une pointe en diamant.	55

### Chapitre III.

- Figure III.1.** Diffractogrammes des couches minces SnO<sub>2</sub> obtenus par oxydation. 57
- Figure III.2.** Variation de la taille D des grains orientés (101) en fonction de la température d'oxydation. 58
- Figure III.3.** Ajustement de  $D^m$  en fonction de  $1/T$  en utilisant une équation de la forme :  
 $y = ae^{-bx}$ . 60
- Figure III.4.** Images MEB des couches minces SnO<sub>2</sub> obtenues par oxydation de l'étain à 750 °C (a), 900°C (b) et 1000°C (c) 61
- Figure III.5.** Spectres de réflexion optique des couches minces SnO<sub>2</sub> obtenues par oxydation de l'étain à des températures différentes. 62
- Figure III.6.** Variation du gap optique en fonction de la température d'oxydation. 63
- Figure III.7.** Variation de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction de la température d'oxydation. 64
- Figure III.8.** Variation de l'épaisseur et de la densité des couches minces SnO<sub>2</sub> en fonction de la température d'oxydation. 65
- Figure III.9.** Spectres RBS de couches minces SnO<sub>2</sub> préparées par oxydation à différentes températures (**Inséré.** Exemple de simulation d'un spectre RBS). 67
- Figure III.10.** Variation du rapport atomique O/Sn en fonction de la température d'oxydation. 68

- Figure III.11.** Variation de la résistivité électrique en fonction de la température d'oxydation. 69
- Figure III.12.** Diffractogrammes des rayons X de : a) Couches minces d'étain oxydées à des temps différents. b) Grossissement du pic d'étain. 70
- Figure III.13.** Variation du rapport d'intensité des pics Sn/SnO<sub>2</sub> en fonction du temps d'oxydation. 71
- Figure III.14.** Variation de la taille des grains en fonction du temps d'oxydation (**Inséré.** Variation de  $\ln D$  en fonction de  $\ln t$ ). 73
- Figure III.15.** Spectres d'absorption infrarouge des couches minces SnO<sub>2</sub> préparées par oxydation isothermique. 74
- Figure III.16.** Variation de la fraction cristalline  $f_c$  en fonction du temps d'oxydation (**Inséré.** Corrélation entre la fraction cristalline et la taille des grains). 74
- Figure III.17.** Spectres de réflexion optique des couches minces SnO<sub>2</sub> obtenues par oxydation isothermique (**Inséré.** Variation de la réflexion moyenne dans le visible en fonction du temps d'oxydation). 75
- Figure III.18.** Variation de  $(ah\nu s^{-1})^2$  en fonction de l'énergie des photons  $h\nu$  (**Inséré.** Spectres RBS des couches minces SnO<sub>2</sub>/Si). 76
- Figure III.19.** Variation de l'énergie de la bande interdite en fonction du temps d'oxydation (**Inséré.** Corrélation entre l'énergie de la bande interdite et la taille des grains). 77
- Figure III.20.** Variation de la résistivité électrique et de l'épaisseur des couches en fonction du temps d'oxydation. 78

# Liste des Tableaux

## Chapitre I.

**Tableau I.1:** Propriétés physico-chimiques du SnO<sub>2</sub>. 14

**Tableau I.2 :** Propriétés structurales du SnO<sub>2</sub> 15

**Tableau I.3:** Influence de la technique d'élaboration et les différents éléments dopants sur les propriétés optiques et électriques de dioxyde d'étain. 21

**Tableau I.4 :** Effet de la température de recuit sur les propriétés des couches minces SnO<sub>2</sub> préparées par pulvérisation cathodique magnétron sur les propriétés cristallographiques, optiques et électrique [61] . 22

## Chapitre II.

**Tableau II.1.** Paramètres expérimentaux utilisés lors de dépôt des couches minces d'étain. 36

**Tableau II.2.** Paramètres expérimentaux d'oxydation. 38

# **Introduction générale**

## Introduction générale

L'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) est un semiconducteur type n bien connu avec un gap optique autour de 3.6 eV. Ce matériau, célèbre pour ces propriétés de détection des gaz [1-3] a attiré l'intention de plusieurs chercheurs pour application dans le domaine du photovoltaïque [4-6] due à sa transparence dans le domaine du visible et à sa bonne conductivité électrique. Différentes techniques ont été utilisées pour son élaboration sous forme de couches minces. Nous citons : spray pyrolyse [7], sol gel [8], pulvérisation cathodique [9], dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [10] et l'oxydation thermique des couches minces d'étain déposées par évaporation sous vide [11]. Cette dernière est utilisée dans le cadre de cette thèse vu sa simplicité de mise en œuvre et vu qu'elle a été utilisée avec succès dans l'élaboration d'autres oxydes métalliques comme le ZnO [12, 13].

Les propriétés physiques des couches minces  $\text{SnO}_2$ , déposées par cette technique, dépendent de plusieurs paramètres comme la température d'oxydation, le temps d'oxydation, la nature du substrat et l'état des couches minces d'étain avant oxydation.

Le but de ce travail de thèse est d'étudier l'influence de la température et du temps d'oxydation sur les propriétés physiques des couches minces  $\text{SnO}_2$  déposées sur des substrats Si (100) et Si (111).

Cette thèse sera présentée de la manière suivante :

Le premier chapitre de cette thèse est consacré à une présentation assez générale de l'oxyde d'étain, de ces propriétés et ces applications suivie par des généralités sur les méthodes de dépôt de couches minces. Ce chapitre termine par une description détaillée de la technique de dépôt utilisée dans le cadre de cette thèse est présentée.

Le deuxième chapitre présente les techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons élaborés par oxydation thermique en l'occurrence la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'étude structurale et morphologique, la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) pour l'étude de la stichométrie des couches et du phénomène de diffusion, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) comme complément de l'étude structurale, la spectroscopie UV-visible en réflexion pour l'étude des propriétés optiques, la technique des quatre pointes pour les mesures de la résistivité électrique et la profilométrie de surface pour les mesures d'épaisseur.

Dans le troisième chapitre, sont présentés et discutés les résultats expérimentaux concernant l'effet du temps et de la température d'oxydation sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de SnO<sub>2</sub>/Si(100) et SnO<sub>2</sub>/Si(111).

Cette thèse est terminée par une conclusion générale qui permet de faire une synthèse des résultats expérimentaux obtenus.

## Références de l'introduction générale

- [1] S. Mosadegh Sedghi, Y. Mortazavi, A. Khodadadi, *Sensors and Actuators B* 145, 7 (2010)
- [2] A. Forleo, L. Francioso, S. Capone, F. Casino, P. Siciliano, O.K. Tan, H. Hui, *Sensors and Actuators B* 154, 283 (2011)
- [3] G. Korotcenkov, B.K. Cho, *Sensors and Actuators B* 161, 28 (2012)
- [4] R. Tala-Ighil, M. Boumaour, M.S. Belkaïd, A. Maallemi, K. Melhani, A. Iratni, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cell.* 90, 1797 (2006)
- [5] M.K.I. Senevirathna, P.K.D.D.P. Pitigala, E.V.A. Premalal, K. Tennakone, G.R.A. Kumara, A. Konno, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cell.* 91, 544 (2007)
- [6] Shadia J Ikhmayies, Riyad N. Ahmad-Bitar, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cell.* 94, 878 (2010)
- [7] B. Correa-Lozano, C. Comminellis, A. Battisti, *J Electrochem Soc* 143, 203 (1996)
- [8] R. Rella, A. Serra, P. Siciliano, L. Vasanelli, A. Licciulli, *Thin Solid Films* 304, 339 (1997)
- [9] P. Serini, V. Briois, MC. Horrillo, A. Traverse, L. Manes, *Thin Solid Films* 304, 113 (1997)
- [10] SW. Lee, PP. Tsai, H. Chen, *Sens Actuators B* 41, 55 (1997)
- [11] A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, J.R. Morante, L. Sangaletti, L.E. Depero, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, *Sens. Actuators B* 66, 40 (2000)
- [12] E.J. Ibang, C. Le Luyer, J. Mugnier, *Mater. Chem. Phys.* 80, 490 (2003)
- [13] X.D. Gao, X.M. Li, W.D. Yu, *Mater. Sci. Eng., B, Solid-State Mater. Adv. Technol.* 113, 274 (2004)

# **Chapitre I.**

## **Couches minces d'oxyde d'étain**

## **I.1. Généralités sur les couches minces**

### **I.1.1. Définition**

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle épaisseur est fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du  $\mu m$ , ce qui confère à la couche la quasi-bidimensionnalité, entraînant une perturbation de la majorité des propriétés physiques [1, 2].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couche mince est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnalité sera important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil; cet effet deviendra minime et le matériau retrouvera ces propriétés connues [3].

### **I.1.2. Intérêt et caractéristiques des couches minces**

L'intérêt accordé aux couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mises en œuvre pour leur réalisation (élaboration facile et peu coûteuse).

Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Nous citons les métaux, les alliages (possibilité de faire plusieurs alliages: binaires, ternaires, quaternaires), les composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères.

Quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support (substrat) sur lequel elle est construite. Une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur, pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin tel le silicium par exemple. Une couche mince est anisotrope par construction [4].

### I.1.3. Applications de couches minces

Les applications plus pointues de couches minces se sont diversifiées dans les domaines suivants [5] :

- **Microélectronique** : elle a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous types de couche passivant (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur.
- **Optique** : tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches anti-reflet dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement anti-reflet des objectifs d'appareil photo, photodetection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques, guide optiques ( contrôles d'énergie – architecture, véhicules, conversion d'énergie...)
- **Mécanique**: revêtements tribologiques (lubrification sèche; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion; barrières de diffusion)...
- **Chimie**: les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche

(résistance à la corrosion), capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices,...

- **Thermique:** l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne),
- **Biologie :** micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles ...
- **Micro et nanotechnologies:** capteurs mécaniques et chimiques, micro fluidique, actionneurs, détecteurs, optique adaptative, nano photonique...
- **Magnétique:** stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs...
- **Décoration :** montres, lunettes, bijoux, équipements de maison...

#### **I.1.4. Techniques de dépôt de couches minces**

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (figure I.1).

##### **I.1.4.1. Méthodes chimiques**

###### **a) Dépôts chimique en phase vapeur (CVD)**

Les techniques CVD (de l'anglais : Chemical Vapeur Dépositions) consiste à mettre un composé volatil 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 [6].

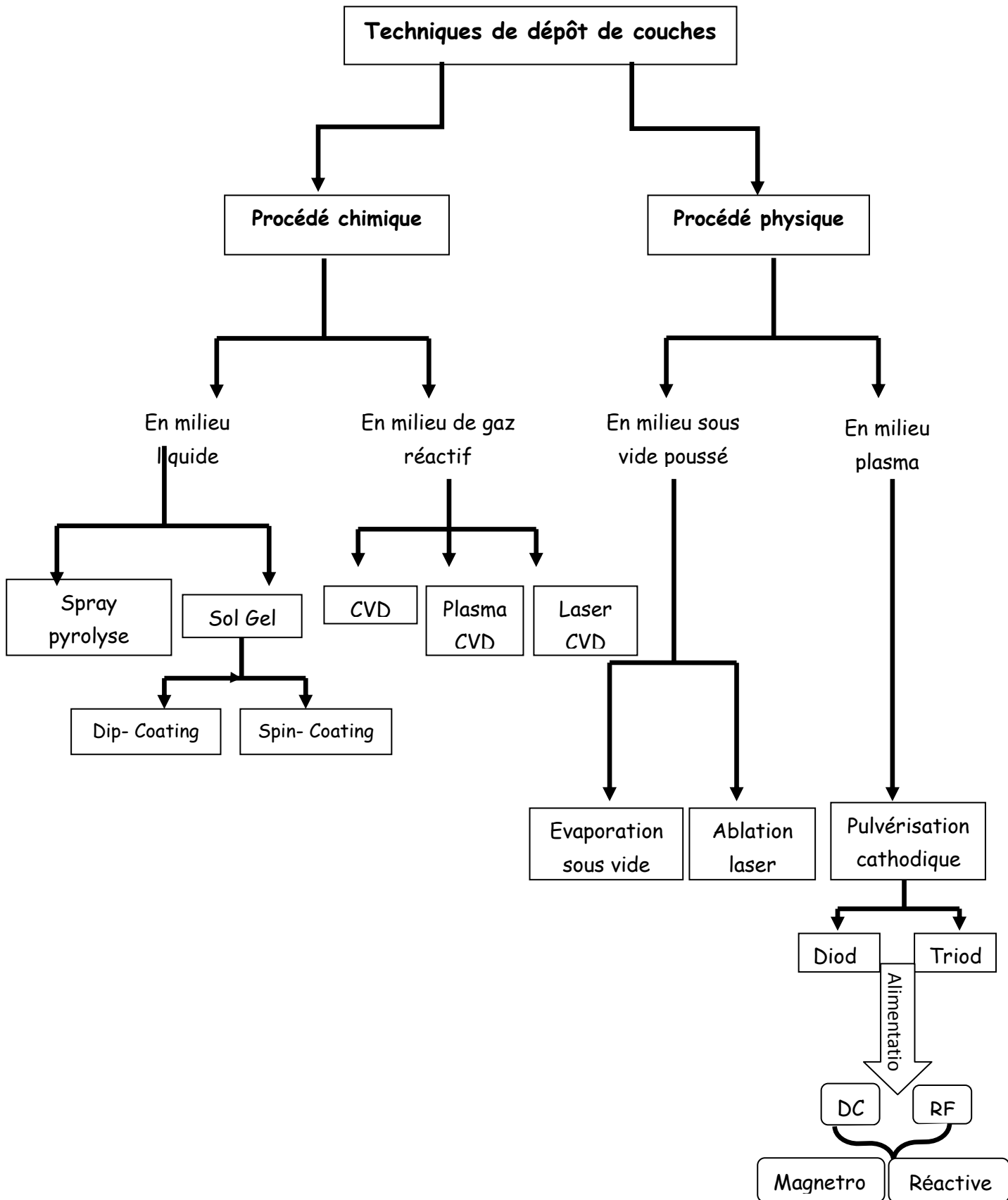


Figure I.1. Classification des techniques de dépôts de couches minces.

La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique, Les techniques CVD sont nombreuses, elles se distinguent selon la manière dont l'énergie nécessaire aux réactions de formation est fournie, les techniques les plus utilisées en pratique sont : la CVD à pression atmosphérique (APCVD), la CVD à basse pression (LPCVD), la CVD assistée par plasma (PECVD), Atomic Layer Chemical Vapor Dépositions (ALCVD), etc..) [7].

Les principaux avantages de ce processus d'élaboration s'avèrent dans la bonne cristallisation des films sans avoir recours à un recuit, la possibilité de contrôler la composition du dépôt, l'obtention des dépôts très uniformes avec une excellente adhérence aux substrats. Néanmoins la méthode metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) présente un inconvénient majeur qui réside dans la complexité de son installation auquel il faut ajouter tout le système de sécurité afin d'évacuer les gaz toxiques qui proviennent des précurseurs organométalliques. Le coût de cette installation n'est donc pas négligeable. De plus, la stabilité des précurseurs au cours du temps est difficile à maîtriser. Les majeurs inconvénients pour ce processus de dépôt sont : la contamination des films obtenus par les résidus des précurseurs ainsi que la température de réaction souvent élevée et supérieure ou égale à 400 °C [7].

### ***b) Dépôts chimique en phase liquide (CSD)***

Le dépôt chimique en phase liquide CSD (De l'anglais : Chemical Solution Deposition) est une méthode dans laquelle les précurseurs liquides réagissent pour former un dépôt solide .l'intérêt principal de dépôt chimique en solution est sa simplicité de contrôler les conditions d'élaboration .il y a plusieurs variantes de dépôt en solution, on peut citer : sol-gel, Bain chimique et spray pyrolyse [8].

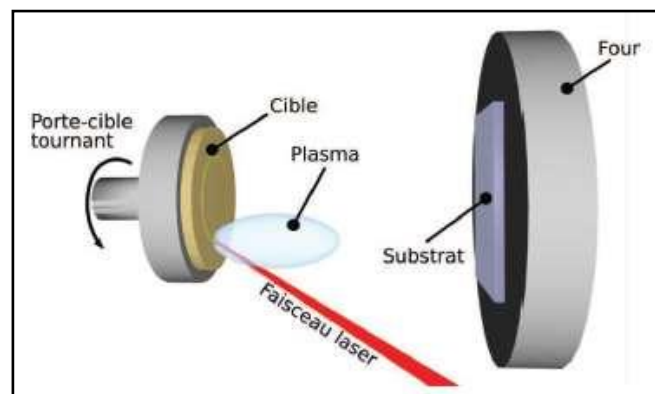
### I.I.4.2. Méthodes physiques

Les Dépôts physique en phase vapeur PVD (De l'anglais : Physical Vapour Deposition) répertorient les systèmes de dépôt sous vide dont le matériau source, à déposer est transporté vers le substrat soit par évaporation, soit par pulvérisation ou par tous autres procédés non-chimiques. Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans l'élaboration d'une couche, on peut distinguer les trois étapes suivantes [9] :

- La production de la phase vapeur, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules).
- Le transfert de ces espèces vers le substrat
- Le dépôt de ces espèces sur le substrat et la croissance de la couche.

#### a) Ablation laser

L'ablation laser est une technique relativement récente par rapport à la plupart des autres techniques. Le principe de cette technique, représenté sur la figure I.2, est relativement simple. Il consiste à focaliser un faisceau laser sur une cible massive, placée dans une enceinte sous vide. Les impulsions laser permettent la vaporisation de matériaux sous forme de panache plasma. Le panache de matière ainsi éjecté perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis à vis pour former un revêtement [10].

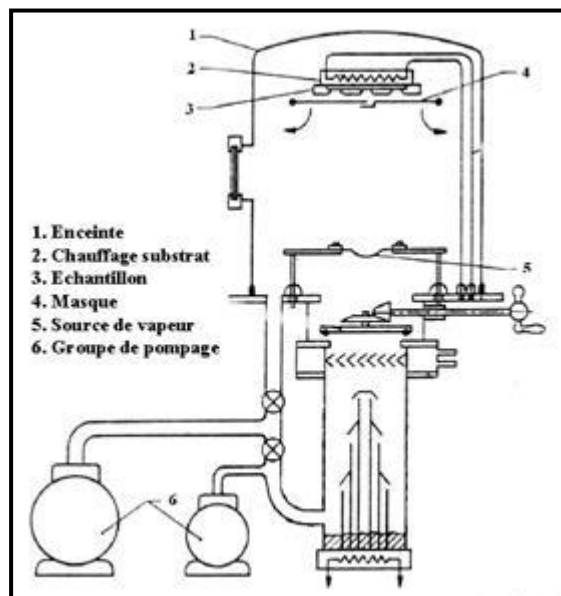


**Figure I.2 :** Schéma du principe de l'ablation laser [11].

### ***b) Evaporation sous vide***

Le principe de base de cette méthode consiste à évaporer le matériau à déposer en chauffant celui-ci par différents moyens tels que l'effet Joule, l'induction (couplage d'une génératrice haute fréquence), le canon à électrons etc. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de  $10^{-3}$ - $10^{-4}$ Pa). Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées, il est souhaitable de déplacer en permanence les substrats. Le porte substrat est généralement tournant. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse, les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes. La Figure I.3 montre le principe de base de l'évaporation thermique [9].

L'évaporation reste, toute fois, une méthode particulièrement appréciée car on élabore des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épitanie par jets moléculaires. Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique.



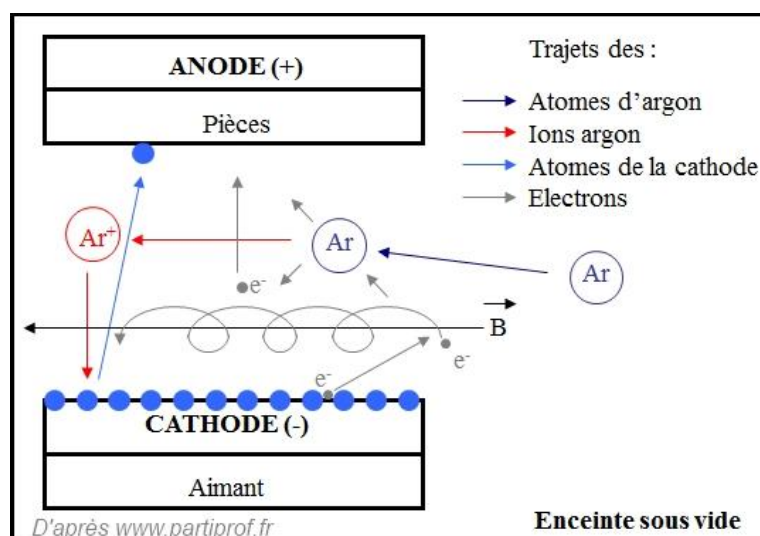
**Figure I.3** : Bâti de dépôt par évaporation thermique. Le creuset contenant la charge du

matériau à déposer est chauffé par effet Joule [12].

### c) Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique (en anglais : sputtering) est une technique couramment utilisée pour le dépôt de couche de métaux purs ou d'alliages. Le phénomène de pulvérisation a été découvert en 1852 par W. R. Grove [13], où il a observé la création sur les parois d'un tube à décharge, un dépôt du métal constituant les électrodes. C'est seulement qu'aux années 50, que l'utilisation de la pulvérisation comme moyen de production de couches minces s'est concrétisé [14].

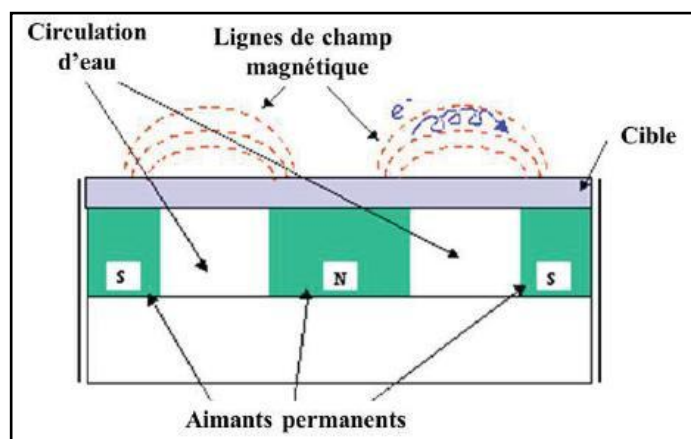
La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau ciblé, lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules très énergétiques. Son principe est schématisé sur la figure I.4. Dans une enceinte portée à un vide primaire plus un vide secondaire (une pression d'environ  $10^{-5}$  mbar), on dispose de deux électrodes planes, l'une est une cathode sur laquelle est fixée la cible et l'autre est une anode sur laquelle est placé le substrat, ce dernier peut être chauffé. Un gaz plasmagène argon (Ar) est introduit dans la chambre (pression remonte à  $10^{-3}$  mbar). L'ensemble cathode-anode est mis sous une haute tension (polarisation négative 1~3 kV).



**Figure I.4:** Schéma du principe de la pulvérisation cathodique [9].

Les électrons libres sont accélérés par le champ électrique et des collisions entre ces électrons et les atomes d'argon ont lieu. Une décharge électrique (c.-à-d. ionisation de l'argon) provoque le plasma appelée aussi décharge luminescente, ce plasma (gaz partiellement ionisé contenant des ions, des électrons, des particules neutres et des photons) est la base de la pulvérisation cathodique. Les particules pulvérisées sont électriquement neutres. Elles sont diffusées dans toute l'enceinte. Un certain nombre d'entre elles sont déposées sur le substrat pour former une couche mince [9].

La pulvérisation à effet magnétron est la plus utilisée au niveau industriel, car elle permet d'obtenir des vitesses de dépôt importantes, sans avoir recours aux gaz très volatiles puisqu'elle consiste à augmenter la densité du plasma par confinement électromagnétique [7]. La figure I.5 montre ce confinement. On superpose au champ électrique, un champ magnétique perpendiculaire à celui-ci, c'est-à-dire parallèle à la cathode et très près de celle-ci, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, cela augmente considérablement la probabilité d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode. Le pouvoir d'ionisation des électrons émis par la cathode est augmenté du fait de l'allongement de leur trajectoire. Bien entendu, ce dispositif n'ajoute rien à l'énergie des ions arrivant sur la cible, il ne fait qu'augmenter leur nombre pour une tension de polarisation de la cible donnée [9].



**Figure I.5 :** Trajectoires des électrons dans le système magnétron [14].

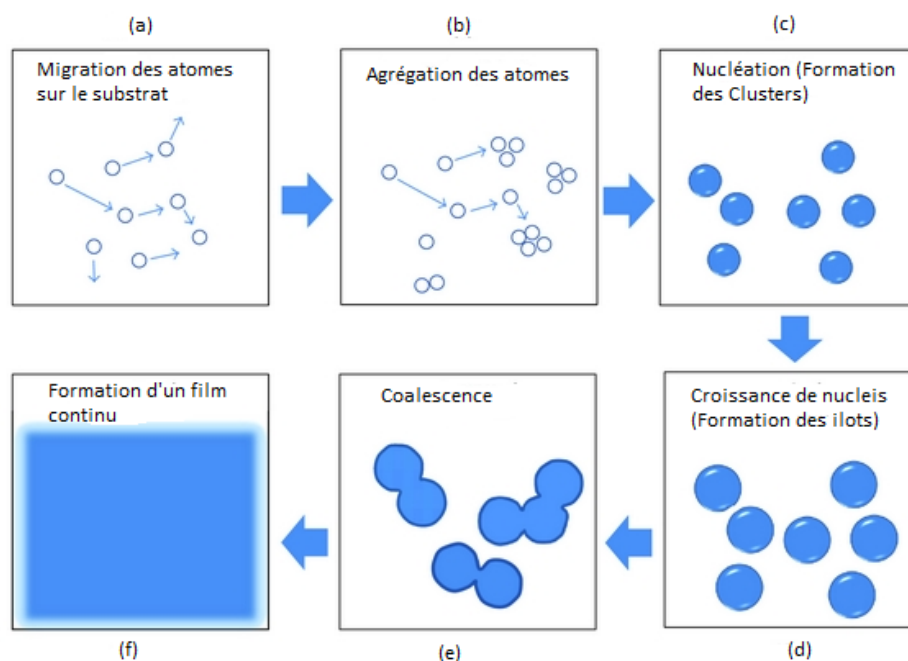
La pulvérisation cathodique en courant continu s'applique essentiellement aux matériaux conducteurs. Les matériaux isolants ne peuvent être élaborés par ce procédé. En effet, l'accumulation des charges positives apportées par les ions à la surface de la cible ne peut être neutralisée et interdit toute pulvérisation. Les oxydes, qui sont généralement semiconducteurs voire isolants sont pulvérisés en mode radiofréquence (RF) [15].

L'application d'une tension alternative (d'une fréquence radio fixée par convention à 13.56 MHz) permet la neutralisation des charges accumulées au cours de chaque cycle à la surface d'un matériau isolant. Alors qu'à cette fréquence les ions sont pratiquement insensibles au champ RF, les électrons oscillent dans ce champ. Ainsi, le nombre d'électrons arrivant sur la cible pendant une alternance positive est supérieur au nombre d'ions qui arrivent pendant une alternance négative. Il y a donc apparition d'une charge statique négative sur la cible créant un potentiel continu négatif appelé potentiel d'auto-polarisation. Ce champ continu permet d'accélérer les ions formés dans le plasma qui acquièrent une énergie suffisante pour pulvériser le matériau cible. L'utilisation de systèmes diodes RF conduit à un bombardement intense de la couche en croissance, dû aux électrons secondaires très énergétiques, et à de faibles vitesses de dépôt [15].

#### **I.1.5. Formation et croissance d'une couche mince [16]**

Sur la figure I.6 sont schématisées les étapes de formation d'une couche mince que l'on peut résumer en trois phases : la nucléation, la coalescence et la croissance. La nucléation est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné, de point de transformation à partir desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique. Les atomes pulvérisés arrivant

sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci (Etape :a). Dans cette étape, elles interagissent entre elles (Etape : b) et forment ce que l'on appelle de « clusters » (Etape : c). Ces clusters appelés germes «en anglais : nuclei », sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître (Etape : d). Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie.



**Figure I.6:** Etapes de formation d'une couche mince.

Dans la coalescence, les nucléis croient en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation (Etape : e). Celle-ci ainsi que la taille moyenne de ces nucléis aussi appelés ilots dépendent d'un certain nombre de paramètres tels que

l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, de la diffusion thermique, de la température du substrat, de topographie et de la nature chimique des substrats. Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par apport d'espèces pulvérisées. En général la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire.

La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de croissance dans laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat. Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous (Etape :f).

### **I.1.6. Pourquoi l'oxyde d'étain ?**

Le choix de l'oxyde d'étain vient du fait que ce matériau est associé à trois types d'applications majeures dans lesquelles, il a fait ces preuves. Il est utilisé dans les capteurs de gaz ou de molécules organiques [17], comme catalyseur pour l'oxydation de gaz [18] et comme oxyde transparent et conducteur. C'est cette dernière application qui fera l'objet de cette thèse.

L'oxydation de l'étain conduit à la formation de différents composés : l'oxyde stanneux ( $\text{SnO}$ ), l'oxyde stannique ( $\text{SnO}_2$ ) ainsi que  $\text{Sn}_2\text{O}_3$  et  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ . Le  $\text{SnO}_2$  est l'oxyde

d'étain le plus stable et le plus connue. C'est cet oxyde qui est utilisé comme oxyde transparent et conducteur (OTC).

Les oxydes transparents et conducteurs (OTC) sont des semi-conducteurs à large gap (généralement supérieur à 3 eV), d'une transparence dans le visible supérieure à 80% et d'une conduction électrique de l'ordre de  $10^3 \text{ S cm}^{-1}$ . Ces matériaux sont de type n ou p naturellement ou volontairement. Depuis la découverte du premier OTC en 1907 (CdO), de nombreux OTC ont fait l'objet d'études intenses. Nous citons quelques oxydes métalliques les plus utilisés à savoir : l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) [19], l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) [20], l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) [21] et l'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) [22]. Ces matériaux trouvent des applications dans des domaines différents comme l'optoélectronique telles que les diodes électroluminescentes (LED ou OLED), les cellules photovoltaïques et les capteurs de gaz.

## I.2. Généralité sur le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ )

### I.2.1. Présentation du dioxyde d'étain

L'oxyde d'étain ou « oxyde stannique » se trouve à l'état naturel sous forme de Cassitérite minérale. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir, elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Son nom (du grec **Kassiteros** « étain ») lui a été donné par la minéralogiste français **Beudant** en 1832 [23]. Cependant, la cassitérite est connue depuis plus de 5000 ans. Elle est caractérisée par un éclat adamantin. Elle peut être transparente ou translucide. De clivage imparfait, elle est dure et lourde. L'oxyde d'étain est relativement réfractaire et fond à  $1620^\circ\text{C}$ .

### I.2.2. Propriétés du dioxyde d'étain

Le dioxyde d'étain est un semi-conducteur de type n à large bande interdite (entre 3.5 et 4.1 eV, selon les auteurs [24, 25]). Comme la majorité des oxydes semi-conducteurs, le cristal de SnO<sub>2</sub> présente des ruptures de la périodicité du réseau : l'ensemble des auteurs [26-28] s'accordent pour désigner les lacunes d'oxygène comme étant les défauts intrinsèques prédominants dans le SnO<sub>2</sub>, le rendant sous stœchiométrique en oxygène.

Le SnO<sub>2</sub> facilite en particulier la décomposition de nombreux hydrocarbures au-dessus de 350°C. Ces propriétés assez particulières ont depuis très longtemps attiré l'attention des scientifiques qui ont tenté d'améliorer les performances électriques par différentes méthodes (stabilisation microstructurale, dopage,...) [29].

**Tableau I.1:** Propriétés physico-chimiques du SnO<sub>2</sub>.

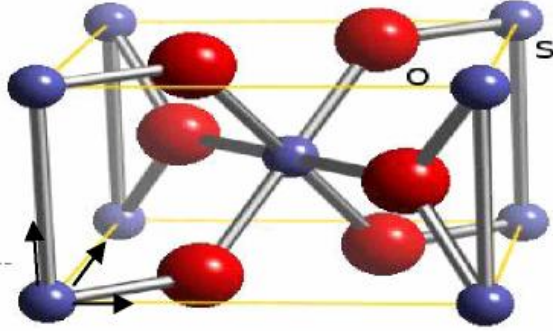
Propriété	Valeur
Masse Molaire (g/mol)	150.70
Densité spécifique (g/cm <sup>3</sup> )	6.915
Point de fusion (°C)	1630
Point d'ébullition (°C)	2330
Dureté (Moh scale)	7.8

#### 1.2.2.1. Propriétés structurales

Le dioxyde d'étain présente une seule phase stable à pression ambiante [30] appelée cassitérite et adopte une maille quadratique de type rutile (similaire à la structure cristallographique du TiO<sub>2</sub> rutile) [31-33]. Son groupe d'espace est P42/mnm. La maille

élémentaire est contient six atomes, chaque ion étain  $\text{Sn}^{+4}$  est au centre d'un octaèdre presque régulier formé par six ions oxygène  $\text{O}^{2-}$ , tandis que chaque  $\text{O}^{2-}$  est entouré par trois  $\text{Sn}^{+4}$  situés aux sommets d'un triangle isocèle [34].

**Tableau I.2 :** Propriétés structurales du  $\text{SnO}_2$

<b>Phase</b>	Cassitérite
<b>Maille élémentaire</b>	
<b>Système</b>	Quadratique
<b>Nombre de <math>\text{SnO}_2</math> par maille</b>	2
<b>Paramètres de maille</b>	$a = b = 4.737 \text{ \AA}$ $c = 3.186 \text{ \AA}$
<b>Rayons atomique</b>	$r(\text{Sn}^{+4}) = 0.71 \text{ \AA}$ $r(\text{O}^{2-}) = 1.14 \text{ \AA}$

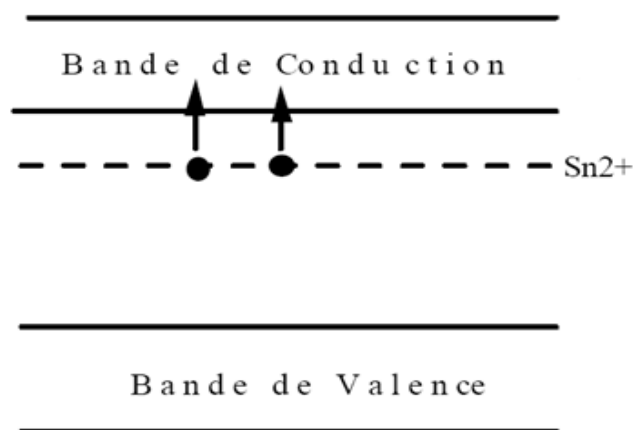
L'orientation cristallographique de la maille du  $\text{SnO}_2$  varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain [34]. La plupart des auteurs [35, 36] signalent les raies les plus dominants suivant : (110), (101) et (211).

Plusieurs auteurs [37, 38], constatent que les films d'oxyde d'étain déposés à des températures de  $300^\circ\text{C}$  pendant une heure sont de structure amorphe. Les films présentent généralement des phases métastables telles que  $\text{SnO}$  et  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ . La phase  $\text{SnO}$  apparaît à une température de dépôt de  $400^\circ\text{C}$ , pendant une heure et disparaît à la température de  $500^\circ\text{C}$  (films déposés par la méthode évaporation thermique) [39]. Ceci montre qu'un recuit à  $500^\circ\text{C}$

est nécessaire pour avoir une bonne stœchiométrie  $\text{SnO}_2$ . La phase  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  apparaît lors d'un recuit d'un traitement thermique entre  $500^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$  pendant 5 heures (films déposés par pulvérisation à faisceau d'ion) [40] et se transforme en  $\text{SnO}_2$  après un recuit au-delà de  $650^\circ\text{C}$ .

### I.2.2.2. Propriétés électroniques

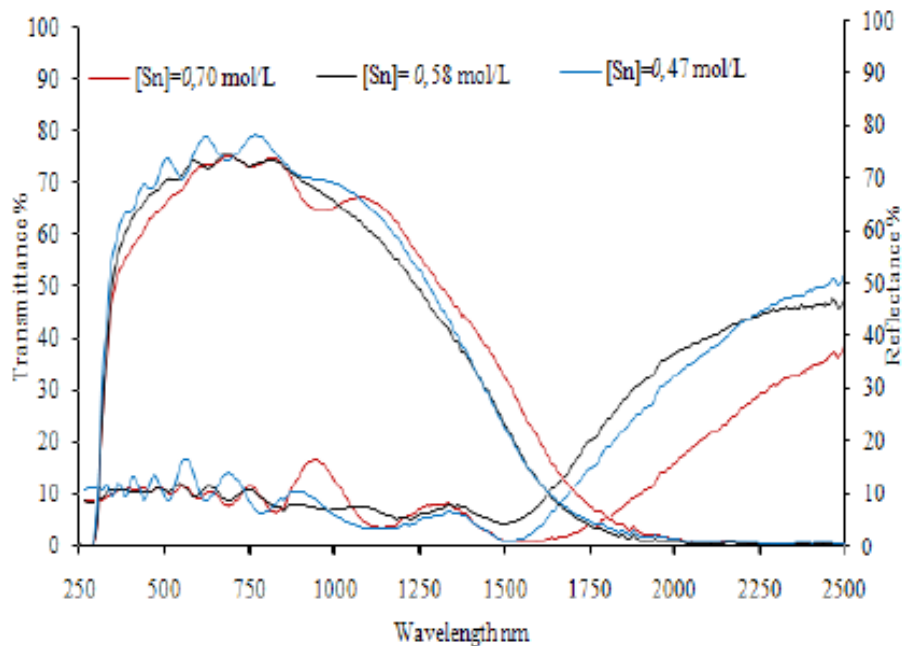
L'oxyde d'étain est un semiconducteur de type n ayant une large bande interdite (autour de 3.6 eV). La conductivité électrique de ce matériau est due aux défauts intrinsèques tels que les lacunes d'oxygène et à l'existence d'atomes d'étain interstitiels [41, 42]. La lacune d'oxygène créée possédant 2 électrons peut les céder sous l'effet de la température. Ces deux électrons libérés vont se fixer sur un atome d'étain ( $\text{Sn}^{+4}$ ). Cet atome d'étain devient alors  $\text{Sn}^{+2}$  et se comporte comme un donneur d'électrons (Figure I.7). La concentration d'électrons libres dans le  $\text{SnO}_2$  pur est proportionnelle à celle des lacunes d'oxygène. Les atomes d'étain interstitiels agissent aussi comme donneurs intrinsèques [43].



**Figure I.7 :** Représentation de niveau donneur d'un atome  $\text{Sn}^{2+}$  interstitiel dans le  $\text{SnO}_2$ .

### I.2.2.3. Propriétés optiques

L'oxyde d'étain présente une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet et une forte réflexion dans le domaine de l'infrarouge. Il présente aussi une forte transmission dans toute la gamme du visible (Figure I.8). L'indice de réfraction du dioxyde d'étain, varie en fonction des conditions d'élaboration entre 1.997 et 2.093 [44].



**Figure I.8** : Spectres de transmission et de réflexion dans l'UV-Visible-PIR de couches minces SnO<sub>2</sub> [45].

L'énergie de la bande interdite varie suivant le mode de préparation et le taux du dopage entre 3.6 et 4.22 eV [46]. Le gap du dioxyde d'étain est du type direct, les extrema de la bande de valence et de la bande de conduction sont sur le même axe du vecteur d'onde  $k$  dans la zone de Brillouin. Les transitions des électrons de la bande de la bande de valence vers la bande de conduction se font verticalement (Figure I.9).

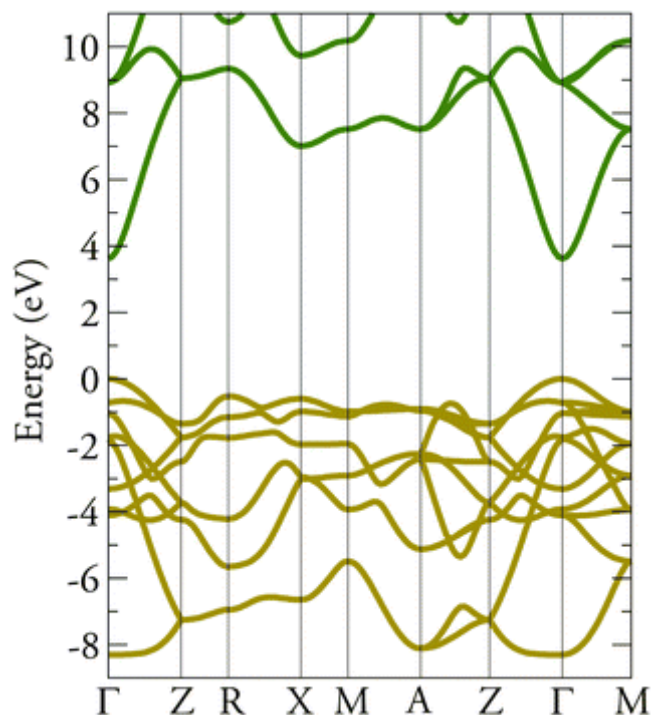


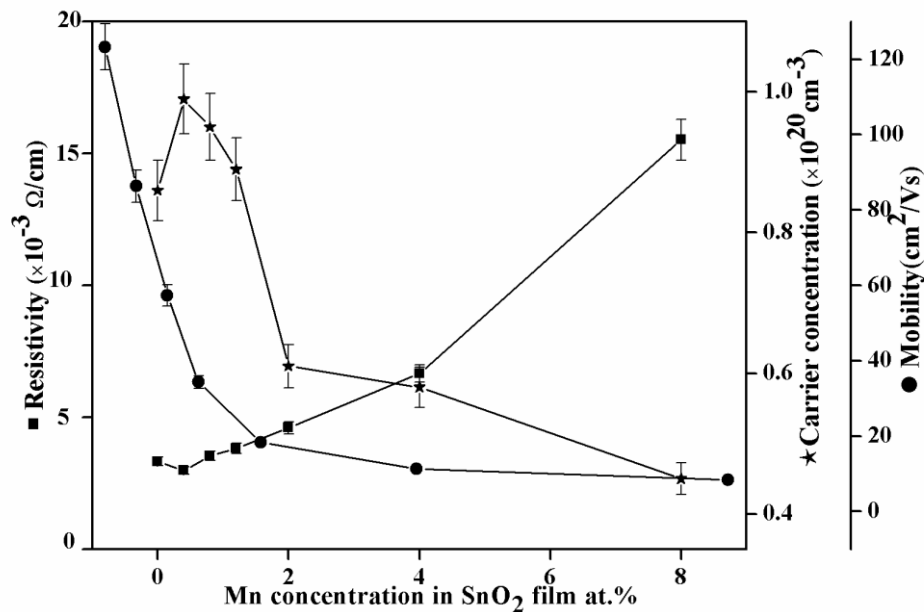
Figure I.9 : Diagramme énergétique du SnO<sub>2</sub> [47].

#### I.2.2.4. Propriétés électriques

A la température ambiante, l'oxyde d'étain est un matériau semiconducteur avec un gap de 3.6 eV [48, 49]. Comparé ce gap avec ceux des semiconducteurs connus comme le silicium et le germanium, le SnO<sub>2</sub> est pratiquement isolant mais une fois dopé il devient un bon conducteur.

Le dopage est réalisé avec des atomes de la colonne III ou de la colonne II, par exemple l'indium (colonne III) ou des atomes de Zinc (colonne II) qui ont environ les mêmes rayons ioniques (0.081 nm pour In<sup>+3</sup> et 0.074 nm pour Zn<sup>+2</sup>) que les ions d'étain Sn<sup>+4</sup> (0.071 nm). L'introduction de ce dopant a pour conséquence l'addition d'un électron libre dans le réseau par un atome d'indium. La résistivité de ce semiconducteur de type n ainsi créé,

diminue lorsque la concentration de porteurs de charges (électrons) augmente (Figure I.10). Après dopage à l'antimoine, la densité des porteurs de charges augmente de  $1.8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  à  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  [50,51]. Le  $\text{SnO}_2$  présente généralement une résistivité électrique de l'ordre de  $10^3 \Omega \text{ cm}$  [52]. Cette faible résistivité électrique est due à une importante concentration de porteurs de charges.



**Figure I.10** : Variation de la résistivité, la mobilité et la concentration des électrons des films  $\text{SnO}_2:\text{Mn}$  pour différent concentration du Mn [53]. .

### I.2.3. Dopage du dioxyde d'étain

Les caractéristiques physico-chimiques de l'oxyde d'étain peuvent être modifiées en faisant recours au dopage. Nous pouvons distinguer deux types de dopage :

1. Le dopage non-intentionnel : ce type de dopage est lié à l'incorporation au sein de la matrice d'éléments provenant du substrat sous l'effet de la haute température. A titre d'exemple, le cas du procédé CVD [54] ou d'autres procédés dans lesquels les dépôts

sont effectués à température ambiante mais qui nécessitent un recuit à des températures données selon le but fixé. Les ions  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$ , qui de fait de leur faibles rayons atomique, peuvent facilement migrer dans la matrice de la couche minces obtenue.

2. Le dopage contrôlé : ce type de dopage consiste à introduire au sein de la matrice un élément présentant une valence différente de celle des éléments composant la matrice. Pour cela, il faut que le rayon atomique de l'ion « entrant » soit plus faible (proche) que celui de l'ion « hôte » afin de pouvoir engendrer une substitution. Le dopage par substitution peut se faire sur le cation (le métal) ou l'anion (l'oxygène), soit par substitution de l'étain (par l'antimoine) soit par substitution de l'oxygène (par le fluor).

Nous aurons dans ces deux cas les réactions suivantes :

- Substitution de l'étain :



- Substitution de l'oxygène :



Dans les deux cas, nous aurons libération d'un électron dans la bande de valence qui passe dans la bande de conduction et la conductivité des films augmente avec le nombre de porteurs de charge. Le tableau I.3 regroupe quelques propriétés électriques et optique obtenues avec des différents dopants et selon des techniques d'élaboration et conditions opératoire diverses.

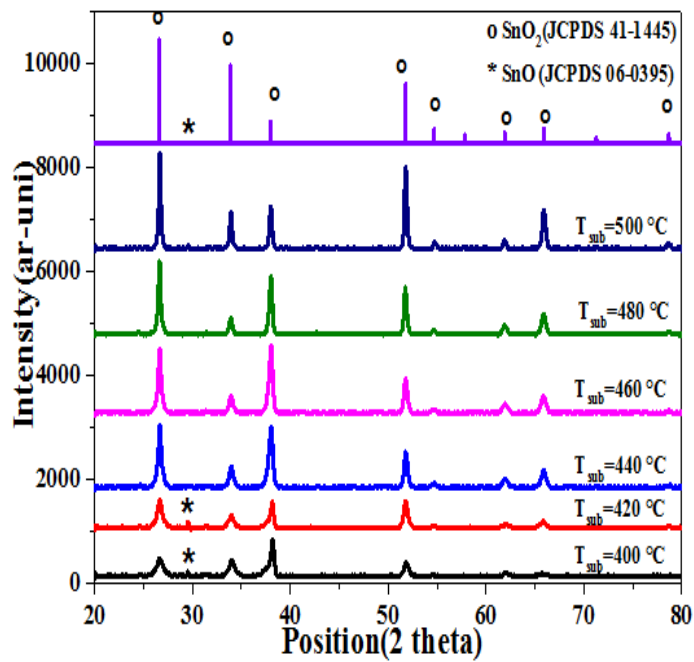
**Tableau I.3:** Influence de la technique d'élaboration et les différents éléments dopants sur les propriétés optiques et électriques de dioxyde d'étain.

	<b>Technique de déposition</b>	<b>Gap (eV)</b>	<b>Résistivité (<math>\Omega.cm</math>)</b>	<b>Transmission (%)</b>	<b>Ref</b>
SnO <sub>2</sub> : Sb	Spray pyrolyse	3.8	$4.61 \cdot 10^{-4}$	78	[55]
SnO <sub>2</sub> : Nb	Spray pyrolyse	3.91	$0.62 \cdot 10^{-3}$	75.29	[56]
SnO <sub>2</sub> : F	Spray pyrolyse	3.80	R( $\Omega$ )= 35	84.61	[57]
SnO <sub>2</sub> :Mo	Spray pyrolyse	3.848	R( $\Omega$ )=39.81	81.77	[58]
SnO <sub>2</sub> :N	pulvérisation cathodique magnétron	-	$9.5 \cdot 10^{-3}$	93	[59]

#### I.2.4. Traitement thermique du dioxyde d'étain

Des travaux effectués sur le SnO<sub>2</sub> ont prouvé que le recuit ou le traitement thermique des films après dépôt provoque des modifications dans la microstructure du matériau et notamment l'orientation cristallographique, la taille de grain, et la porosité. Cette modification peut jouer un rôle important sur les propriétés électriques et optiques des couches minces [60].

Le traitement thermique permet aux particules de se souder entre eux et d'être cohésif. Cette cohésion s'effectue par un mouvement de la matière entraînant des modifications de la microstructure du matériau telle que l'évolution de la taille des grains. L'augmentation de la température de recuit permet de faire croître le taux de cristallisation des couches minces de SnO<sub>2</sub> (Figure I.11). Prathyusha et al. [61] résumant dans le tableau I.4 l'effet du recuit sur les différents paramètres : tailles des grains, énergie de gap, la résistivité et taux de transmission.



**Figure I.11** : Diffractogrammes des rayons X des couches minces SnO<sub>2</sub> réalisées par spray pyrolyse et recuit à différentes températures [62].

**Tableau I.4** : Effet de la température de recuit sur les propriétés des couches minces SnO<sub>2</sub> préparées par pulvérisation cathodique magnétron sur les propriétés cristallographiques, optiques et électrique [61] .

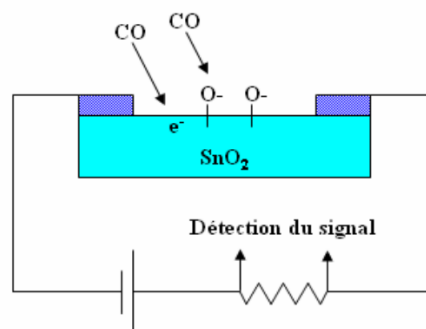
Température de recuit (K)	Taille des grains (nm)	Energie de gap (eV)	Taux de transmission (%) à 590 nm	Résistivité électrique (Ωcm)
303	-	3.75	76	13
373	4.2	3.68	82	2.1
473	6.1	3.62	93	0.01
573	9.5	3.57	87	0.008

### I.2.5. Applications du dioxyde d'étain

Le dioxyde d'étain est le premier conducteur transparent abondamment commercialisé, grâce à ses propriétés remarquables. Il est utilisé dans plusieurs domaines sous forme de poudre ou de couches minces. Nous citons quelques applications:

#### I.2.5.1. Détection de gaz

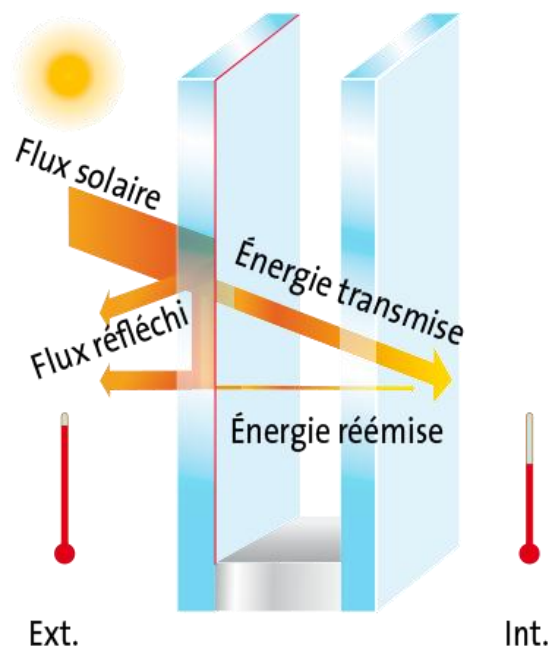
Le  $\text{SnO}_2$  est l'un des oxydes métalliques les plus utilisés dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques [63]. Il présente une sensibilité élevée à la détection de gaz inflammables ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ) ou toxique ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ). Le premier brevet a été déposé en 1962 par Tagushi [64]. Son exploitation a conduit à l'apparition du premier capteur semi-conducteur commercial en 1968 (société Figaro) destiné à la détection des fuites de gaz domestiques [65]. Le dopage du  $\text{SnO}_2$  par un élément approprié permet d'améliorer certaines de ses performances. Son imprégnation par le platine et du ruthénium diminue la sensibilité du capteur aux variations de température et d'humidité [66]. L'addition de palladium améliore la détection de  $\text{CH}_4$  entre 400 et 450°C [67] et permet la détection du  $\text{CO}$  à basse température (50°C) tout en améliorant la sensibilité et la sélectivité [68].



**Figure I.12** : Schéma d'un capteur de gaz à base du  $\text{SnO}_2$ .

### I.2.5.2. Vitrage à isolation thermique

Les oxydes métalliques peuvent être utilisés pour la réalisation de vitrages à isolation renforcée. En effet, leur forte transmission optique dans le visible (85%) et les propriétés de réflexion dans l'infrarouge permettent de réaliser des vitres de forte transparence mais présentant une barrière thermique en réfléchissant le rayonnement infrarouge pour limiter les échanges thermiques avec l'extérieur. Le  $\text{SnO}_2$  est généralement utilisées pour la réflexion de la chaleur. De plus, le  $\text{SnO}_2$  sera préféré à d'autres oxydes métalliques (comme l'ITO) du fait de son faible coût de production malgré des performances optiques moindres [69].



**Figure I.13** : Schéma représentant le mécanisme de l'isolation thermique des vitres.

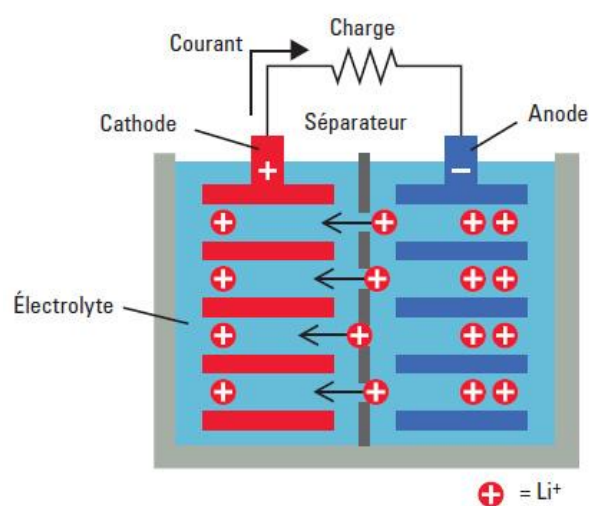
### I.2.5.3. Electrodes transparents

L'oxyde d'étain peut être utilisé comme anode dans les processus électrochimiques d'oxydation de composés organiques comme le phénol. Kotz et al. [70] ont montré dans ces

travaux que lors de la décomposition électrochimique du phénol dans une solution basique ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 N), les premiers intermédiaires de décomposition sont l'hydroquinone et la benzoquinone. Dans le cas où l'on utilise une électrode d'oxyde d'étain (en remplacement des électrodes en platine ou titane généralement utilisées), les intermédiaires d'oxydation du phénol sont formés en beaucoup plus faible quantité et sont plus rapidement détruits.

#### I.2.5.4. Piles au lithium

Du fait de sa forte densité en énergie et de ses capacités de stockage énergétique, le lithium est depuis longtemps utilisé pour la fabrication des batteries. Dans ce cas, le composé au lithium constitue la cathode, tandis que l'anode est composée de graphite. Afin de limiter l'utilisation de ce dernier et de diminuer l'encombrement lié au carbone, toute en augmentant les capacités énergétiques des piles, les recherches se sont orientées vers l'association du lithium avec différents oxydes métalliques. Le dioxyde d'étain est un de ceux qui a conduit aux plus grandes capacités spécifique [71].



**Figure I.14** : Principe de fonctionnement d'une pile au lithium.

Néanmoins, une perte irréversible de capacité combinée à une expansion de volume a été rapportée lors du premier cycle en raison de la formation d'un alliage Li-Sn [72]. Par la suite, de nombreuses études ont été consacrées à l'amélioration des performances et à la stabilité des matériaux d'anode à base de  $\text{SnO}_2$ . Une des stratégies retenues pour obtenir une bonne conductivité et un processus réversible, est le dopage des composites  $\text{SnO}_2$ -graphite avec du Cl, Sb, Mo, ou encore du F [73].

### I.2.5.5. La photo catalyse

La photo catalyse hétérogène est une méthode alternative de traitement des polluants organiques présents dans l'eau. La photo-excitation d'un semi-conducteur sous rayonnement ultra-violet (UV) assure la production de radicaux hydroxyles, l'une des espèces les plus oxydantes. Combinée à l'utilisation d'énergie solaire ce procédé de traitement de l'eau est en parfait accord avec le principe de développement durable.

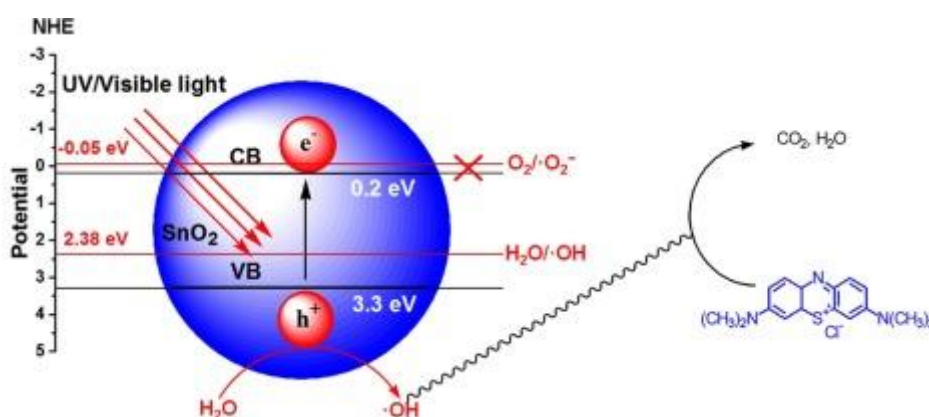


Figure I.15 : Activité photocatalytique du  $\text{SnO}_2$ .

Les systèmes à base de  $\text{SnO}_2$  peuvent être utilisés en catalyse hétérogène. Les plus anciens et les plus brevetés sont les catalyseurs à base d'oxyde mixte de vanadium et d'étain pour l'oxydation de composés aromatique dans la synthèse d'acide organique et anhydrides d'acides. Plus récemment, des oxydes mixtes Sb-Sn ont été employés dans l'oxydation sélective et l'ammoxydation du propylène en acroléine, acide acrylique et acrylonitrile [74]. Il est également actif dans la réaction d'oxydation de CO à des températures inférieures à  $150^\circ\text{C}$  [75]. Enfin, le dioxyde d'étain dopé ou non présente des propriétés intéressantes en catalyse de réduction des  $\text{NO}_x$ . Popescu et Verduraz [76] ont, en effet, montré son activité et sa stabilité dans la réduction sélective du NO par les hydrocarbures à  $400^\circ\text{C}$  en présence d'un excès d'oxygène. De même un catalyseur à base de palladium supporté sur  $\text{SnO}_2$  est actif des réactions de  $\text{NO}_x$  par CO en présence d' $\text{O}_2$  à  $180^\circ\text{C}$ .

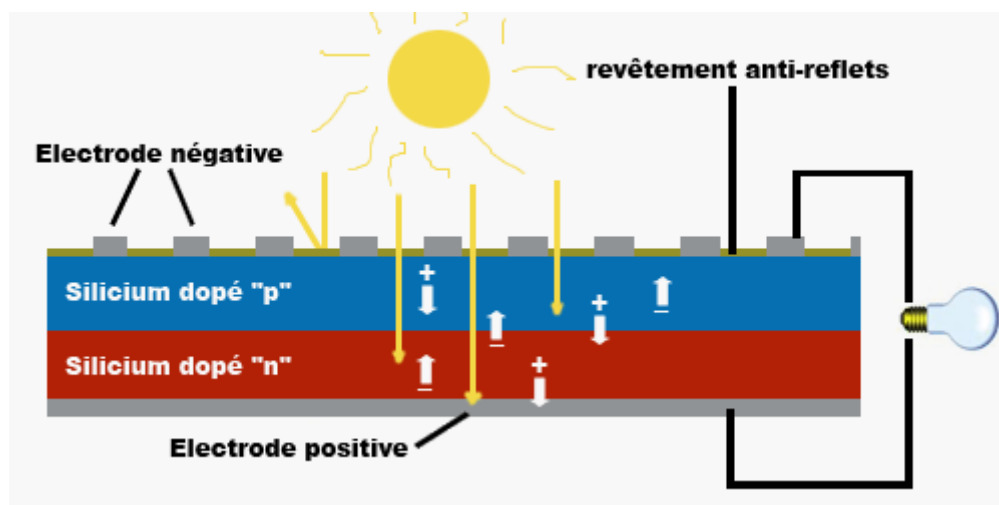
#### **I.2.5.6. Photovoltaïque**

Le principe de la cellule photovoltaïque réside dans la conversion de l'énergie photonique en énergie électrique. Si un photon arrive sur le matériau semi-conducteur avec une énergie inférieure à la valeur du gap optique, celui-ci ne sera pas absorbé ; le milieu sera alors transparent. Dans le cas où l'énergie du photon est supérieure ou égale à l'énergie de gap ( $E_g$ ), le photon va transmettre son énergie à un électron de la bande de valence avec transfert vers la bande de conduction.

Une fois les électrons formés, il est nécessaire de séparer les électrons et les trous formés afin de pouvoir entraîner les électrons vers les électrodes collectrices. Cette séparation est obtenue par un champ électrique (permanent et indestructible) qui est le plus souvent

généralisé par la jonction de deux semi-conducteurs de nature différente (hétérojonction [77]), par la barrière de potentiel entre un métal et un semi-conducteur ou bien par l'interface entre deux semi-conducteurs dont la densité de porteurs de charges est différente.

Dans le cas des oxydes métalliques, les cellules photovoltaïques sont constituées d'une couche d'oxyde transparente conductrice déposée sur du silicium de type *n* ou *p*. Le silicium permet la conversion des photons en électrons et les couches d'oxyde métallique jouent le rôle de conducteur d'électrons vers les électrodes afin de permettre la collecte et la transmission du signal électrique créé par le silicium (Figure I.16). Pour pouvoir être utilisé dans ce type d'application, les couches doivent posséder une transmission optique très élevée associée à la conductibilité électrique la plus forte possible comme le cas d'oxyde d'étain.



**Figure I.16** : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

En fait, l'oxyde d'étain pourrait être utilisé dans une cellule photovoltaïque afin d'assurer les trois rôles suivants [78, 79] :

- i) ***Couche conductrice*** : forte valeur de conductivité dans le cas d'un SnO<sub>2</sub> dopé fluor ou antimoine.
- ii) ***Couche barrière de protection chimique*** : en effet, le silicium déposé se heurte aux problèmes d'oxydation or l'oxyde d'étain par rapport au silicium présente l'avantage d'avoir une stabilité plus durable.
- iii) ***Couche antireflet/anticouleur***

## Références

- [1] P. R. Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Université de Paris VII (1988).
- [2] T. Ait Ahcene, Mémoire de magister, Université de Constantine (1992).
- [3] L. Holland, Vacuum deposited thin films, Chapman & Hall, London (1966).
- [4] URL: <http://fr.Wikipedia.Org/wiki/couche-mince>.
- [5] A. Chaieb, Thèse de Doctorat, Université d'Angers (2009).
- [6] Langmuir. Amer. Chem. Soc. 37, 1139 (1915).
- [7] Y. Taga, Materials Science and Engineering C 15, 231 (2001).
- [8] F.Hadjersi, Mémoire de magister, Université de Sétif (2011).
- [9] K. Medjnoun, Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ouzou (2015).
- [10] M. Othmane, Mémoire de magister, Université de Biskra (2010).
- [11] M. Amara Saad, Thèse de Doctorat, Université de Sétif (2015).
- [12] R. Achour, Mémoire de Magister, Université d'Eloued (2013).
- [13] W. R. Grove, Philos. T. Roy. Soc. B (London), 142, 87 (1852).
- [14] Y. Benlatreche, Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Paris (2011).
- [15] A. Chapelle, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse (2012).
- [16] B. Polteau, Thèse de Doctorat, Université de Rennes (2016).
- [17] A. Valleron, Thèse de Doctorat, Université de Saint-Etienne (2011).

- [18] Y. Kintaichi, H. Hamada, M. Tabata, M. Sasaki, T. Ito, *Catalysis Letters*, 6, 239 (1990).
- [19] S. Mihaiu, L. Marta, M. Zaharescu, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, 551 (2007).
- [20] T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich, D. Schleich, *J. Electroch. Soc.* 145, 1 (1998).
- [21] M. Burgos, M. Langlet, *J. Sol-gel Sci. Tech.* 16, 267 (1999).
- [22] Y. Saadeddin, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I (2009).
- [23] Wael Hamd, Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2009).
- [24] K. Reimann and M. Steube, *Solide State Commun*, 105, 649 (1998).
- [25] A. Johari, M. C. Bhatnagar, V. Rana, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 12, 7903 (2012).
- [26] E.E. Kohneke, *Chen. Solids* 23, 1557 (1962).
- [27] J. Maier and W. Goepel, *J. Solid State Chem* 72, 293 (1998).
- [28] M. Nagasawa, S. Shionoya, and S. Makishima, *Japan. J. Appl. Phys.* 4, 195 (1965).
- [29] M. Gaidi, Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble (1999).
- [30] S. R. Shief, *Phys. Rev. B* 73, 014105 (2006).
- [31] Z. Jie, H. Li-Hua, G. Shan, Z. Hui, Z. Jing-Gui, *Sens. Actu. B* 115, 406 (2006).
- [32] A. F. Khan, M. M. Muhammad, A. M. Ashraf, *Appl. Surf. Sci.* 256, 2252 (2010).
- [33] J. Bonhnan, H. J. Zhou, Q. Wang, *Materials Letters* 60, 252 (2006).
- [34] Landolt-Börnstein, Tin dioxide (SnO<sub>2</sub>) crystal structure, lattice parameters, thermal expansion, O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz (ed.) SpringerMaterials (1998).
- [35] D. Perduis & L. Gauckler, *Journal of Electroceramics*, 14, 103 (2005).

- [36] H. P. Dang, V. H. Le, *J. Alloys and Compounds* (2016), doi: 10.1016/j.jallcom.2016.11.276
- [37] R. L. Orimi, *Optik International Journal for Light and Electron Optics* (2015) Doi. Org/10.1016/j.ijleo.2015.10.033
- [38] T-Y Lin, C-Y Kim, B-S Kim, B-G Choi, K. Shim, *J. Mater. Sci.: Mater. Electr.* 16, 71 (2005).
- [39] T. Devers, I. Konte, L. Allam, V. Fleury, *Materiau* (2002).
- [40] S. Laghrib, H. Amardjia, D. Abdi et J.M. Pelletier, *Vacuum* 82, 782 (2008).
- [41] B-K. Min, S-D. Choi, *Sensor and Actuators B98*, 239 (2004).
- [42] N. Kikuchi, E. Kishio, A. Kinbara, *Vacuum* 66, 365 (2002).
- [43] J. P. Chatelon, C. Terrier and J. A. Roger, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 10, 55 (1997).
- [44] J. C. Manificier, M. De Murcia, J. P. Fillard, E. Vicario, *Thin Solid Films*, 41, 127 (1977).
- [45] N. Jebbari, N. Kamoun Turki, R. Bennaceur, communication privée (2010)
- [46] H. Shen, X. Zhao, L. Duan, R. Liu, H. Wu, T. Hou, X. Jiang, H. Gao, *Appl. Surf. Sci.* 391, 627 (2017).
- [47] J. Robertson, B. Falabretti, *Handbook of Transparent Conductors*, D.S. Ginley (ed.), Springer Materials, DOI 10.1007/978-1-4419-1638-9\_2
- [48] Y. Zhang, K. Yu, G. Li, D. Peng, Q. Zhaig, H. Hu, F. Xu, Z. Zhn, *Appl. Surf. Sci.* 792 (2006).

- [49] I. Saadeddin, B. Pecquenard, J. P. Manaud, R. Decourt, C. Labrugere, T. Buffeteau, G. Campet, *Appl. Surf. Sci.* 253, 5240 (2007).
- [50] Y. Hao, J. Ma, D. Zhang, Y. Yang, X. Xu, F. Chen, H. Ma, *Appl. Surf. Sci.* 189, 157 (2002).
- [51] K. S. Shamala, L. C. Murthy, K. Narasimha Rao, *Bull Mater*, 27, 295 (2004).
- [52] S. Sagadevan, J. Podder, *Soft Nanoscience Letters*, 5, 55 (2015).
- [53] T. Indira Gandhi, R. Ranesh Babu, K. Ramamurthi, M. Arivanan, *Thin Solid Films* 598, 195 (2016).
- [54] F. Arifi-Khonsari, F. Hellegouarch, J. Amouroux, *J. Vac. Sci. Tech. A* 16, 2240 (1998).
- [55] A. Abhijit, S. Yadav, S. C. Pawar, D. H. Patil, M. D. Ghogare, *J. Alloys and Comounds* 652, 145 (2015).
- [56] G. Turgut, E. F. Keskenler, S. Aydin, E. Sonmez, S. Dogan, B. Duzgum, M. Ertugrul, *Superlatt. Microstruc.* 56, 107 (2013).
- [57] B. Benhaoua, S. Abbas, A. Rahal, A. Benhaoua, M. S. Aida. *Superlatt. Microstruc.* 83, 78 (2015).
- [58] G. Turgut, E. Sonmez. *Superlatt. Microstruc.* 69, 175 (2014).
- [59] F. Fang, Y. Zhang, X. Wu, Q. Shao, Z. Xie, *Mater. Rese. Bull.* 68, 240 (2015).
- [60] H. Sefardjella, B. Boudjema, A. Kabir, G. Schmerber, *Current Appl. Phys.* 13, 1971 (2013).

- [61] T. Prathyusha, T. Srikanth, A. Sivasankar Reddy, P. Sreedhara Reddy, Ch. Seshendra Reddy, *Optik* 127, 9457 (2016).
- [62] A. Rahal, A. Benhaoua, M. Jlassi, B. Benhaoua, *Superlatt. Microstruct.* 86, 403 (2015).
- [63] K. Takahata, in *chemical sensors technology*, edited by T. Sci Kodansha, Tokyo, 1, 39, (1988)
- [64] N. Tagushi, *Gaz-detecting device*, US. Patent, 363, 1436 (1970).
- [65] N. J-Renault, C. Pijolat, A. Pauly, J. Brunet, C. Varenne, M. Bauvet, P. Fabry, *Mater. Chem. Sens.* 172 (2002).
- [66] M. Morimitsu, Y. Ozaki, S. Suruki, M. Mastsunaga, *Sens. Actua. B*, 67, 184 (2000).
- [67] A. Chiorino, G. Ghiotti, F. Prinetto, M. Carotta, G. Martinelli, M. Merli, *Sens. Actua. B*, 44, 474 (1997).
- [68] G. Tournier, C. Pijolat, R. Lalauze, B. Patissier, *Sens. Actua. B*, 26, 24 (1995).
- [69] J. Prost, *Vitrages à isolation thermique renforcée*, *Technique de l'ingénieur*, BE 9080, novembre (1999).
- [70] R. Kotz, S. Strucki, B. Carcer, *Journal of Electrochemistry*, 21, 14 (1991).
- [71] J. Y. Huang, L. Zhong, C. M. Wang, J. P. Sullivan, W. Xu, L. Q. Zhang, S. X. Mao, N. S. Hudak, X. H. Lui, A. Subramanian, H. Y. Fan, L. Qi, A. Kushima, J. Li, *Science*, 10, 1515 (2010).
- [72] R. A. Huggins, *Ionics* 3, 245 (1997).
- [73] J. Read, D. Foster, J. Wolfenstine, W. Behl, *J. Power Sources*, 96, 277 (2001).

[74] N. N. Greenwood, A. Earushaw, Chemistry of the Elements, and Edition, Butterworth-Heinemann, Owford, UK. (1997).

[75] M. J. Fuller, M. E. Warwick, J. Catal. 29, 441, (1973).

[76] D. A. Popescu, F. B. Verduraz, Catal. Latt. 64, 125, (2000).

[77] S. Shirikata, A. Yokoyana, S. Isomura, Japanese J. Appl. Phys., 32, 77 (1993).

[78] A. Ricaud, Presses polytechnique et Universitaires Romandes, (1997).

[79] A. Laugier, J. A. Roger, Technique et documentation, (1981).

# **Chapitre II.**

**Méthode d'élaboration et**

**techniques de**

**caractérisation**

## II.1. Méthode d'élaboration

Les couches minces SnO<sub>2</sub> étudiées dans le cadre de ce travail de thèse ont été élaborées en utilisant un processus à deux étapes :

1. Dépôt de couches minces d'étain.
2. Oxydation thermique des couches ainsi déposées.

Afin d'étudier l'effet du temps et de la température d'oxydation, deux séries d'échantillons du dioxyde d'étain ont été réalisées dans le cadre de ce travail de thèse.

### II.1.1. Dépôt de couches minces Sn

Les couches minces d'étain (Sn) ont été déposées par évaporation sous vide. Ce vide est réalisé en utilisant, successivement, une pompe à palette et une pompe à diffusion d'huile. Le dépôt des couches minces d'étain a été effectué par chauffage par effet joule d'un petit morceau d'étain, d'une pureté de 99.9%, en utilisant un creuset distant du substrat de 10 cm.

Le dépôt des deux séries de couches minces d'étain a été effectué à l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS). Les paramètres de dépôt de ces deux séries sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau II.1.** Paramètres expérimentaux utilisés lors de dépôt des couches minces d'étain.

	<b>1<sup>ère</sup> série</b>	<b>2<sup>ème</sup> série</b>
<b>Substrat</b>	Si (100)	Si (111)
<b>Pression (vide)</b>	10 <sup>-5</sup> Pa	10 <sup>-3</sup> Pa
<b>Epaisseur de la couche Sn</b>	150 nm	100 nm

### II.1.2. Oxydation des couches minces déposées

L'oxydation des couches minces Sn a été effectuée, sous oxygène, en utilisant un four tubulaire de marque Carbolite (Figure II.1) disponible à l'Université de Strasbourg dans le laboratoire des sciences de l'Ingénieur, de l'Informatique et de l'Imagerie (ICube).



**Figure II.1.** Photographie du four à tube utilisé pour l'oxydation de couches minces d'étain.

L'oxydation s'est déroulée de la façon suivante :

- Réglage du débit d'oxygène à 8.6 l/h.
- Attendre la montée du four à la température choisie.
- Faire entrer l'échantillon.
- Attendre la fin du temps d'oxydation.
- Faire sortir l'échantillon à la température du laboratoire.

Les paramètres d'oxydation des deux séries sont regroupés dans le tableau II.2.

**Tableau II.2.** Paramètres expérimentaux d'oxydation.

Série	Matériau	Paramètre à varier	Température d'oxydation	Temps d'oxydation
01	Sn/Si (100)	Température	500-1000°C	2h
02	Sn/Si (111)	Temps	500°C	1-3h

## II.2. Techniques de Caractérisation

Pour la caractérisation de l'ensemble de couches minces oxydées, nous avons utilisés les techniques suivantes:

- **La diffraction de rayons X (DRX)** : Pour l'identification de phases présentes et la caractérisation structurale des couches oxydées.
- **La microscopie électronique à balayage (MEB)** : Pour obtenir des images en relief de la surface des échantillons avec une grande résolution.
- **La spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)** : Pour l'étude de la stœchiométrie et le phénomène de diffusion.
- **La spectrophotométrie UV- visible en réflexion** : Pour l'étude des propriétés optiques des couches minces oxydées.
- **La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier** : Pour calculer la fraction cristalline.
- **La technique de quatre pointes**: Pour étudier les propriétés électriques.
- **La profilométrie de surface** : Pour mesurer l'épaisseur des couches minces oxydées.

Dans les paragraphes qui suivent, une description de ces techniques ainsi que leurs principes sera présentée. Etant donnée que la caractérisation par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, spectroscopie UV-visible et spectroscopie de photoluminescence ainsi que les mesures d'épaisseurs ont été effectuées à l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), les images correspondants sont tous prises du site web du laboratoire. Idem pour la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier qui ont été effectuées au laboratoire des sciences de l'Ingénieur, de l'Informatique et de l'Imagerie (ICube).

## II. 2. 1. Diffraction des rayons X

La caractérisation structurale de couches minces a été effectuée par diffraction des rayons X (DRX). Cette technique permet d'avoir des informations sur les directions de croissance cristallographique. Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique frappe un cristal sous un angle  $\theta$  (Figure II.2), des interférences constructives et un pic intense seront observés si la loi de Bragg est vérifiée.

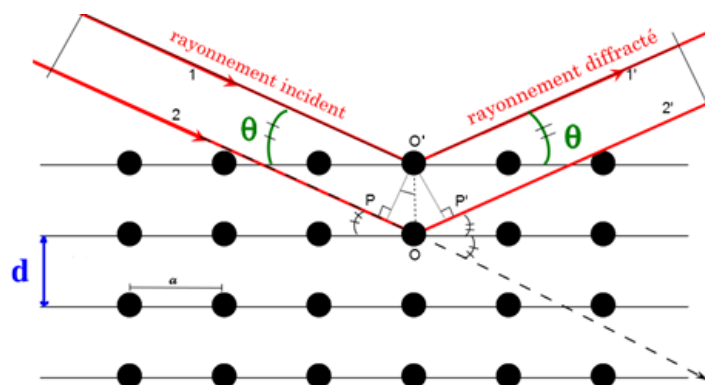


Figure II.2. Famille des plans cristallins en condition de Bragg.

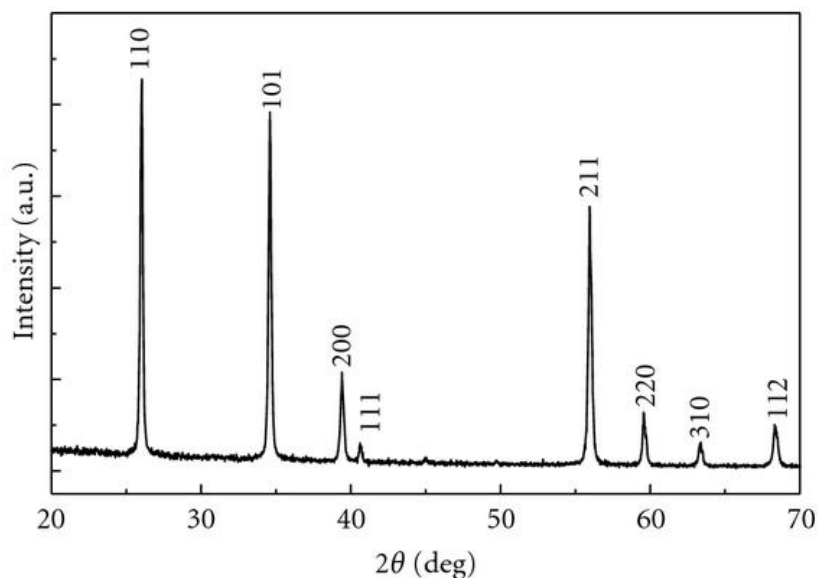
Cette loi relie la distance  $d$  entre les plans cristallins d'indices  $(hkl)$ , la longueur d'onde  $\lambda$  des rayons X et l'angle d'incidence  $\theta$  par la relation suivante :

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

où  $n$  : un entier qui représente l'ordre de la réflexion ;

Un diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  formé avec le faisceau direct. Un exemple d'un diffractogramme du dioxyde d'étain est présenté sur la figure II.3. L'étude d'un diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'information :

- Les phases cristallines (position des pics) ;
- La taille des cristallites et/ou le stress interne (largeur des pics à mi-hauteur) ;
- Les défauts d'empilement (forme des pics) ;
- L'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexion).



**Figure II.3.** Diffractogramme d'une couche mince du dioxyde d'étain déposée par évaporation sous vide [1].

L'étude d'un diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales d'un échantillon telles que : la structure cristalline, la taille des grains, les contraintes la présence d'une texture...etc.

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. La confrontation des positions des raies de diffraction aux fiches JCPDS (Figure II.4) permet de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances inter-réticulaires des plans atomiques diffractant, grâce à la loi de Bragg, et ainsi d'accéder aux paramètres de maille.

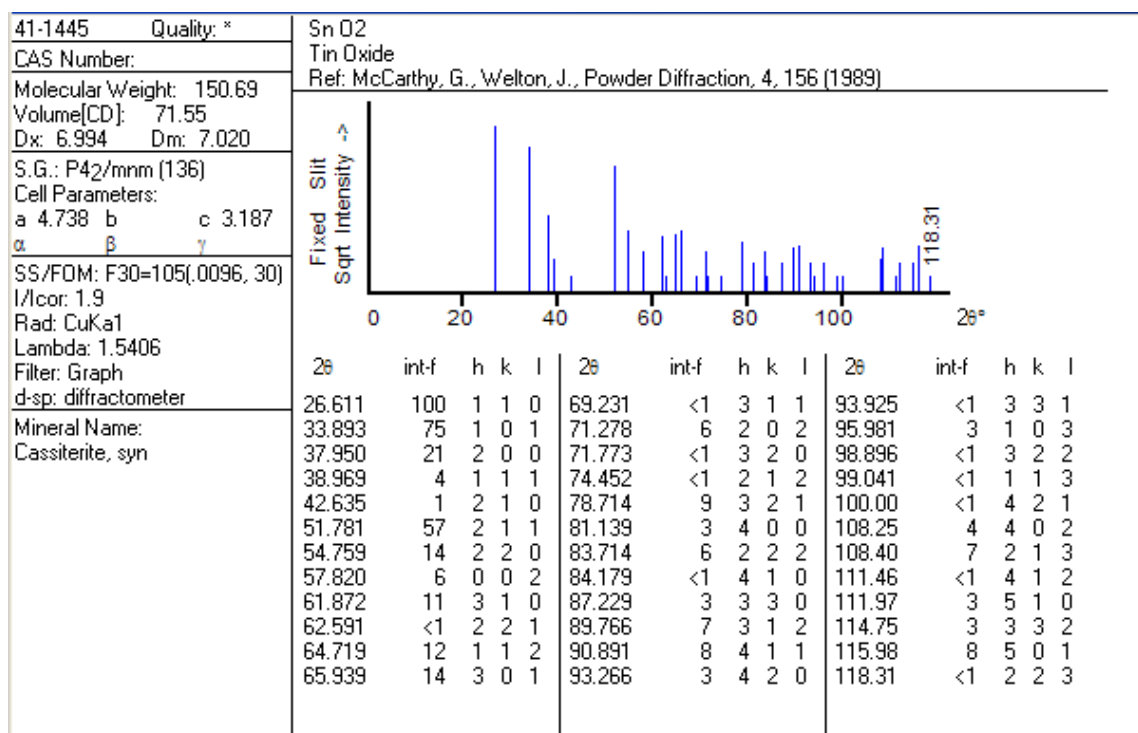


Figure II.4. Fiche JCPDS N°41-1445 du dioxyde d'étain.

Il est possible, à partir d'un diffractogramme, de calculer la taille des grains en utilisant la formule de Scherrer [2] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.2})$$

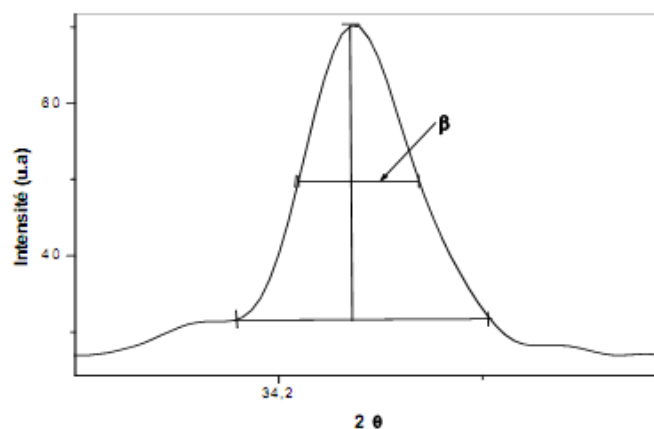
où :

$D$  : la taille des grains (en nm).

$\beta$  : la largeur à mi-hauteur exprimée en radian (Figure II.5).

$\theta$  : la position du pic de diffraction considéré (en degrés).

$\lambda$  : la longueur d'onde des rayons X (en nm).



**Figure II.5.** Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir d'un pic de diffraction.

Dans le cadre de la présente thèse, le diffractomètre utilisé est de marque *BRUKER* - type *D8* équipé avec un détecteur de marque Sol-X (Figure II.6). Les rayons X sont produits à partir d'une source de radiation  $\text{CuK}\alpha$ , ayant une longueur d'onde égale à 0.154 nm, en appliquant sur la cathode une tension entre 30 kV et un courant entre 30 mA.

### II.2.2. Microscopie électronique à balayage

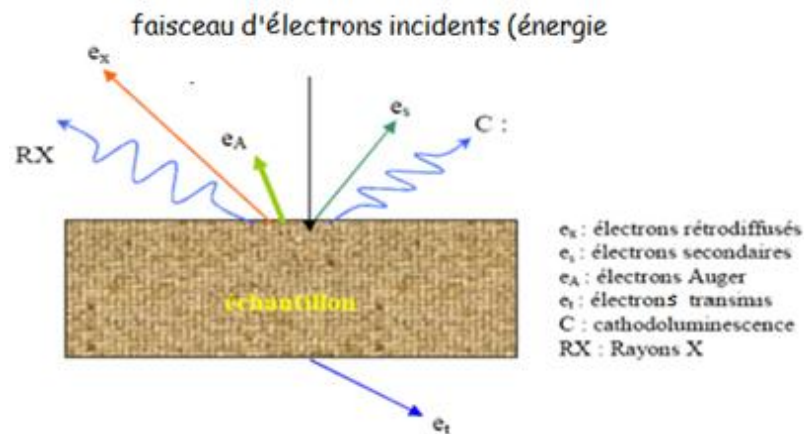
La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'obtenir des renseignements sur la morphologie de l'échantillon à analyser, de son mode de cristallisation, d'estimer parfois les tailles des grains qui forment l'échantillon et d'accéder à l'épaisseur de l'échantillon par une vue latérale.



**Figure II.6.** Diffractomètre utilisé pour la caractérisation des couches minces SnO<sub>2</sub>.

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau. Les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : réémission d'électrons et de photons, absorption d'électrons, courants induits, potentiels électriques, vibration du réseau. La figure II.7 illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse de l'objet choisi [3].

En général, un microscope électronique à balayage possède 3 détecteurs : un détecteur d'électrons secondaires, un détecteur d'électrons rétrodiffusés et un détecteur de photons X.



**Figure II.7.** Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon [4].

Dans un microscope électronique à balayage, l'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaires sur la surface de l'échantillon. L'image est alors reconstruite en utilisant le signal généré par les différents détecteurs pour moduler la brillance d'un tube cathodique. Le rapport entre le format de l'écran et celui de la zone balayée sur l'échantillon détermine le grandissement.



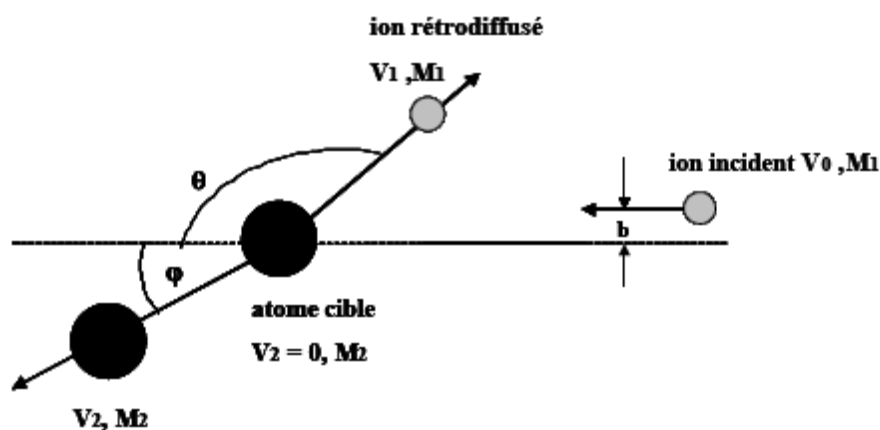
**Figure II.8.** Microscope électronique à balayage utilisé dans la caractérisation des couches minces  $\text{SnO}_2$ .

La morphologie superficielle de nos couches minces a été examinée au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB) fonctionnant à 3.0 kV (Figure II.8). Les échantillons analysés par MEB ont été revêtus d'une couche mince de carbone pour réduire tout effet d'accumulation de charges.

### II.2.3. Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)

Les références [5] et [6] ont servi de base à la rédaction de ce paragraphe.

Lorsqu'on envoie un faisceau de particules légères avec une énergie de 1 à quelques MeV sur une cible, certaines d'entre elles s'approchent suffisamment des noyaux des atomes pour subir une réflexion à grand angle. C'est la rétrodiffusion Rutherford (schématisée sur la figure II.9) où un ion incident de masse  $M_1$  et de vitesse  $v_0$  s'approche d'un atome cible de masse  $M_2$  au repos avec un paramètre d'impact  $b$ . Après le choc élastique, l'ion incident est rétrodiffusé avec un angle  $\theta$  et une vitesse  $v_1$  et l'atome cible est diffusé d'un angle  $\phi$  avec une vitesse  $v_2$ .



**Figure II.9.** Schéma d'une collision élastique dans le système du laboratoire entre un ion incident de masse  $M_1$  et de vitesse  $v_0$  arrivant avec un paramètre d'impact  $b$  sur un atome de la cible de masse  $M_2$  au repos.

En mesurant le nombre et la distribution en énergie des particules rétrodiffusées, on obtient un spectre reflétant la composition atomique ainsi que la distribution en profondeur des espèces présentes dans l'échantillon sur quelques micromètres d'épaisseur.

Le traitement analytique de la collision élastique entre l'ion d'analyse et la cible, conduit à définir le facteur cinématique  $K$ . On le détermine à partir des principes de conservation de l'énergie  $E_0 = E_1 + E_2$  et de la quantité de mouvement lors d'une collision élastique. Nous pouvons alors écrire le système d'équations suivant, dans le référentiel du laboratoire :

$$M_1 v_0 = M_1 v_1 \cos\theta + M_2 v_2 \cos\varphi \quad (\text{II.3})$$

$$0 = M_1 v_1 \sin\theta + M_2 v_2 \sin\varphi \quad (\text{II.4})$$

En éliminant  $\theta$  dans le système, on obtient l'énergie de recul  $E_2$  de l'atome cible :

$$E_2 = E_0 \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \varphi \quad (\text{II.5})$$

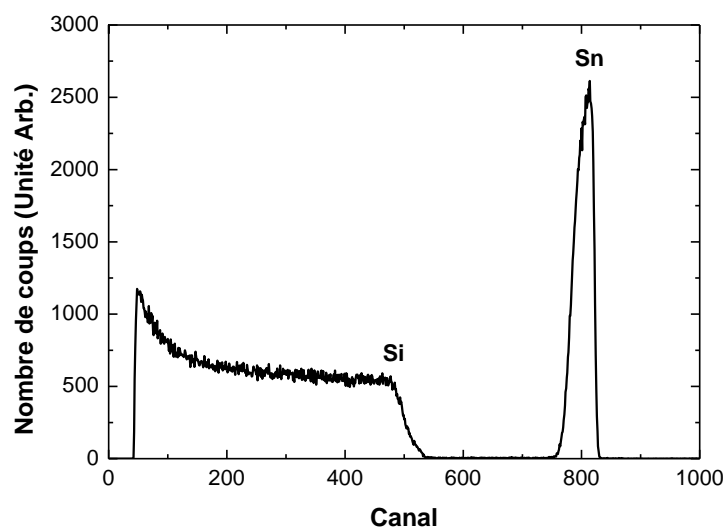
L'expression analytique qui relie l'énergie de la particule rétrodiffusée  $E_1$  et l'énergie de la particule incidente  $E_0$  est donnée par :

$$\frac{E_1}{E_0} = \left[ \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{(M_1 + M_2)} \right]^2 = K \quad (\text{II.6})$$

$K$  est appelé le facteur cinématique, il s'écrit comme le rapport des énergies avant la collision ( $E_0$ ) et après la collision ( $E_1$ ). Il dépend des masses  $M_1$  et  $M_2$  et de l'angle de rétrodiffusion  $\theta$ .

Il est compris entre 0 et 1, sa valeur est d'autant plus grande que la masse du noyau sondé est grande et elle est plus petite que la particule incidente est lourde.

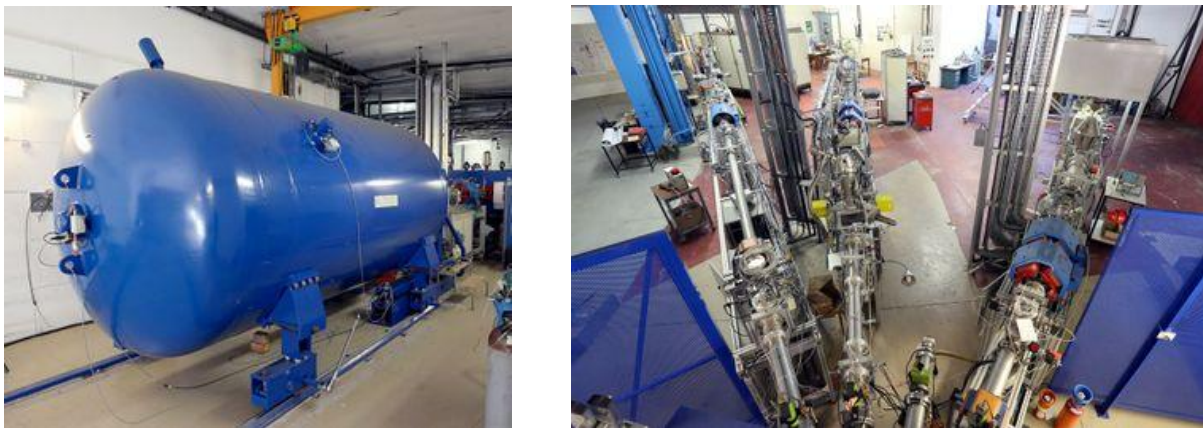
La figure II.10 présente un spectre réalisé pour une direction aléatoire d'une couche mince d'étain sur un substrat silicium, avec une énergie des ions incidents (hélium) de 2 MeV. Elle montre les deux fronts correspondants à la rétrodiffusion des ions hélium sur les atomes d'étain et du silicium.



**Figure II.10.** Spectre d'une couche mince Sn/Si réalisé dans une direction aléatoire avec une énergie incidente des particules d'hélium de 2MeV.

Les mesures d'analyse de rétrodiffusion Rutherford ont été effectuées à ICube, (laboratoire des sciences de l'Ingénieur, de l'Informatique et de l'Imagerie) à Strasbourg. Le montage expérimental est présenté sur la figure II.11. Le faisceau de particules alpha ( $^4\text{He}^+$ ) est fourni par l'accélérateur Van de Graff d'énergie de 4 MV avec un courant de 2 nA. A la sortie de l'accélérateur, les particules alpha sont déviées de  $15^\circ$  par un aimant d'analyse puis

focalisées par un quadropole magnétique. La linéarité et la section du faisceau sont définies par des diaphragmes distants de 2 m et dont l'ouverture peut être de 0.5, 1, 2 ou 5 mm de diamètre. La détection des particules rétrodiffusées est effectuée avec un détecteur à barrière de surface situé à 8 cm de la cible et à un angle de  $160^\circ$ . Après codage et amplification, l'acquisition et le traitement des données sont réalisés par ordinateur à l'aide du programme de simulation SAM09 [7].



**Figure II.11.** Accélérateur Van de Graff 4 MV (à gauche) et lignes de faisceaux d'ions (à droite).

#### II.2.4. Spectroscopie UV-visible en réflexion

La spectroscopie UV-Visible est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule sous excitation par une onde électromagnétique.

Le principe du spectrophotomètre est une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-visible. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons de longueur d'onde

sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence, et enfin un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission [8]. A partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer l'épaisseur, la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap) et les indices optiques.

La détermination de l'indice de réfraction  $n$  se fait à partir de la réflexion optique  $R$  en utilisant la relation suivante:

$$n = \sqrt{\frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}}} \quad (\text{II.7})$$

Le largeur de la bande interdite dans le cas d'un semi-conducteur à gap directe tel que celui du  $\text{SnO}_2$  est donné par ta relation suivante [9]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{II.8})$$

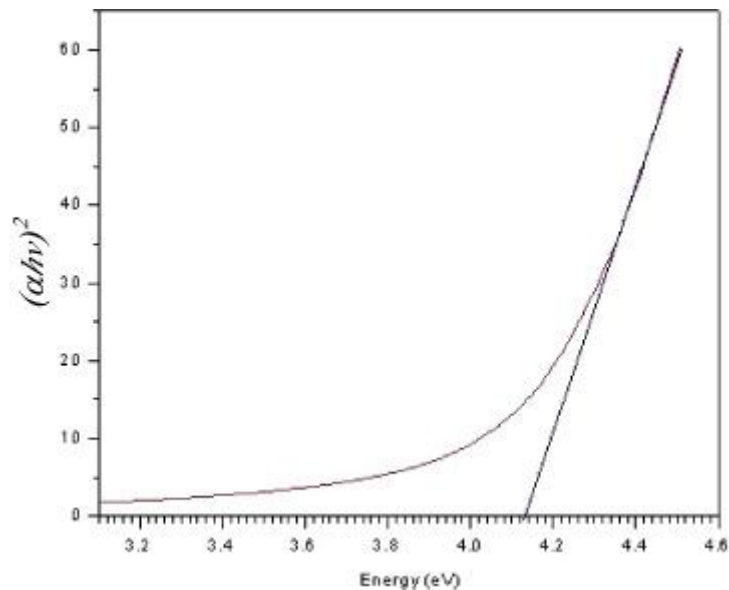
où  $A$  est une constante reflétant de degré de désordre de la structure solide amorphe,  $\alpha$  est le coefficient d'absorption (dépendant de la longueur d'onde),  $E_g$  (en eV) est le gap optique,  $h\nu$  est l'énergie d'un photon en eV.

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  est calculé directement à partir de la courbe de réflexion en utilisant l'équation de Kubelka-Munk donnée par [10] :

$$\frac{\alpha}{s} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (\text{II.9})$$

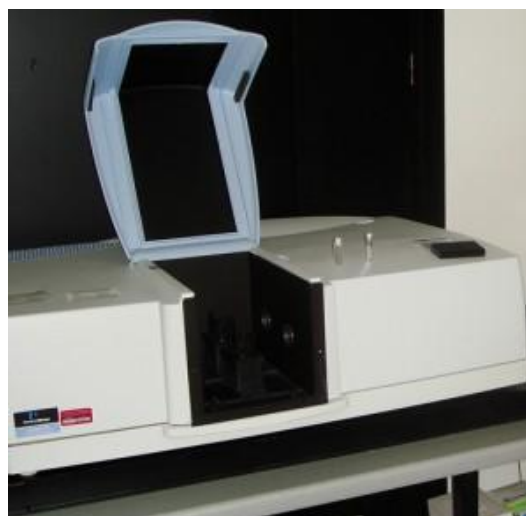
où  $s$  est le facteur de diffusion.

En traçant la courbe  $(\alpha h\nu s^{-1})^2$  en fonction de l'énergie  $h\nu$ , et par extrapolation de la partie linéaire jusqu'à  $(\alpha h\nu s^{-1})^2 = 0$ , nous obtenons la valeur du gap optique  $E_g$  (Figure II.12).



**Figure II.12.** Détermination du gap optique à partir du tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ .

Les courbes de réflexion ont été enregistrées à l'aide d'un spectrophotomètre de marque Perkin Elmer UV-VIS-NIR de type LAMBDA 950 (Figure II.13) disponible à l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS).



**Figure II.13.** Spectrophotomètre Perkin Elmer UV-VIS-NIR LAMBDA 950.

### II.2.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR pour Fourier Transform InfraRed) est une méthode d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomique et leur arrangement. Cette méthode permet de caractériser de manière qualitative les dépôts effectués sur un substrat peu absorbant (cas du silicium cristallin intrinsèque ou peu dopé). Elle permet d'accéder directement à l'information moléculaire et à la nature chimique du matériau analysé. Le spectrophotomètre permet d'observer des radiations infrarouges dans la gamme  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  [11].

La spectroscopie FTIR est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé et permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimique, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Cette technique d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructive. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques.

D'après Musumeci et al. [12], la liaison Sn – O donne naissance à un pic situé autour de  $615\text{ cm}^{-1}$ . La déconvolution de ce pic par une lorentzienne d'aire  $S_L$  et par une gaussienne d'aire  $S_G$ , permet d'évaluer la part de liaisons Sn – O impliquées dans une phase cristallisée par rapport à la part de liaisons Sn – O impliquées dans la phase amorphe [13]. Ainsi, la fraction cristalline  $f_c$  du  $\text{SnO}_2$  est estimée la relation suivante [14]:

$$f_c = \frac{S_L}{S_L + S_G} \quad (\text{II.10})$$

Dans le cadre de ce travail, les spectres de réflexion infrarouge ont été acquis avec un spectromètre à transformée de Fourier de type Bruker Equinox 55 (Figure II.14) avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Ce spectrophotomètre est disponible au laboratoire des sciences de l'Ingénieur, de l'Informatique et de l'Imagerie (ICube) de Strasbourg.



**Figure II.14.** Spectrophotomètre Bruker Equinox 55.

### II.2.6. Technique des quatre pointes

Pour mesurer la résistivité électrique, nous avons utilisé un dispositif à quatre pointes de type *JANDEL* relié à un sourcemètre de marque Keithley 2400 (Figure II.15). Les mesures ont été réalisées au laboratoire de Recherche sur la Physico-Chimie des Surfaces et Interfaces (LRPCSI) de l'Université 20 aout 1955-Skikda.

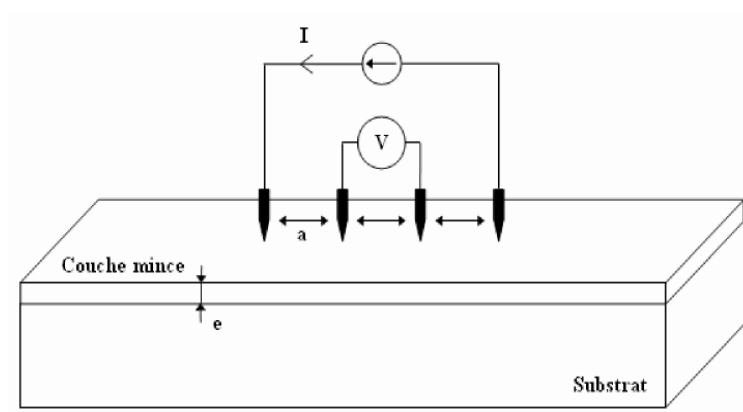


**Figure II.15.** Photographie du dispositif à quatre pointes.

La sonde est constituée de quatre contacts alignés et équitablement espacés (Figure II. 16). Une source fournit un courant  $I$  circulant par les bornes extérieures. La tension  $V$  est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon. Lorsque la distance  $a$  entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur de la couche mince, les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne :

$$\frac{V}{I} = K \frac{\rho}{e} \quad (\text{II.11})$$

où :  $\rho$  est la résistivité électrique de la couche et  $e$  l'épaisseur.



**Figure II.16.** Schéma du principe de la technique des quatre pointes.

Le rapport  $\rho/e$  caractérisant la couche est la résistance surfacique et se note  $R_s$ . Il est exprimé en  $\Omega$  /carré. A un coefficient  $K$  prêt,  $R_s$  est le rapport entre la tension  $V$  et le courant  $I$ . En considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le

coefficient  $K$  vaut  $\ln(2)/\pi$ . D'après la relation (II.11) et la considération précédente, la résistivité électrique d'une couche mince d'épaisseur  $e$  est exprimée par :

$$\rho = \left( \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} \right) e = R_s e \quad (\text{II.12})$$

### II.2.7. Profilométrie de surface

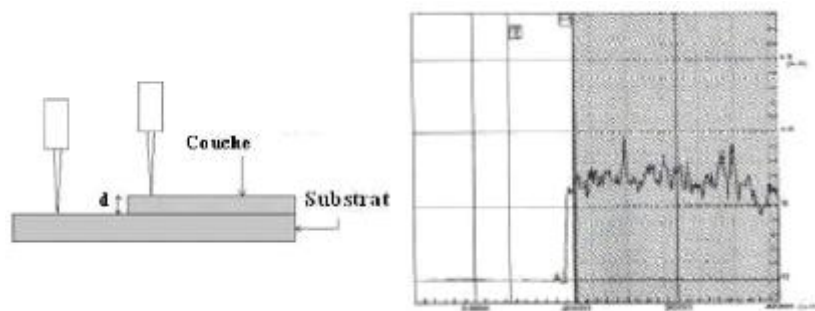
L'épaisseur de nos couches minces a été mesurée à l'aide d'un profilomètre de surface de type Dektak 150 (Figure II.17) disponible à l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS). Nous rappelons que, lors de dépôt des couches minces d'étain, une partie du substrat était cachée pour permettre les mesures d'épaisseur.



**Figure II.17.** Photographie du profilomètre Dektak 150.

Les mesures sont faites électro mécaniquement en déplaçant l'échantillon au-dessous d'une pointe en diamant (Figure II.18). Le plateau (stage) de haute précision déplace l'échantillon au-dessous la pointe avec une vitesse et une longueur de scanne programmées. La pointe est mécaniquement couplée à un Transformateur Différentiel de

Variable Linéaire (LVDT). Quand le plateau déplace l'échantillon, la pointe parcourt, en ligne droite, la surface de l'échantillon. Les variations en surface de l'échantillon (rugosités et ondulations) provoquent la translation verticale de la pointe. Le changement de la position du corps de LVDT dû aux mouvements verticaux de la pointe provoque la création des signaux électriques. Ces signaux sont conditionnés et convertis en un format numérique via une haute précision, les signaux numériques ainsi créés, sont enregistrés dans la mémoire du micro-ordinateur pour l'affichage, manipulation, mesures et impression.



**Figure II.18.** Affichage du profil de surface lors de déplacement d'un échantillon, du substrat vers la couche, au-dessous d'une pointe en diamant.

## Références

- [1] L. Wang, J. Lin, Y. Ye, T. Guo, ISRN Condensed Matter Physics,  
<http://dx.doi.org/10.5402/2011/713571>
- [2] F. Gu, S. F. Wang, C. F. Song, M. K. Lu, Y. X. Qi, G. J. Zhou, D. Xu, and D. R. Yuan,  
Chem. Phys. Lett. 372, 451 (2003)
- [3] J. Guillat, Thèse de Doctorat, Université de Bourgoque, (2002).
- [4] J.P. Eberhart, Analyse structurale et chimie des matériaux, Dunod (1989)
- [5] C. Sabatier, Thèse de Doctorat, Université de Paris-sud, France (2003).
- [6] N. Khalfaoui, Thèse de Doctorat, Université de Caen/Basse Normandie, France (2003).
- [7] SAM09 (Simulation for Analysis of Materials) , J.P.S ( 1999)
- [8] S. Duguay, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur- Strasbourg (2006)
- [9] V.R. Shinde, T.P. Gujar, C.D. Lokhande, Sol. Ener. Mater. Sol. Cells 91, 1055 (2007)
- [10] P. Kubelka and F. Munk, Z. Tech. Phys. 12, 593 (1931)
- [11] M. Cotte, J. Susini, P. Dumas, Colloque SF, Grenoble, (2007).
- [12] P. Musumeci, R. Reitano, L. Calcagno, F. Roccaforte, A. Makhtari et M. G. Grimaldi,  
Phil. Mag. B 76, 323 (1997)
- [13] B. Zhang, Y. Tian, J.X. Zhang, W. Cai, Mat. Lett. 65, 1204 (2011)
- [14] S. Kerdiles and R. Rizk, Phil. Mag. A 82, 601 (2002)

# **Chapitre III.**

## **Résultats et discussion**

### III.1. Couches minces SnO<sub>2</sub>/Si (100) : Effet de la température d'oxydation

Nous rappelons que les couches d'étain ont été déposées par évaporation sous vide. Les paramètres expérimentaux du dépôt sont regroupés dans le tableau II.1. Afin d'étudier l'effet de la température d'oxydation, les couches minces d'étain ont été oxydées dans une atmosphère riche en oxygène à des températures entre 500 et 1000°C. Le temps d'oxydation est maintenu 2h pour chaque température.

#### III.1.1. Propriétés structurales et morphologique

La figure III.1 présente les diffractogrammes des couches Sn oxydées sous un flux d'oxygène à des températures allant de 500 à 1000°C. Tous les diffractogrammes montrent, en plus du pic du substrat silicium, une structure polycristalline de la phase tetragonale du SnO<sub>2</sub> (cassitérite) avec une orientation préférentielle le long des plans (101) selon la fiche JCPDS N° 41-1445.

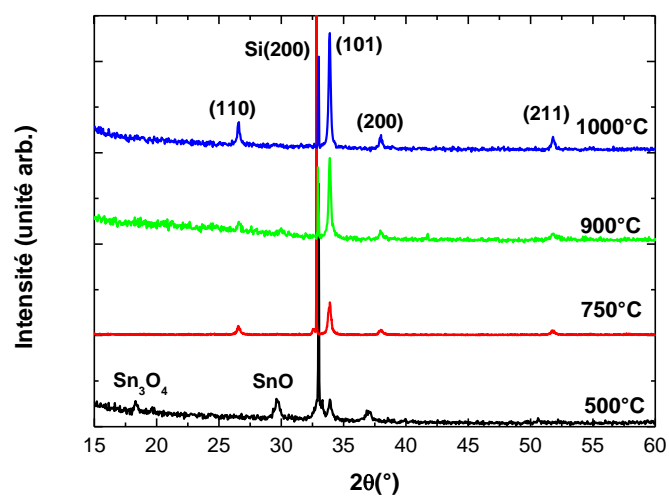
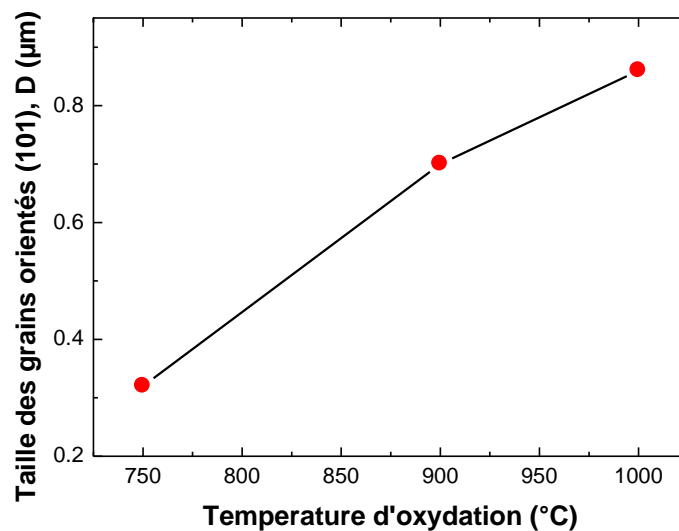


Figure III.1. Diffractogrammes des couches minces SnO<sub>2</sub> obtenus par oxydation.

En ce qui concerne le diffractogramme de la couche oxydée à 500°C, d'autres pics correspondant à SnO et Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sont aussi observés. Ces phases ont été trouvées par d'autres chercheurs [1, 2]. Cette présence de ces deux phases indique que l'oxydation de la couche d'étain à cette température n'est pas complète. Par conséquent, seules les propriétés des échantillons complètement oxydés seront étudiées en fonction de la température d'oxydation.

La taille  $D$  des grains orientés (101) est tracée sur la figure III.2 en fonction de la température d'oxydation. La taille des grains a été calculée en utilisant la formule de Scherrer (Eq. II.2). Nous remarquons que la taille des grains croît en fonction de la température d'oxydation. La croissance de la taille des grains reflète l'amélioration de la qualité cristalline de nos couches minces SnO<sub>2</sub>.



**Figure III.2.** Variation de la taille  $D$  des grains orientés (101) en fonction de la température d'oxydation.

Les données de la croissance des grains sont généralement décrit par l'équation parabolique suivante [3]:

$$D^m - D_0^m = ke^{\left(\frac{-Q}{RT}\right)}t \quad (\text{III.1})$$

$D_0$  et  $D$  sont respectivement, la taille des grains initiale et la taille des grains à l'instant  $t$ .  $k$  une constante,  $R$  la constante universelle des gaz ( $8.3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ),  $T$  la température absolue,  $Q$  l'énergie d'activation et  $m$  l'exposant de croissance qui peut prendre des valeurs différentes dépendant sur la microstructure et le mécanisme de croissance. L'équation III.1 suppose que dans le cas d'une croissance normale, la fonction de distribution de la taille des grains est invariante dans le temps [4]. Selon le mécanisme de croissance, l'exposant  $m$  peut prendre des valeurs entre 2 et 4. Pour  $m = 2$ , la croissance des grains est contrôlée par la mobilité des joints de grains et pour  $m = 3$  et  $m = 4$ , la croissance des grains est contrôlée par la mobilité des pores [5].  $m = 3$  pour le mécanisme de diffusion de la maille et le transport de la phase gazeuse et  $m = 4$  pour le mécanisme de diffusion vers la surface [6].

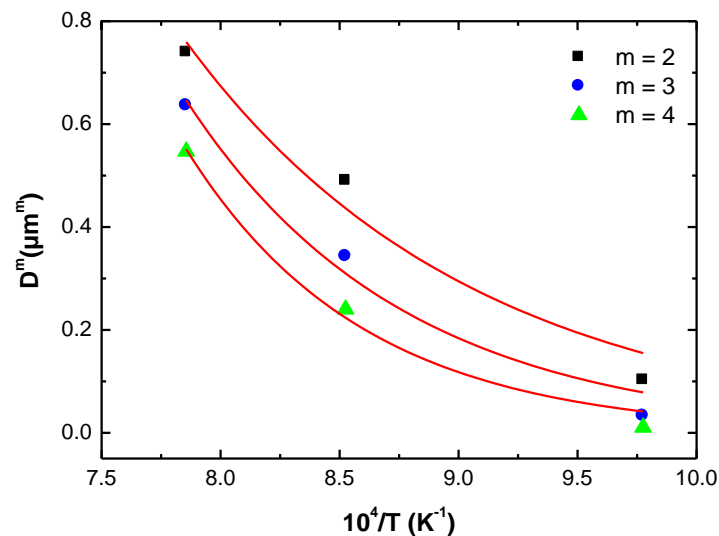
Puisque l'oxydation est isochronique et en considérant que  $D \gg D_0$ , l'équation III.1 peut être réduit pour devenir :

$$D^m = k_0 e^{\left(\frac{-Q}{RT}\right)} \quad (\text{III.2})$$

où  $k_0$  est une constante dépendant du temps d'oxydation.

Le coefficient de corrélation  $R^2$  de l'ajustement de  $D^m$  en fonction de  $1/T$  (Figure III.3) en utilisant une équation de la forme  $y = ae^{-bx}$  était 0.97066, 0.98187 et 0.99136 pour  $m = 2$ ,  $m = 3$  et  $m = 4$  respectivement. Donc, la variation de  $D^m$  en fonction de  $1/T$  est bien ajustée avec la valeur  $m = 4$  et par conséquent, la croissance des grains dans nos couches minces

SnO<sub>2</sub> est contrôlée par le mécanisme de la diffusion des pores vers la surface avec une énergie d'activation  $Q = 112 \text{ kJ/mol}$ .

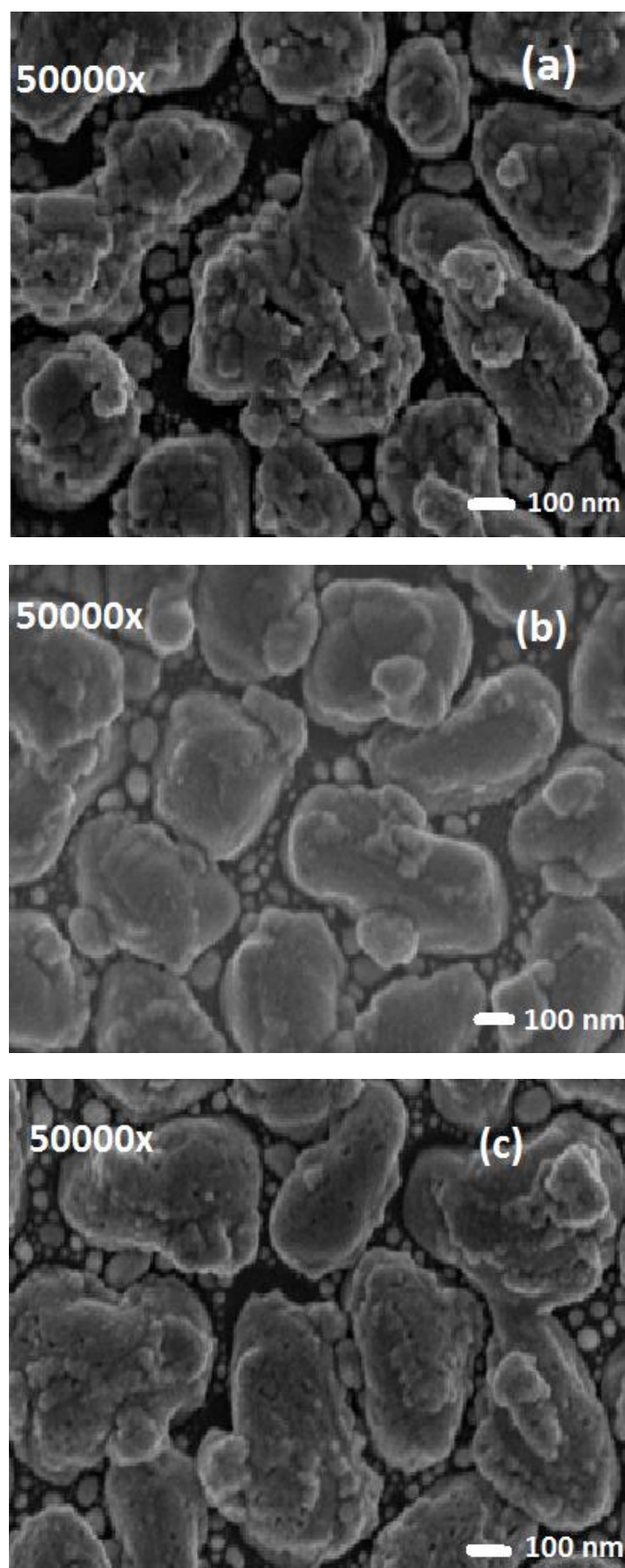


**Figure III.3.** Ajustement de  $D^m$  en fonction de  $1/T$  en utilisant une équation de la

$$\text{forme : } y = ae^{-bx}.$$

L'influence des pores sur la croissance des grains est très compliquée. La présence des pores peut être due à une densification incomplète et c'est pour cette raison que leur volume change pendant la croissance des grains.

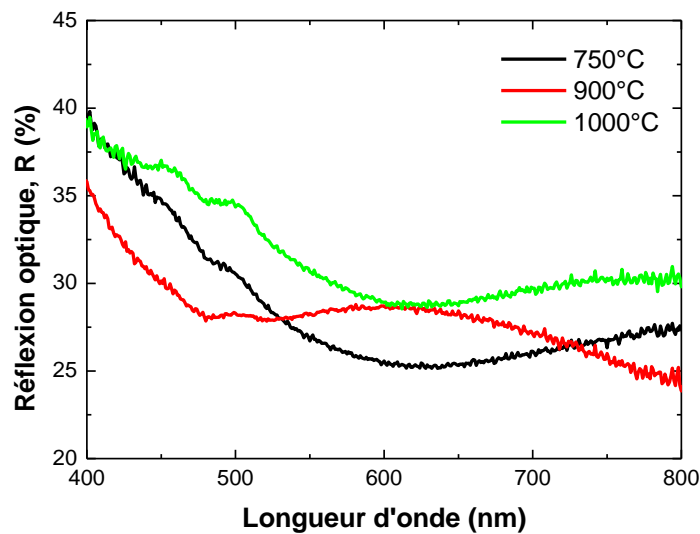
Les couches minces SnO<sub>2</sub> préparées ont été observées par microscopie électronique à balayage (Figure III.4). Bien qu'il n'y a pas d'indication apparente de la présence d'autres phases, ce qui est en bonne accord avec les résultats de la DRX, la présence des pores est évidente. On peut voir que les pores se trouvent dans les intersections des joints de grains ou ils sont distribués le long des joints de grains. Les grains observés sur ces images MEB ont des tailles proches à cause des pores dans les joints de grains qui ralentissent la mobilité des joints de grains comme suggéré par Brook [7].



**Figure III.4.** Images MEB des couches minces  $\text{SnO}_2$  obtenues par oxydation de l'étain à 750 °C (a), 900°C (b) et 1000°C (c)

### III.1.2. Propriétés optiques

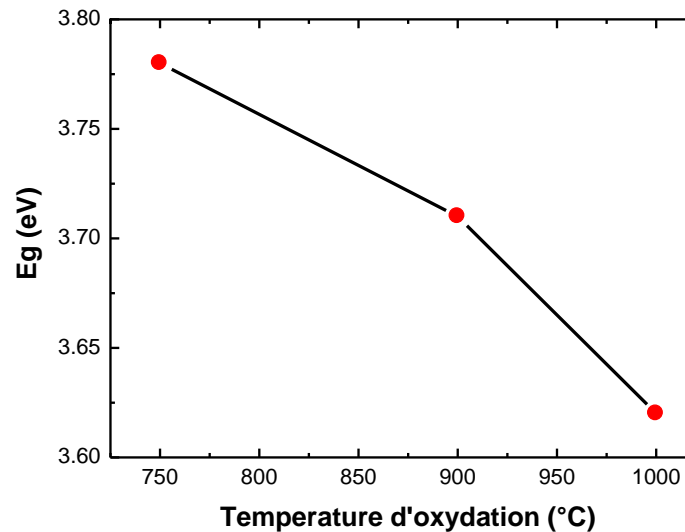
Sur la figure III.5 sont présentés les spectres de la réflexion optique des couches minces SnO<sub>2</sub> obtenues par oxydation à différentes températures. L'ensemble des spectres présente une réflexion moyenne dans le visible entre 25 et 40%. Les franges d'interférence observées dans ces spectres reflètent l'uniformité des couches minces SnO<sub>2</sub> étudiées.



**Figure III.5.** Spectres de réflexion optique des couches minces SnO<sub>2</sub> obtenues par oxydation de l'étain à des températures différentes.

Comme il est montré dans la figure III.6, l'énergie de la bande interdite des couches minces d'oxyde d'étain obtenues décroît, en fonction de la température d'oxydation, de 3.78 eV et tend vers la valeur du gap optique du matériau à l'état massif ( $E_g = 3.6$  eV). Les valeurs de l'énergie de la bande interdite de nos couches sont en bon accord avec celles dans [8, 9]. On peut remarquer que la décroissance du gap optique est accompagnée par la

croissance de la taille des grains (Figure III.2). Il a été montré que le gap optique dans les semiconducteurs cristallins dépend de la taille des grains [10].



**Figure III.6.** Variation du gap optique en fonction de la température d'oxydation.

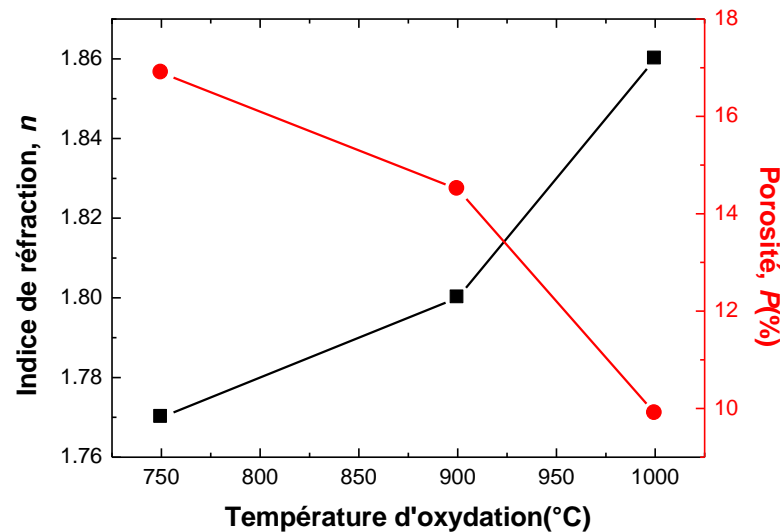
La variation de l'indice de réfraction (déterminé en utilisant la relation II.7) et la porosité en fonction de la température d'oxydation est présentée dans la figure III.7. La porosité des couches minces d'étain a été déterminée en utilisant la relation de Lorentz-Lorentz donnée par [11] :

$$p(\%) = \left( 1 - \frac{n^2 - 1}{N^2 - 1} \times \frac{N^2 + 2}{n^2 + 2} \right) \times 100 \quad (\text{III.3})$$

où  $N = 2$  [12], l'indice de réfraction du matériau massif et  $n$  l'indice de réfraction des couches minces  $\text{SnO}_2$  étudiées.

On remarque sur la figure III.7 que l'indice de réfraction augmente avec l'augmentation de la température d'oxydation. Les valeurs de l'indice de réfraction sont

inférieures à celle du matériau à l'état massif et sont proches de celles obtenues par Khan et al. [8]. L'augmentation de l'indice de réfraction est accompagnée par une diminution de la porosité de 17 à 10% ce qui reflète la densification des couches minces étudiées.



**Figure III.7.** Variation de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction de la température d'oxydation.

En effet, la densité  $\rho$  des couches minces  $\text{SnO}_2$  étudiées augmente, en fonction de la température d'oxydation, de 5.8 à 6.3 comme on peut le voir sur la figure III.8. La densité  $\rho$  de nos couches a été déterminée d'une manière indirecte en utilisant une équation commune reliant la densité  $\rho$  à l'indice de réfraction  $n$  qui est une autre forme de la relation de Lorentz-Lorentz donnée par [13] :

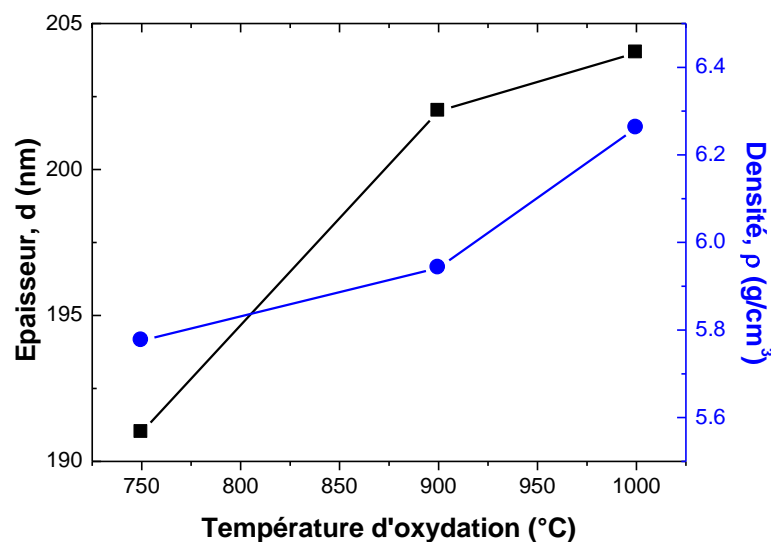
$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N_a \alpha}{3M} \rho \quad (\text{III.4})$$

Où  $N_a$  le nombre d'Avogadro,  $\alpha$  la polarisabilité moyenne et  $M$  la masse molaire.

Étant donné que nos couches minces ont la même structure cristalline que le SnO<sub>2</sub> massif, la polarisabilité et la masse molaire de nos couches sont considérées proches de celle du matériau massif. Donc, la densité  $\rho$  de nos couches peut être déterminée à partir de la densité  $\rho_0$  du matériau massif en utilisant la relation suivante :

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{N^2 + 2}{N^2 - 1} = (1 - p) \quad (\text{III.5})$$

où  $\rho_0 = 6.95 \text{ g/cm}^3$  et  $p$  la porosité.



**Figure III.8.** Variation de l'épaisseur et de la densité des couches minces SnO<sub>2</sub> en fonction de la température d'oxydation.

L'augmentation de l'épaisseur  $d$  de nos couches en fonction de la température d'oxydation est présentée aussi dans la figure III.8. Il est à noter qu'avant les mesures de l'épaisseur, la couche d'oxyde de silicium formée sur la partie non-couverte des substrats pendant l'oxydation a été enlevée en utilisant l'acide hydrofluorique (HF). Pendant

l'oxydation, le processus de diffusion des atomes d'oxygène dans la matrice d'étain et la diffusion des atomes d'étain vers dans la couche d'oxyde est supposé être un processus au taux constant [1]. L'augmentation de l'épaisseur de nos couches traduit l'augmentation du coefficient de diffusion des atomes d'étain et d'oxygène. L'épaisseur de l'étain  $d_{Sn}$  consommée pendant l'oxydation est donnée, en fonction de l'épaisseur de l'oxyde d'étain formé  $d_{SnO_2}$  par [14] :

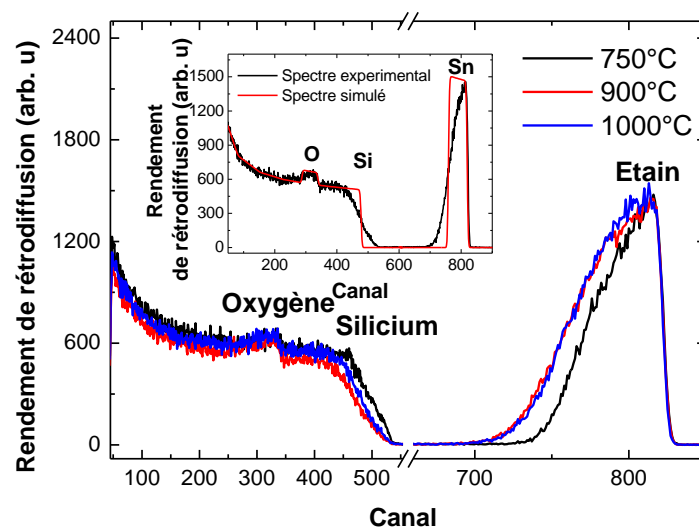
$$d_{Sn} = d_{SnO_2} \frac{M_{SnO_2}}{M_{Sn}} \quad (\text{III.6})$$

Où  $M_{Sn}$  et  $M_{SnO_2}$  sont, respectivement, la densité atomique de l'étain ( $3.7 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ ) et la densité moléculaire de l'oxyde d'étain ( $2.7 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ ). D'après cette relation, l'épaisseur de l'étain consommée pendant l'oxydation de nos couches représente 93 à 99.3% de l'épaisseur de la couche d'étain déposée. Ce rapport, qui augmente en fonction de la température d'oxydation, n'est pas 100%. Le reste d'étain a disparu soit par évaporation ou par diffusion dans le substrat silicium puisque aucun pic correspondant à l'étain n'a apparu dans les diffractogrammes des rayons X (Figure III.1). Si la diffusion de l'étain dans la matrice du silicium a eu lieu, une couche mince amorphe contenant le silicium, l'étain et l'oxygène sera formée.

### III.1.3. Propriétés compositionnelles

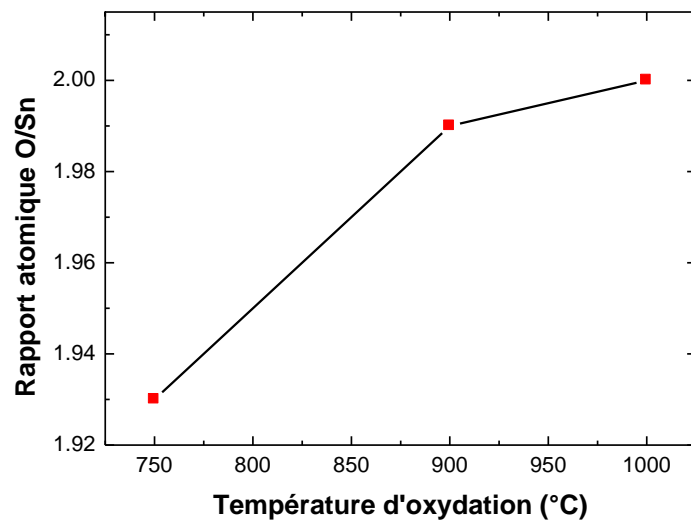
La figure III.9 présente les spectres RBS de nos couches minces  $\text{SnO}_2$  préparées par oxydation, à des températures entre 750 et 1000°C, des couches minces d'étain. Les pics reliés à l'oxygène, le silicium et l'étain sont indiqués dans cette figure. L'analyse des spectres RBS a été effectuée par simulation en utilisant le code SAM09 [15] développé au laboratoire des sciences de l'Ingénieur, de l'Informatique et de l'Imagerie (ICube) à Strasbourg (France).

Ce code simule la diffusion des particules alpha ( ${}^4\text{He}^{2+}$ ) dans des cibles multicouches. Un exemple de la simulation est inséré à la figure III.9. Dans la simulation, nous avons considéré que la cible est composée de deux couches : le silicium et l'oxyde d'étain. Les valeurs expérimentales de l'épaisseur et de la densité des couches sont aussi introduites dans le code de simulation.



**Figure III.9.** Spectres RBS de couches minces  $\text{SnO}_2$  préparées par oxydation à différentes températures (**Inséré.** Exemple de simulation d'un spectre RBS).

La figure III.10 présente l'évolution du rapport atomique O/Sn en fonction de la température d'oxydation. Ce rapport augmente, en fonction de la température d'oxydation croissante, de 1.93 à 2 indiquant que nos couches sont riches en oxygène et c'est ce qui a favorisé la formation de la phase  $\text{SnO}_2$  cristalline. Ce résultat, qui est confirmé par la présence de la seule phase tétragonale du  $\text{SnO}_2$  d'après la DRX était attendu puisque l'oxyde d'étain stœchiométrique a été obtenu après une oxydation à  $600^\circ\text{C}$  pendant 2h [1].

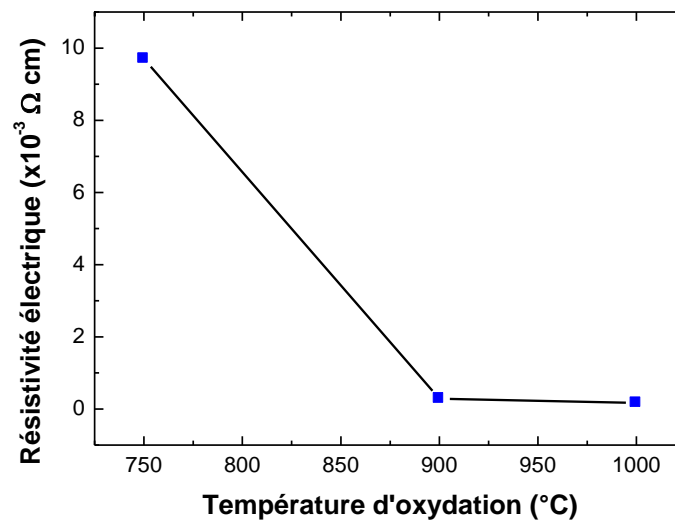


**Figure III.10.** Variation du rapport atomique O/Sn en fonction de la température d'oxydation.

#### III.1.4. Propriétés électriques

La variation de la résistivité électrique en fonction de la température d'oxydation est présentée sur la figure III.11. La résistivité électrique diminue, en fonction de la température d'oxydation, de  $9.7 \times 10^{-3}$  à  $1.7 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ . La température d'oxydation joue un rôle majeur dans le contrôle des propriétés électriques puisque cette dernière dépend de la taille des grains, des défauts structuraux et de la pureté de la couche. Les valeurs de la résistivité électrique sont en bon accord avec celles de [16, 17].

On peut remarquer que la diminution de la résistivité électrique corrèle avec l'augmentation de la taille des grains (Figure III.2), la diminution du gap optique (Figure III.6) et l'amélioration de la stichométrie de nos couches (Figure III.10).



**Figure III.11.** Variation de la résistivité électrique en fonction de la température d'oxydation.

Pendant le processus de la croissance des grains, des ponts entre les grains sont formés permettant la circulation des porteurs de charges entre les grains [17]. En effet, d'après Badapanda et al. [18], la diminution des joints de grains, à haute température, réduit la barrière à la circulation des porteurs de charges. Il a été reporté par Hur et al. [19] que la concentration des porteurs de charges est proportionnelle à la taille des grains.

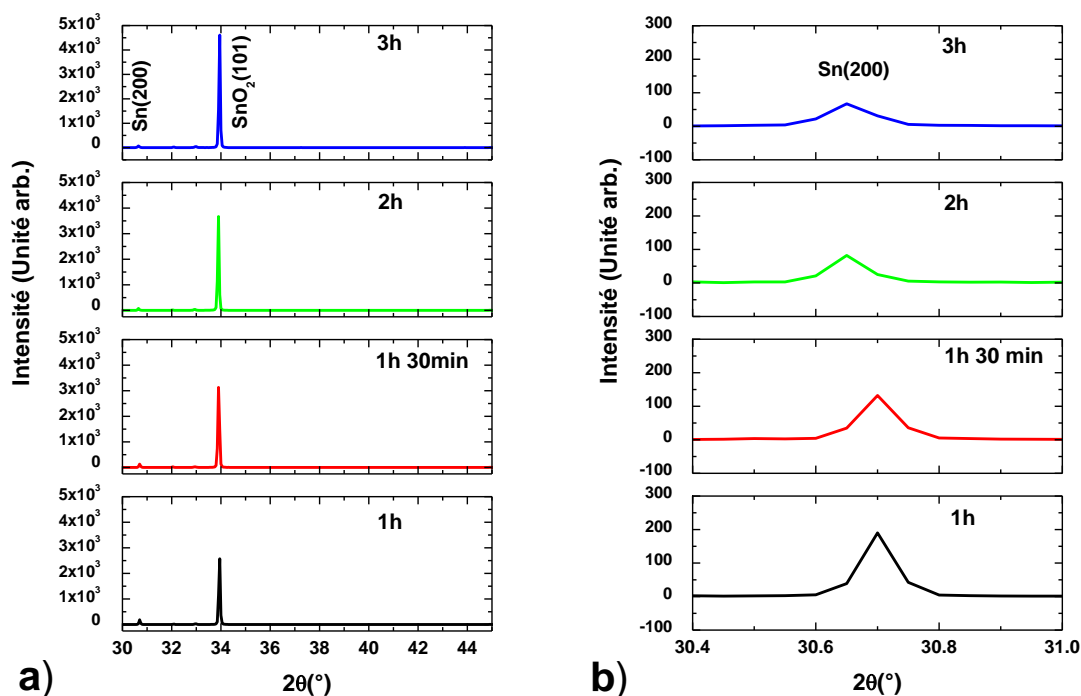
## III.2. Couches minces SnO<sub>2</sub>/Si (111) : Effet du temps

### d'oxydation

Les couches minces d'étain ont été déposées par évaporation sous vide. Les paramètres expérimentaux du dépôt sont regroupés dans le tableau II.1. Afin d'étudier l'effet du temps d'oxydation, ces couches ont été oxydées dans une atmosphère riche en oxygène à une température de 500°C. Le temps d'oxydation varie entre 1 et 3h.

#### III.2.1. Propriétés structurales et fonctionnelles

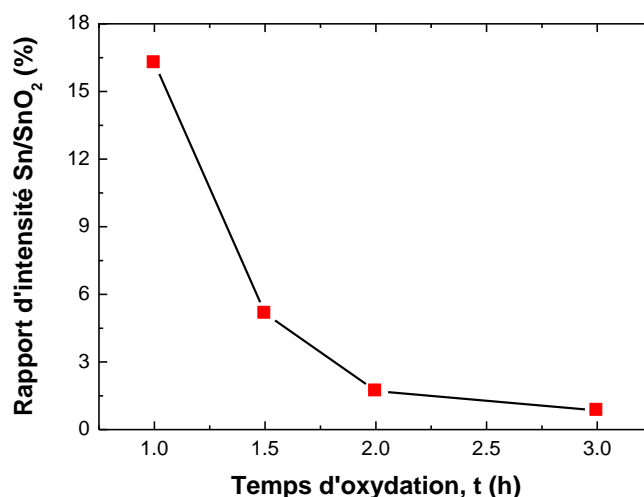
La figure III.12-a montre les diffractogrammes des rayons X de couches minces d'étain oxydées à 500°C en faisant varier le temps d'oxydation.



**Figure III.12.** Diffractogrammes des rayons X de : a) Couches minces d'étain oxydées à des temps différents. b) Grossissement du pic d'étain.

La phase tétragonale de l'oxyde d'étain (cassitérite) est obtenue à partir du pic intense situé autour de  $33.9^\circ$  et correspondant à l'orientation (101) selon la fiche JCPDS N°41-1445. Contrairement à Sefardjela et al. [1] et à Bon-Ki Min et al. [2], qui ont effectué une oxydation de l'étain à la même température mais, sous air ambiant, aucun pic correspondant à une phase intermédiaire comme le SnO et le Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> n'a été observé. Le pic présent avec celui du SnO<sub>2</sub> correspond à l'étain qu'il n'a pas été encore oxydé (Figure III.12-b). Ce pic d'étain est situé autour de  $30.7^\circ$  et correspond à l'orientation (200) d'après la fiche JCPDS N°04-0673. La présence du pic d'étain révèle que l'oxydation n'est pas vraiment complète et cela est peut être due à l'épaisseur de la couche d'étain.

La variation du rapport des intensités des pics Sn/SnO<sub>2</sub> en fonction du temps d'oxydation (Figure III.13) indique que le pic d'étain n'a pas complètement disparu même après 3h d'oxydation. Cependant, les propriétés physiques de nos couches d'oxyde ne vont pas être influencées par le pic d'étain du fait que son intensité est négligeable devant celle du pic SnO<sub>2</sub>.



**Figure III.13.** Variation du rapport d'intensité des pics Sn/SnO<sub>2</sub> en fonction du temps d'oxydation.

Au fur et à mesure que le temps d'oxydation augmente, le pic d'étain (Figure III.12-b) se déplace de  $30.7$  à  $30.65^\circ$  ce qui est proche de la position de référence du pic Sn (200). Ce déplacement reflète une relaxation de contraintes dans la maille d'étain. Cette relaxation peut être due à l'amélioration de la structure du  $\text{SnO}_2$  avec l'augmentation du temps d'oxydation (Figure III.12-a).

La variation de la taille des grains  $D$  en fonction du temps d'oxydation est présentée sur la figure III.14. La taille des grains de nos couches augmente de  $125$  à  $145$  nm comme on peut le voir sur cette figure. Cette augmentation traduit l'amélioration de la qualité cristalline de nos couches minces  $\text{SnO}_2$  avec le temps d'oxydation. Afin de définir le mécanisme de croissance des grains dans les couches minces  $\text{SnO}_2$ , nous avons utilisé l'éq. III.1. Sachant que nos couches minces ont été préparées par oxydation isothermique des couches minces d'étain et considérons que  $D^m \gg D_0^m$ , l'éq. III.1 devient :

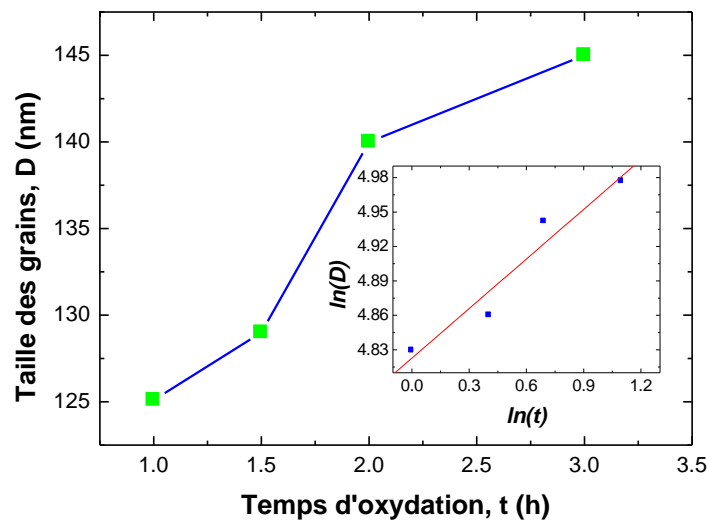
$$D = (k_0 t)^{1/m} \quad (\text{III.7})$$

où  $k_0$  est une constante dépendant de la température d'oxydation.

Puisque la taille des grains  $D$  augmente avec l'augmentation du temps d'oxydation, l'application du logarithme aux deux bords de l'éq. III.7 va nous donner l'équation suivante :

$$\ln D = \frac{1}{m} \ln t + \frac{1}{m} \ln k_0 \quad (\text{III.8})$$

À partir de l'ajustement de la variation de  $\ln D$  en fonction de  $\ln t$  (Inséré de la figure III.14), une valeur de l'exposant  $m \approx 7$  a été obtenue. L'exposant  $m$  a une valeur supérieure à 4 et elle est comparable à celle du fer [20].

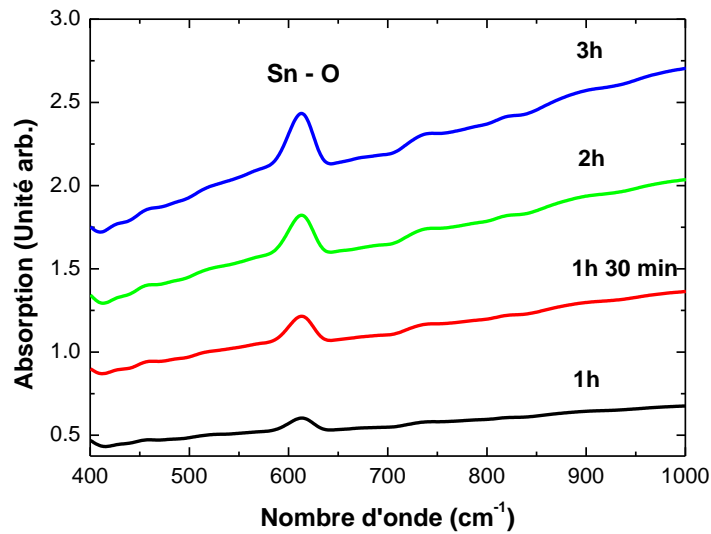


**Figure III.14.** Variation de la taille des grains en fonction du temps d'oxydation

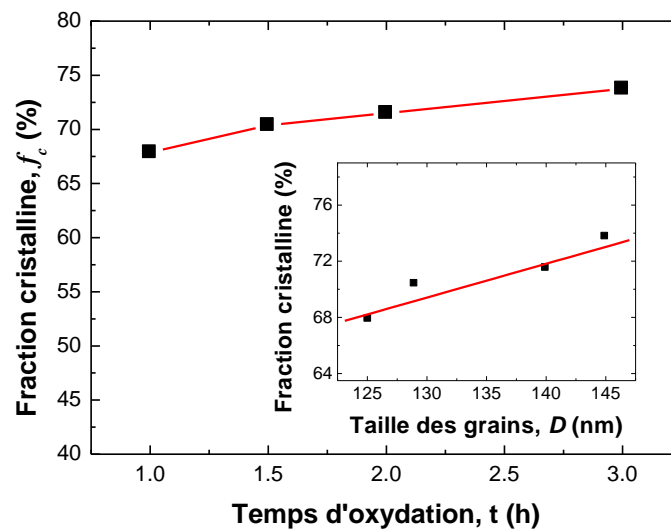
(**Inséré.** Variation de  $\ln D$  en fonction de  $\ln t$ ).

Les spectres d'absorption infrarouge à transformée de Fourier des couches minces  $\text{SnO}_2$  sont présentés dans la figure III.15. Ces spectres ont été enregistrés dans le domaine de l'infrarouge moyen entre les nombres d'onde  $1000$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Pas de changements significatifs ont été observés sur ces spectres. Le pic situé à  $615 \text{ cm}^{-1}$  est attribué la vibration d'élongation de la liaison  $\text{Sn} - \text{O}$  [21].

La figure III.16 présente la variation de la fraction cristalline (Eq. II.10) en fonction du temps d'oxydation. Comme on peut le remarquer, la fraction cristalline  $f_c$  augmente en fonction du temps d'oxydation de 67 à 74%. A partir de la corrélation entre la fraction cristalline et la taille des grains (Inséré de la figure III.16), on peut déduire que la fraction des joints de grains diminue des 33 à 26%.



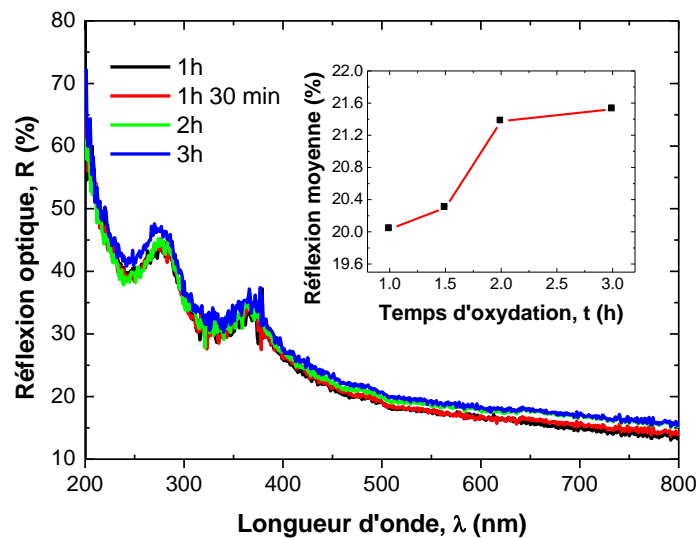
**Figure III.15.** Spectres d'absorption infrarouge des couches minces SnO<sub>2</sub> préparées par oxydation isothermique.



**Figure III.16.** Variation de la fraction cristalline  $f_c$  en fonction du temps d'oxydation  
(**Inséré.** Corrélation entre la fraction cristalline et la taille des grains).

### III.2.2. Propriétés optiques

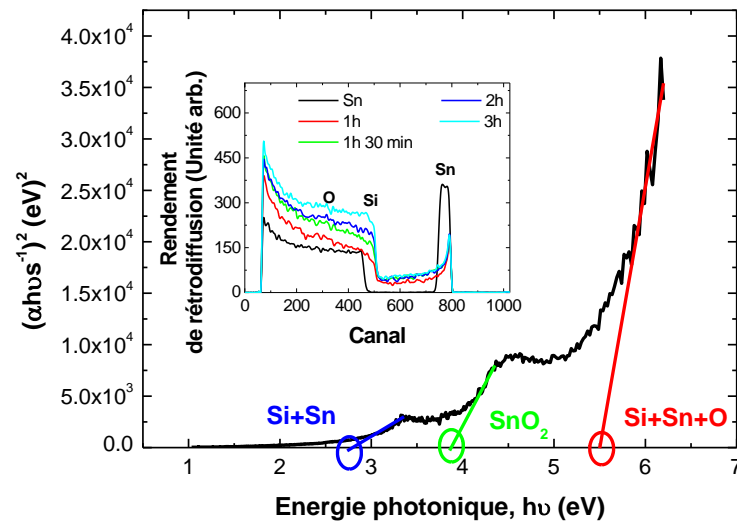
La figure III.17 présente les spectres de réflexion optique, dans le domaine spectral UV-visible, de nos couches minces SnO<sub>2</sub>. Toutes les couches présentent pratiquement la même réflexion moyenne dans le domaine du visible (entre 20 et 22%) comme on peut le voir dans l'inséré de la figure III.17.



**Figure III.17.** Spectres de réflexion optique des couches minces SnO<sub>2</sub> obtenues par oxydation isothermique (**Inséré**. Variation de la réflexion moyenne dans le visible en fonction du temps d'oxydation).

Afin de déterminer l'énergie de la bande interdite, nous avons tracé la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons  $h\nu$  (Figure III.18). Dans cette figure, trois régions linéaires peuvent être observées indiquant la présence de trois couches. La première couche d'un gap inférieur à 3 eV est supposée résulter de la diffusion de l'étain dans le substrat silicium. La deuxième couche, d'un gap entre 3.5 et 4 eV correspond à nos couches

$\text{SnO}_2$ . La troisième couche de gap entre 5 et 6 eV est supposée être formée à partir de la diffusion des atomes d'étain et d'oxygène dans le substrat silicium.

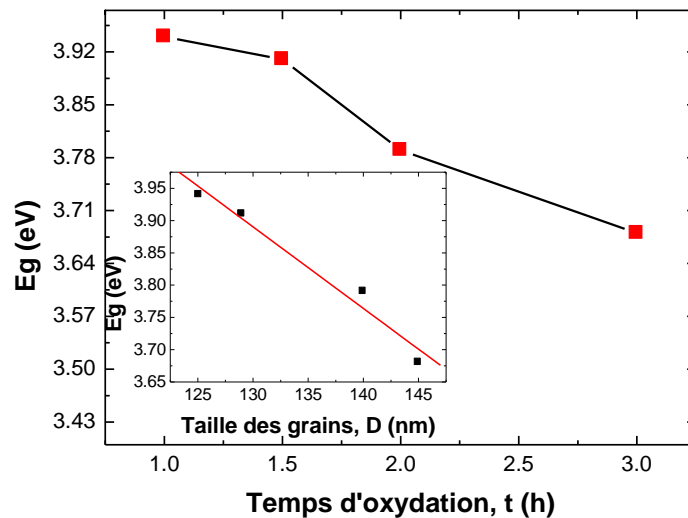


**Figure III.18.** Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons  $h\nu$  (Inséré. Spectres RBS des couches minces  $\text{SnO}_2/\text{Si}$ ).

Nos suppositions ont été basées sur les spectres RBS (Inséré de la figure III.18) où on peut observer l'élargissement du pic correspondant à l'étain et la diffusion des atomes d'étain dans la matrice du substrat silicium. En ce qui concerne l'oxygène, il est difficile de séparer l'oxygène des nos couches de celui du substrat à cause du phénomène de multidiffusion des particules alpha par le sous-réseau de ce dernier.

L'énergie de la bande interdite des couches minces  $\text{SnO}_2$  diminue, en fonction du temps d'oxydation, de 3.94 à 3.68 eV comme on peut le voir sur la figure III.19. Cette dernière valeur, qui est celle de l'échantillon oxydé pendant 3h est proche de celle du  $\text{SnO}_2$  massif. Nos valeurs du gap optique sont en bon accord avec ceux de la première série et aussi

avec ceux dans [8, 9]. La corrélation entre la diminution de l'énergie de la bande interdite et l'augmentation de la taille des grains (Inséré de la figure III.18) confirme que l'énergie de la bande interdite dans un semiconducteur est fonction de la taille des grains obtenue avant par [10, 22].

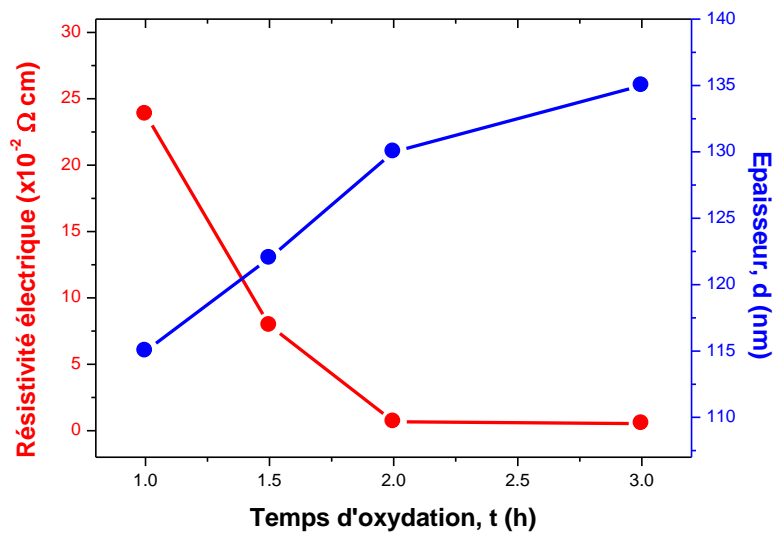


**Figure III.19.** Variation de l'énergie de la bande interdite en fonction du temps d'oxydation (Inséré. Corrélation entre l'énergie de la bande interdite et la taille des grains).

### III.2.3. Propriétés électriques

La figure III.20 montre la variation de la résistivité électrique et de l'épaisseur des couches en fonction du temps d'oxydation. La résistivité électrique diminue de  $0.23$  à  $5.3 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$  en fonction du temps d'oxydation. Ces valeurs sont proches de celle de [16, 17]. La diminution de la résistivité électrique et l'augmentation de l'épaisseur sont dues à l'augmentation de la taille des grains  $\text{SnO}_2$  au détriment de celle de l'étain. Effectivement, l'épaisseur de la couche de l'étain consommée pendant le processus d'oxydation (déterminée

en utilisant l'équation III.6) qui augmente, en fonction du temps d'oxydation, de 84 à 98% est en bon accord avec la diminution du rapport des intensités Sn/SnO<sub>2</sub> (Figure III.13). D'après Hur et al. [19], l'augmentation de la taille des grains induit l'augmentation de la densité des porteurs de charges. Ces porteurs libres peuvent être diffusés par les défauts ponctuels (lacunes, impuretés, ...) et les joints de grains dans les structures à granulés fines [23].



**Figure III.20.** Variation de la résistivité électrique et de l'épaisseur des couches en fonction du temps d'oxydation

## Références

- [1] H. Sefardjella, B. Boudjema, A. Kabir, G. Schmerber, *Curr. Appl. Phys.* 13, 1971 (2013)
- [2] Bong-Ki Min, Soon-Don Choi, *Sens. Actuators B* 98, 239 (2004)
- [3] J.K.L. Lai, C.H. Shek, G.M. Lin, *Scr. Mater.* 49, 441 (2003)
- [4] B.D. Gaulin, S. Spooner, Y. Morii, *Phys. Rev. Lett.* 59, 668 (1987)
- [5] F. A. Nichols, *Jour. Amer. Ceram. Soc.* 51, 468 (1968)
- [6] P. G. Shewmon, *Trans. AIME* 230, 1134 (1964)
- [7] R. J. Brook, *Jour. Amer. Ceram. Soc.* 52, 56 (1969)
- [8] A.F. Khan, M. Mehmood, A.M. Rana, M.T. Bhatti, A. Mahmood, *Chin. Phys. Lett.* 7, 077803 (2009)
- [9] P. M. Gorley, V. V. K. Khomyak, S. V. Bilichuk, I. G. Orletsky, P. P. Horley, V. O. Grechko, *Mater. Scie. Eng. B* 118, 160 (2005)
- [10] J.P. Rino, N. Studart, *Phys. Rev. B* 59, 6643 (1999)
- [11] M. Born, E. Wolf, *Principle of Optics* (Pergamon, New York, 1975)
- [12] J.P. Chatelon, C. Terrier, J.A. Roger, *Semicond. Sci. Technol.* 14, 642 (1999) 642
- [13] L. Banyai, P. Gartner, *Phys. Rev. B* 29, 728 (1984)
- [14] N. Cheung, Communication privée, U. C. Berkeley
- [15] SAM09 (Simulation for Analysis of Materials) , J.P.S ( 1999)

- [16] X. Hao, J. Ma, D. Zhang, Y. Yang, X. Xu, F. Chen, H. Ma, *Appl. Surf. Sci.* 189, 157 (2002)
- [17] L.S. Roman, R. Valaski, C.D. Canestraro, E.C.S. Magalhães, C. Persson, R. Ahuja, E.F. da Silva, I. Pepe and A. F. da Silva, *Appl. Surf. Sci.* 252, 5361 (2006)
- [18] T. Badapanda, V. Senthil, S. K. Rout, L. S. Cavalcante, A. Z. Simões, T. P. Sinha, S. Panigrahi, M. M. de Jesus, E. Longo, J. A. Varela, *Curr. Appl. Phys.* 11, 1282 (2011)
- [19] S. G. Hur, D. J. Kim, B. D. Kang, S. G. Yoon, *Jour. Vac. Sci. Technol. B* 22, 2698 (2004)
- [20] T. R. Malow, C. C. Koch, *Acta Mater.* 45, 2177 (1997)
- [21] P. Musumeci, R. Reitano, L. Calcagno, F. Roccaforte, A. Makhtari et M. G. Grimaldi, *Phil. Mag. B* 76, 323 (1997)
- [22] C. Ke, W. Zhu, Z. Zhang, E. S. Tok, B. Ling, J. Pan, *Scientific reports* 5, 17424 (2015)
- [23] K. Shimakawa and T. Itoh, *Japn. Jour. Appl. Phys.* 46, L577 (2007)

# Conclusion

## Conclusion

Dans le cadre de cette thèse, des couches minces SnO<sub>2</sub> ont été déposées sur des substrats silicium par un processus à deux étapes : dépôt de couches minces d'étain par évaporation sous vide et oxydation de ces couches dans une atmosphère riche en oxygène. Selon la nature d'oxydation, deux séries d'échantillons ont été préparées: la première série par oxydation isochronique et la deuxième série par oxydation isothermique. Dans le but d'étudier l'effet du temps et de la température d'oxydation sur les propriétés structurales, optique et électriques des couches minces SnO<sub>2</sub> ainsi déposées, les techniques de caractérisation suivantes ont été utilisées: la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie UV-visible en réflexion, la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS), la spectroscopie infrarouge à transformée des Fourier (FTIR), la profilométrie de surface et la technique des quatre pointes.

En ce qui concerne la série obtenue par oxydation isochronique, la DRX a révélé que les couches minces d'étain oxydées pendant 2h à des températures entre 500 et 1000°C ont une structure polycristalline avec une orientation suivant les plans (101). Comme d'autres chercheurs, l'oxydation à 500°C n'était pas complète à cause de la présence d'autres phases métastables avec celle du SnO<sub>2</sub>. L'ajustement de la variation croissante de la taille des grains, en fonction de la température d'oxydation, par une loi parabolique a montré que la croissance des grains dans nos couches minces SnO<sub>2</sub> est contrôlée par le mécanisme de la diffusion des pores vers la surface. La présence des pores dans nos couches a été confirmée par les images MEB. D'après la spectroscopie UV-visible, la porosité de nos couches diminue de 17 à 10% en fonction de la température d'oxydation. L'énergie de la bande interdite tend vers la valeur du matériau massif. Les mesures de l'épaisseur ont permis de remonter à l'épaisseur d'étain transformée en SnO<sub>2</sub> lors du processus d'oxydation. D'après cette variation, une partie de

l'étain a disparue soit par évaporation ou par diffusion dans le substrat silicium. D'après l'RBS, nos couches minces SnO<sub>2</sub> sont presque stœchiométriques. La diminution de la résistivité électrique en fonction de la température d'oxydation a été reliée à l'augmentation de la taille des grains. Cette dernière est proportionnelle à la densité des porteurs de charges.

En ce qui concerne la série obtenue par oxydation isothermique, la DRX a révélé que les couches minces d'étain oxydées à 500°C pendant des périodes entre 1 et 3h ont une structure monocristalline avec une orientation préférentielle suivant les plans (101). Aucun pic correspondant à une phase métastable n'a été observé mis à part le pic de l'étain qui n'a pas été oxydé. La présence de ce pic ne va pas influencer les propriétés physiques de nos couches du fait que son intensité était négligeable devant celle du SnO<sub>2</sub>. Le mécanisme de croissance des grains n'a pas été déterminé mais il est comparable à celui du fer. La fraction cristalline, déterminée à partir des spectres FTIR augmente, en fonction du temps d'oxydation, de 67 à 74%. La réflexion moyenne de nos couches dans le domaine du visible est quasiment constante (20%). La méthode de détermination du gap optique a révélé la présence de deux autres couches en plus de celle du SnO<sub>2</sub>. La cause de formation des ces deux couches a été attribuée à la diffusion des atomes d'étain et d'oxygène dans la matrice du substrat silicium. Cette supposition a été confirmée par l'analyse RBS. La variation de la résistivité électrique et celle de l'épaisseur a été étudiée en fonction du temps d'oxydation.

**Publications parues**

# *Oxidation Temperature Dependence of the Structural, Optical and Electrical Properties of SnO<sub>2</sub> Thin Films*

**D. Boulainine, A. Kabir, I. Bouanane,  
B. Boudjema & G. Schmerber**

**Journal of Electronic Materials**

ISSN 0361-5235

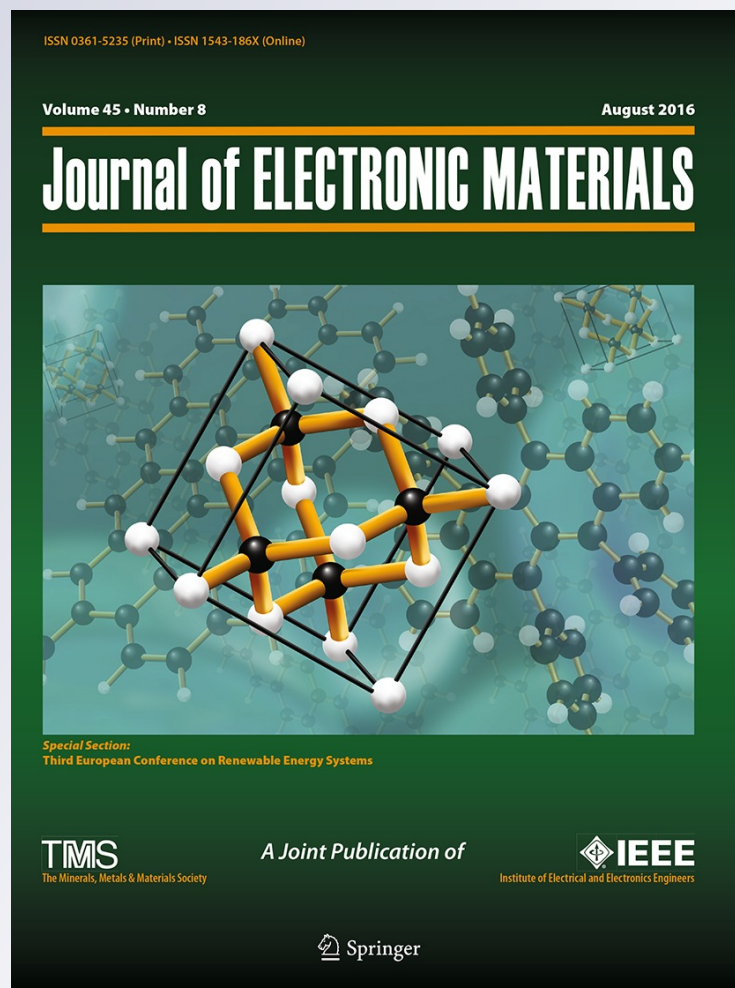
Volume 45

Number 8

Journal of Elec Materi (2016)

45:4357-4363

DOI 10.1007/s11664-016-4611-5



**Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by The Minerals, Metals & Materials Society. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at [link.springer.com](http://link.springer.com)".**



# Oxidation Temperature Dependence of the Structural, Optical and Electrical Properties of SnO<sub>2</sub> Thin Films

D. BOULAININE,<sup>1</sup> A. KABIR,<sup>1,3,4</sup> I. BOUANANE,<sup>1</sup> B. BOUDJEMA,<sup>1</sup>  
 and G. SCHMERBER<sup>2</sup>

1.—Laboratoire de Recherche sur la Physico-Chimie des Surfaces et Interfaces (LRPCSI), Faculté des Sciences, Université 20 août 1955-Skikda, B.P. 26, Route d'El-Hadaiek, 21000 Skikda, Algeria.  
 2.—IPCMS, UMR 7504 CNRS-UdS, 23 rue du Loess, B.P. 43, 67034 Strasbourg Cedex 2, France.  
 3.—e-mail: a.nour\_kabir@yahoo.fr. 4.—e-mail: a.kabir@univ-skikda.dz

In this work, SnO<sub>2</sub> thin films were prepared by thermal oxidation of Sn in an oxygen-rich atmosphere. The Sn thin films were deposited onto Si (100) substrates by vacuum evaporation, and the properties of the oxide films were investigated as a function of the oxidation temperature. The x-ray diffraction patterns showed that the obtained films have a polycrystalline structure with a preferential orientation along the (101) plane. The film oxidized at 500°C was not completely oxidized. The grain growth of the films was controlled by the pore mobility process. The UV–Vis reflectance spectra revealed an increase in both the refractive index and density of the films, reflecting the densification of the investigated films. The band gap energy decreased from 3.78 eV to 3.62 eV, caused by an increase in charge carrier density due to increased grain size. The increase in film thickness can be explained by the upward diffusion of tin atoms into the oxide film surface and the downward diffusion of oxygen atoms into the metal. The increase in the O/Sn ratio, determined from Rutherford backscattering spectroscopy, indicated enhanced material stoichiometry. Electrical resistivity decreased from  $9.7 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$  to  $1.7 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ , which was attributed to the increased grain size.

**Key words:** Thin films, SnO<sub>2</sub>, oxidation temperature, XRD, RBS

## INTRODUCTION

SnO<sub>2</sub> is a well-known *n*-type semiconductor, with a band gap of 3.6 eV at room temperature. This material, famous for its gas-sensing properties,<sup>1–3</sup> has attracted considerable interest among researchers for its use in photovoltaic applications,<sup>4–6</sup> given its transparency in the visible domain and good electrical conductivity. Numerous studies have employed various techniques for the fabrication of SnO<sub>2</sub> thin films, including spray pyrolysis,<sup>7</sup> sol–gel,<sup>8</sup> DC and RF magnetron sputtering,<sup>9</sup> chemical vapor deposition (CVD)<sup>10</sup> and laser methods.<sup>11</sup> Another process for obtaining SnO<sub>2</sub> films that has been successfully applied in the preparation of several metal oxide films<sup>12,13</sup> is the thermal oxidation of

evaporated metal layers, which takes advantage of the simplicity of the process. All metals tend to form oxides, since no pure metal, with the exception of gold, is stable at low temperatures. The oxidation rate increases rapidly as temperatures rise. In general, the oxidation reaction begins at the metal/oxygen gas surface, which involves the formation of an intermediate film between the metal and the oxygen gas. Different parameters such as oxidation temperature, oxidation time and the state of the pre-oxidized films have a considerable influence on the structural, optical and electrical properties of the oxide films. According to Diéguez et al.,<sup>14</sup> oxidation at 600°C for 2 h led to completely oxidized SnO<sub>2</sub>. Complete oxidation of 50-nm-thick Sn films was obtained after oxidation at 500°C for 2 h, as reported by Sefardjella et al.<sup>15</sup> For oxidation times less than 2 h, the authors found the existence of other phases (SnO and Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), as was also observed

(Received January 16, 2016; accepted April 28, 2016;  
 published online May 20, 2016)

by Min et al.<sup>16</sup> A study by Ornaghi et al.<sup>17</sup> reported the appearance of these phases at 400°C.

In this work, a single phase of tetragonal SnO<sub>2</sub> was obtained by thermal oxidation of vacuum-evaporated Sn thin films onto (100)-oriented Si substrates. Sn oxidation was conducted over a 2-h period at temperatures ranging from 500°C to 1000°C. The oxide films were characterized using x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) and optical reflectance UV–Vis spectroscopy, in addition to the measurement of thickness and electrical resistivity.

## EXPERIMENTAL PROCEDURE

High-purity tin metal (99.9%) was used to deposit Sn thin films onto Si (100) substrates. The films were deposited by thermal evaporation under a pressure of 10<sup>-5</sup> Torr, which was achieved using a rotary pump and a diffusion pump in succession. The films were evaporated from a tungsten crucible and deposited onto unheated silicon substrates set at a distance of 10 cm from the crucible. Their thickness was controlled at 150 nm during the deposition process. The deposited Sn films were then thermally oxidized for 2 h at temperatures ranging from 500°C to 1000°C, using a tube furnace with an oxygen flow of 8.6 L/h. Sn films were inserted into the tube furnace when the temperature reached the required value, and were quickly removed at the end of the 2-h oxidation period.

The structural, morphological, optical and electrical properties of the oxidized films were characterized by XRD, SEM, RBS, UV–Vis spectroscopy and the four-point probe technique. XRD analysis was performed with a Bruker D8 Advance instrument equipped with an energy-dispersive Sol-X detector and a CuK<sub>α1</sub> radiation source ( $\lambda = 0.154056$  nm) in symmetric  $\theta$ – $2\theta$  geometry ranging from 15° to 60°. The surface morphology of the oxide films was examined using SEM operated at 30 kV. The samples for SEM were coated with a very thin layer of carbon to reduce any charging effects. The oxide film composition was determined by RBS analysis, using a 2-MeV <sup>4</sup>He<sup>+</sup> beam generated by the 4-MV Van de Graaff accelerator, with a beam current of 20 nA on a spot diameter of about 2 mm. Particles were detected by a 14 keV-resolution implanted junction set at a backscattering angle of 160°. The refractive index and the band gap energy of the film were determined by optical reflectance measurements using a PerkinElmer UV/Vis/NIR Lambda 950 spectrophotometer. Spectra were recorded at room temperature in a wavelength range of 300–800 nm. The thickness and electrical resistivity of the oxidized films were measured using a DEKTAK 150 profilometer and a Jandel four-point probe, respectively.

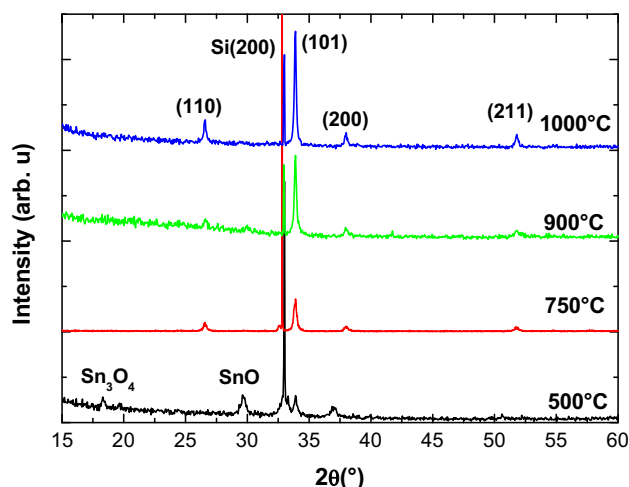


Fig. 1. XRD of the thermally evaporated Sn films on Si (100) substrates oxidized at different temperatures.

## RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the x-ray diffraction patterns of the tin films annealed under oxygen flow at temperatures ranging from 500°C to 1000°C. In addition to the Si substrate peak, all patterns show a polycrystalline structure of the tetragonal SnO<sub>2</sub> phase (cassiterite), according to the standard data file (JCPDS 41-1445), with a preferential orientation along the (101) plane. For the pattern corresponding to the film annealed at 500°C, other peaks linked to SnO and Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> phases were observed. These phases have been reported by other researchers<sup>15,16</sup> as well, and their presence indicates that oxidation of the film is incomplete. Therefore, in this work, only the properties of the completely oxidized samples (oxidation temperature above 500°C) were investigated as a function of the oxidation temperature.

The variation in grain size  $D$  of the (101)-oriented grains as a function of oxidation temperature is shown in Fig. 2. We note that grain size was calculated using Scherrer's formula<sup>18</sup> by neglecting peak broadening caused by residual stress in the films:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

where  $\beta$  is the broadening of the diffraction peak located at  $2\theta$  and measured at half of its maximum intensity in radians, and  $\lambda$  is the incident wavelength of the x-rays. We can see in Fig. 2 that grain size  $D$  increases with the oxidation temperature, which reflects the structural improvement of the films leading to the formation of a high-quality SnO<sub>2</sub>. Grain growth data are generally described by the following parabolic equation<sup>19</sup>:

$$D^m - D_0^m = ke\left(-\frac{Q}{RT}\right)t, \quad (2)$$

where  $D$  is the grain size at time  $t$ ,  $D_0$  is the initial grain size,  $k$  is a constant,  $R$  is the universal gas

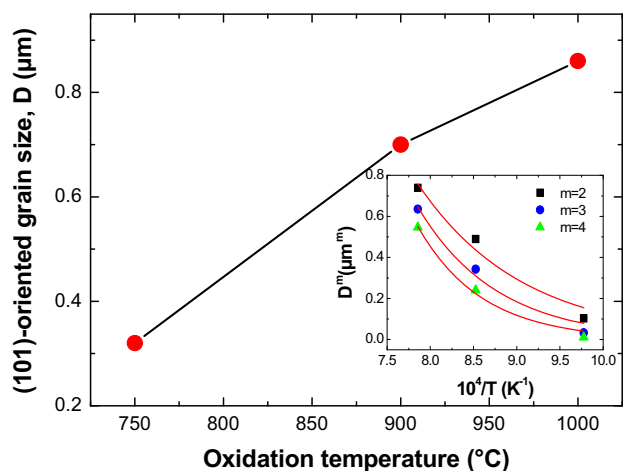


Fig. 2. Evolution of the grain size  $D$  of the (101)-oriented grains as a function of oxidation temperature (inset: evolution of  $D^m$  as a function of  $1/T$  for  $m = 2, 3$  and  $4$ ).

constant,  $T$  is the absolute temperature,  $Q$  is the activation energy for the diffusion process, and  $m$  is the growth exponent, which can assume different values depending on the microstructure and the growth mechanism. Equation 2 is based on the assumption that the grain size distribution function is time invariant in the case of normal growth.<sup>20</sup> The  $m$  exponent is considered to have values from 2 to 4, according to the growth mechanism. For  $m = 2$ , the grain growth is controlled by grain boundary mobility, and for  $m = 3$  and  $m = 4$ , grain growth is controlled by pore mobility.<sup>21</sup>  $m = 3$  for the lattice diffusion and gas phase transport mechanism, while  $m = 4$  for the surface diffusion mechanism.<sup>22</sup> Because the oxidation is isochronal, and considering that  $D^m \gg D_0^m$ , Eq. 2 can be reduced to:

$$D^m = k_0 e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (3)$$

where  $k_0$  is a constant that is dependent on the oxidation time.

The correlation coefficients  $R^2$  of the adjustment of  $D^m$  as a function of  $1/T$  (inset of Fig. 2), using an equation in the form of  $y = ae^{-bx}$ , were 0.97066, 0.98187 and 0.99136 for  $m = 2$ ,  $m = 3$  and  $m = 4$ , respectively. Thus, the  $D^m$  variation is best adjusted with a value of  $m = 4$ , which indicates that the grain growth in the investigated SnO<sub>2</sub> films is controlled by the surface diffusion mechanism, with activation energy  $Q = 112$  kJ/mol. The influence of porosity on grain growth is very complicated. The presence of pores may be due to incomplete densification, and thus their volume changes during grain growth. The SnO<sub>2</sub> films were observed with SEM, and the micrographs are shown in Fig. 3. Although there is no indication of the presence of other phases, which is in good agreement with XRD spectra, the existence of pores is obvious. One can see that the pores lie on grain boundary intersections or are

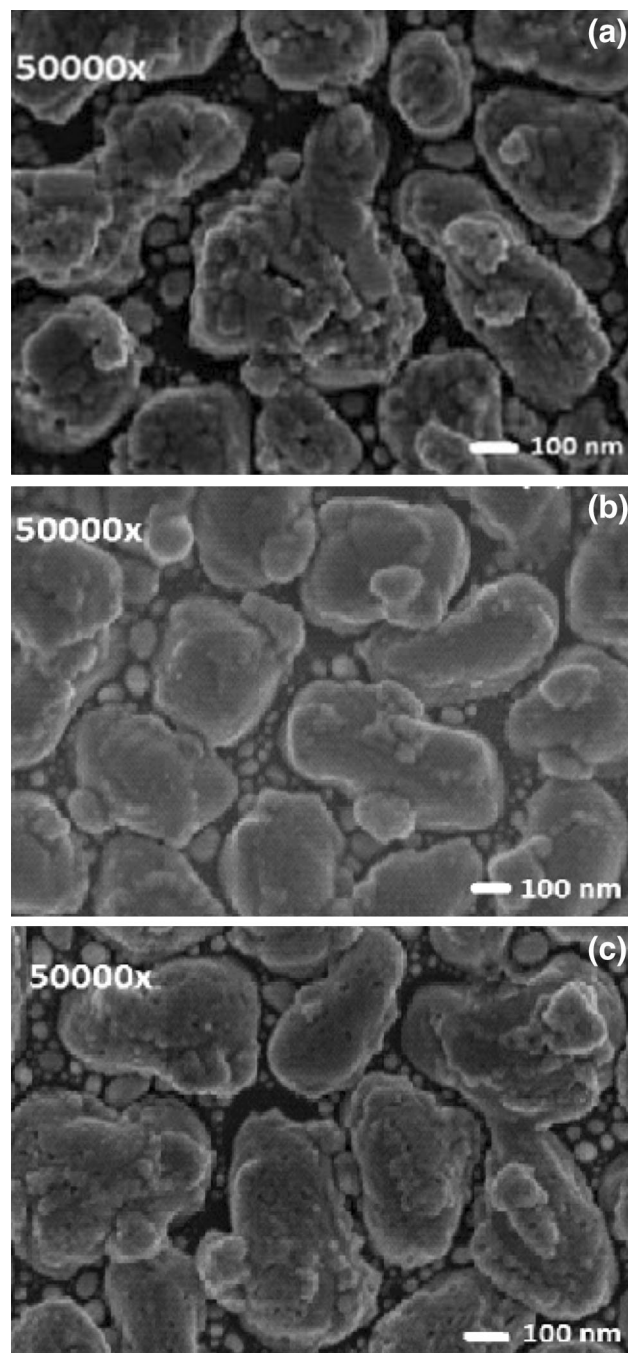


Fig. 3. SEM images of the thermally evaporated Sn films oxidized at 750°C (a), 900°C (b) and 1000°C (c).

distributed along the individual grain boundaries. The grains shown in the SEM images all appear to be approximately the same size. This is because the presence of pores at the grain boundaries impedes grain boundary motion, as suggested by Brook.<sup>23</sup>

Figure 4 presents the optical reflectance spectra in the visible light region (400–800 nm) for films oxidized at different temperatures. All the oxidized films exhibit reflectance between 25% and 40%. The

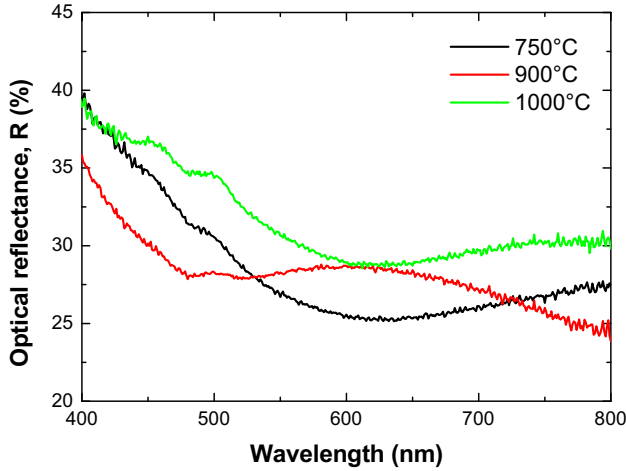


Fig. 4. Optical reflectance spectra of the thermally evaporated Sn films oxidized at different temperatures.

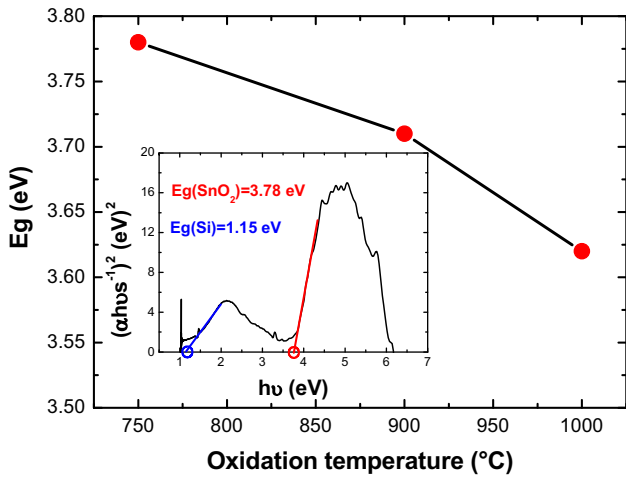


Fig. 5. Evolution of the band gap energy  $E_g$  as a function of oxidation temperature [inset: variation of  $(\alpha hv s^{-1})^2$  as a function of the photon energy  $h\nu$ ].

interference fringes observed in the visible spectrum region reflect the uniformity of the investigated films. The band gap energy of the oxide films decreases as a function of the oxidation temperature, from 3.78 eV, and tends toward the bulk  $\text{SnO}_2$  band gap energy (3.6 eV<sup>24</sup>), as seen in Fig. 5. The band gap energy  $E_g$  of a direct semiconductor is estimated using the Tauc relationship between the optical absorption coefficient  $\alpha$  and the photon energy  $h\nu$ , expressed by Ref. 25:

$$\alpha h\nu = K(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (4)$$

where  $K$  the absorption constant. The optical absorption coefficient was determined from the reflection data using the Kubelka–Munk equation, given by Ref. 26:

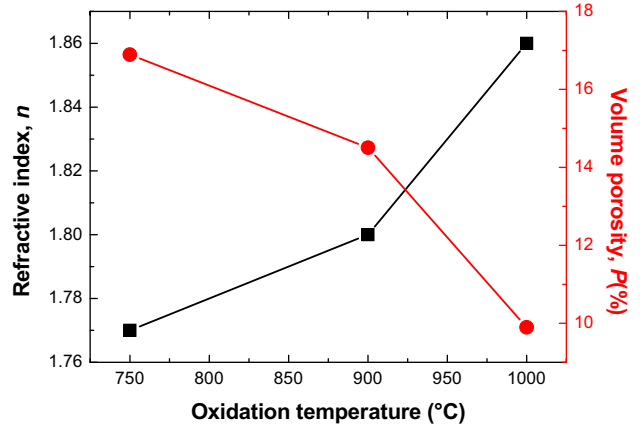


Fig. 6. Variation in both the refractive index  $n$  and the volume porosity  $p$  as a function of the oxidation temperature.

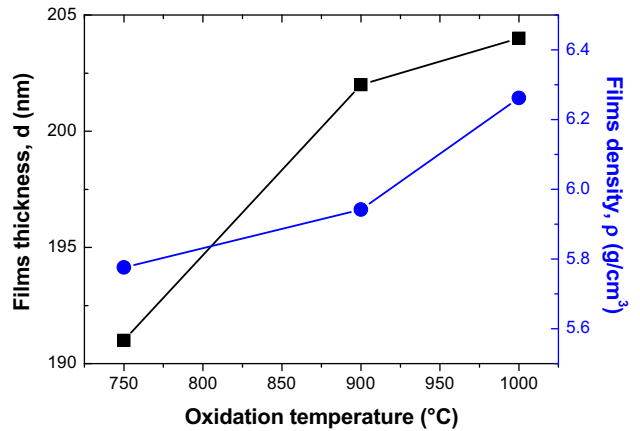


Fig. 7. Variation in both film thickness  $d$  and density  $\rho$  as a function of oxidation temperature.

$$\frac{\alpha}{s} = \frac{(1 - R)^2}{2R}, \quad (5)$$

where  $s$  is the scattering factor. The band gap energy of the films was determined by extrapolating the second linear region of the plot,  $(\alpha hv s^{-1})^2$  versus  $h\nu$ , to  $\alpha hv = 0$ , as shown in the inset of Fig. 5. From this plot, the silicon substrate band gap energy can also be determined through extrapolation of the first linear region to zero absorption. The band gap energy values of the films are in good agreement with those in Refs. 27 and 28. One can deduce that the band gap energy decreases as the grain size increases (Fig. 2). Previous studies have reported on the band gap of crystalline semiconductors as a function of the grain size.<sup>29</sup>

The variation in both the porosity and the refractive index  $n$  at 550 nm as a function of oxidation temperature is shown in Fig. 6. The porosity  $p$  of the films was determined from optical reflection spectra (Fig. 4) using the Lorentz–Lorentz relationship given by Ref. 30:

$$p(\%) = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{N^2 - 1} \times \frac{N^2 + 2}{n^2 + 2}\right) \times 100, \quad (6)$$

where  $N = 2^{31}$  is the refractive index of the bulk SnO<sub>2</sub>, and  $n$  is the refractive index of the films as a function of reflectance  $R$ , given by Ref. 32:

$$n = \left(\frac{1 + R^{1/2}}{1 - R^{1/2}}\right)^{1/2}. \quad (7)$$

We can see that the refractive index  $n$  increases with increasing oxidation temperature. The refractive index values are less than that of the bulk SnO<sub>2</sub> and are close to those obtained by Khan et al.<sup>27</sup> The increase in the refractive index is accompanied by a reduction in porosity from 17% to 10%, which reflects the densification of the films. Indeed, the density  $\rho$  of these films increased with increasing oxidation temperature, from 5.8 g/cm<sup>3</sup> to 6.3 g/cm<sup>3</sup>, as shown in Fig. 7.

The density  $\rho$  of the films, presented in Fig. 7 as a function of oxidation temperature, was indirectly determined by a commonly used equation relating the oxide density  $\rho$  to its refractive index  $n$ , which is another form of the Lorentz–Lorentz relationship, given by Ref. 33:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N_a \alpha}{3M} \rho, \quad (8)$$

where  $N_a$  is the Avogadro number,  $\alpha$  is the mean polarizability and  $M$  is the molecular mass.

Given that the investigated films have the same crystalline structure as the bulk SnO<sub>2</sub>, the mean polarizability  $\alpha$  and molecular mass  $M$  values are considered to be close. Therefore, the film density  $\rho$  can be determined as a function of the bulk SnO<sub>2</sub> density  $\rho_0$  using the following relationship:

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{N^2 + 2}{N^2 - 1}, \quad (9)$$

where  $\rho_0 = 6.95$  g/cm<sup>3</sup> and  $N = 2$  represent the density and the refractive index of the bulk SnO<sub>2</sub>, respectively. The relative density  $\frac{\rho}{\rho_0}$  of the films varies between 83% and 90%, which is consistent with the presence of pores within these films.

The increased thickness of the oxide films is also shown in Fig. 7 as a function of increasing oxidation temperature. Prior to thickness measurements, the silicon oxide film that formed on the uncovered part of the silicon substrate during oxidation was removed using hydrofluoric acid (HF). During oxidation, the downward diffusion of oxygen atoms into the tin metal film and the upward diffusion of tin atoms into the formed oxide film is assumed to occur at a constant rate.<sup>15</sup> The increase in the tin oxide thickness as a function of oxidation temperature informs us about the increase in the diffusion

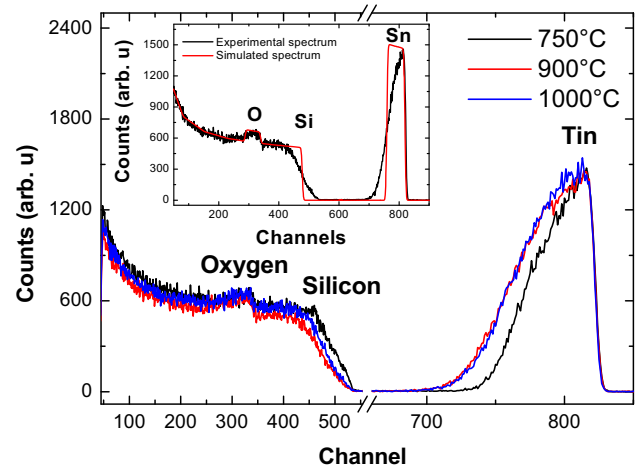


Fig. 8. RBS spectra of the thermally evaporated Sn films oxidized at different temperatures (inset: example simulation of an experimental RBS spectrum).

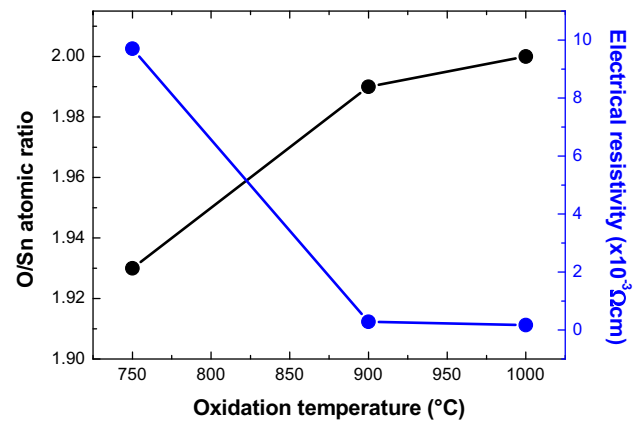


Fig. 9. Variation in both the O/Sn atomic ratio and the electrical resistivity of the films as a function of oxidation temperature.

coefficient of both the tin and oxygen atoms. The tin metal thickness consumed during oxidation  $d_{Sn}$  is given as a function of the thickness of the formed tin oxide  $d_{SnO_2}$ , by Ref. 34:

$$d_{Sn} = d_{SnO_2} \frac{M_{SnO_2}}{M_{Sn}}, \quad (10)$$

where  $M_{Sn}$  and  $M_{SnO_2}$ , are the atomic density of tin ( $3.7 \times 10^{22}$ /cm<sup>3</sup>) and the molecular density of tin oxide ( $2.7 \times 10^{22}$ /cm<sup>3</sup>), respectively. According to this equation, the thickness of the tin metal film consumed during the oxidation process represents 93% to 99.3% of the as-deposited tin film thickness. This ratio increases as a function of increasing oxidation temperature. We can deduce that the remaining Sn film thickness disappears, since no corresponding peak is observed in the XRD patterns (Fig. 1). The disappearance of this thickness may result either from evaporation or from diffusion

through the silicon substrate during oxidation. Diffusion through the silicon substrate may induce the formation of an amorphous phase containing tin, oxygen and silicon.

Figure 8 presents the RBS spectra recorded for SnO<sub>2</sub> films on silicon substrates prepared by oxidation of Sn for 2 h under a constant gas flow at temperatures ranging from 750°C to 1000°C. The RBS technique is based on the measured energy of the backscattered alpha particles (<sup>4</sup>He<sup>2+</sup>). The peaks related to tin, silicon and oxygen for all samples are indicated in Fig. 8. The RBS spectra of the films were treated using the SAM09 code<sup>35</sup> developed at ICube (Ex. InESS in Strasbourg, France), which simulates the diffusion of alpha particles on multi-layer targets. An example of the simulation of one of our experimental RBS spectra is shown in the inset of Fig. 8. In this simulation, we considered the target to be composed of only two layers, tin oxide and silicon. The experimental values of the film thickness and density are also introduced into the simulation code. Figure 9 shows the evolution of the O/Sn ratio as a function of oxidation temperature. The O/Sn ratio increases with increasing oxidation temperature, from 1.93 and tends toward 2, indicating that the oxygen-rich growth conditions of the films favor the formation of crystalline SnO<sub>2</sub>. This result, which is confirmed by the pure phase observed by XRD, was expected, since previous research has reported obtaining stoichiometric tin oxide from oxidation of metallic tin at 600°C for 2 h.<sup>14</sup>

The electrical resistivity of the investigated films is also shown in Fig. 9. Electrical resistivity decreases as a function of the oxidation temperature, from  $9.7 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$  to  $1.7 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ . Oxidation temperature plays a major role in controlling the electrical properties of the films, since these properties are strongly influenced by grain size, structural defects and film purity. The resistivity values are in good agreement with those of Refs. 36 and 37. One can deduce that the decrease in electrical resistivity (Fig. 9) is correlated with the increased grain size, the decreased band gap energy and the enhanced stoichiometry of the films. In fact, bridges between grains are formed during the grain growth process, allowing the inter-grain motion of charge carriers.<sup>37</sup> Indeed, according to Badapanda et al.,<sup>38</sup> the reduction in grain boundary resistance at high temperatures reduces the barrier to charge carrier mobility. A study by Hur et al.<sup>39</sup> reported that charge carrier density was proportional to grain size. Hence, the increase in carrier density induced by the larger grain size is accompanied by a decrease in band gap energy. In addition, increased grain size means an increase in the fraction of ordered crystalline structure in which tin and oxygen atoms occupy their regular sites, leading to a stoichiometric material.

## CONCLUSION

In summary, tin oxide was prepared by thermal oxidation of Sn thin films in an oxygen-rich atmosphere. The metallic Sn films were deposited on Si (100) substrates by vacuum evaporation, and the properties of the oxidized films as a function of oxidation temperature were investigated. According to the XRD patterns, the obtained films were SnO<sub>2</sub>, with a polycrystalline structure and a preferential orientation along the (101) plane. The film oxidized at 500°C was not suitable for this work, since other phases (SnO and Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) were present, indicating that it was not completely oxidized. The increase in grain size as a function of oxidation temperature was found to be controlled by pore mobility. The UV–Vis reflectance spectra revealed an increase in both the refractive index and density of the films, indicating a densification of the investigated films. The band gap energy decreased as oxidation temperature increased, due to an increase in charge carrier density as a result of increased grain size. The increase in film thickness correlated with the increase in oxidation temperature, and was explained by the upward diffusion of tin atoms into the oxide film surface and the downward diffusion of oxygen atoms into the metallic film. The Sn thickness consumed during oxidation was determined to represent 93–99% of the as-deposited Sn film thickness. The increase in the O/Sn ratio, determined from RBS spectra, indicated an enhancement of the material stoichiometry caused by the increase in grain size in which Sn and O atoms occupy their regular sites. The electrical resistivity decreased with increasing oxidation temperature. This increase was attributed to the increased grain size and, hence, the increased density of charge carriers that move from grain to grain by bridges formed between grains during the grain growth process.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to G. Ferblantier and D. Muller from ICube and to C. Leuvrey from IPCMS in Strasbourg (France) for the RBS measurements and the SEM images, respectively.

## REFERENCES

1. S. Mosadegh Sedghi, Y. Mortazavi, and A. Khodadadi, *Sens. Actuator B* 145, 7 (2010).
2. A. Forleo, L. Francioso, S. Capone, F. Casino, P. Siciliano, O.K. Tan, and H. Hui, *Sens. Actuator B* 154, 283 (2011).
3. G. Korotcenkov and B.K. Cho, *Sens. Actuator B* 161, 28 (2012).
4. R. Tala-Ighil, M. Boumaour, M.S. Belkaïd, A. Maallemi, K. Melhani, and A. Iratni, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 90, 1797 (2006).
5. M.K.I. Senevirathna, P.K.D.D.P. Pitigala, E.V.A. Premalal, K. Tennakone, G.R.A. Kumara, and A. Konno, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 91, 544 (2007).
6. S.J. Ikhmayies and R.N. Ahmad-Bitar, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 94, 878 (2010).
7. B. Correa-Lozano, C. Comminellis, and A. Battisti, *J. Electrochem. Soc.* 143, 203 (1996).

8. R. Rella, A. Serra, P. Siciliano, L. Vasanelli, and A. Licciulli, *Thin Solid Films* 304, 339 (1997).
9. P. Serini, V. Briois, M.C. Horrillo, A. Traverse, and L. Manes, *Thin Solid Films* 304, 113 (1997).
10. S.W. Lee, P.P. Tsai, and H. Chen, *Sens. Actuators B* 41, 55 (1997).
11. J. Lancok, M. Jelinek, F. Vyslouzil, M. Vrnata, V. Myslik, and A. Santoni, *Fine Mech. Opt.* 45, 336 (2000).
12. D. Manno, G. Micocci, A. Serra, M. Di Giulio, and A. Tepore, *J. Appl. Phys.* 88, 6571 (2000).
13. M. Girtan, G.I. Rusu, G.G. Rusu, and S. Gurlui, *Appl. Surf. Sci.* 162–163, 492 (2000).
14. A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, J.R. Morante, L. Sangaletti, L.E. Depero, E. Comini, G. Faglia, and G. Sberveglieri, *Sens. Actuators B* 66, 40 (2000).
15. H. Sefardjella, B. Boudjema, A. Kabir, and G. Schmerber, *Curr. Appl. Phys.* 13, 1971 (2013).
16. Bong-Ki Min and Soon-Don Choi, *Sens. Actuators B* 98, 239 (2004).
17. M.O. Orlandi, A.J. Ramirez, E.R. Leite, and E. Longo, *Am. Chem. Soc.* 8, 1067 (2008).
18. B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 3rd ed. (Upper Saddle River: Prentice-Hall, 2000).
19. J.K.L. Lai, C.H. Shek, and G.M. Lin, *Scr. Mater.* 49, 441 (2003).
20. B.D. Gaulin, S. Spooner, and Y. Morii, *Phys. Rev. Lett.* 59, 668 (1987).
21. F.A. Nichols, *J. Am. Ceram. Soc.* 51, 468 (1968).
22. P.G. Shewmon, *Trans. AIME* 230, 1134 (1964).
23. R.J. Brook, *J. Am. Ceram. Soc.* 52, 56 (1969).
24. J. Robertson, *Phys. Rev. B* 30, 3520 (1984).
25. V.R. Shinde, T.P. Gujar, and C.D. Lokhande, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 91, 1055 (2007).
26. P. Kubelka and F. Munk, *Z. Tech. Phys.* 12, 593 (1931).
27. A.F. Khan, M. Mehmood, A.M. Rana, M.T. Bhatti, and A. Mahmood, *Chin. Phys. Lett.* 7, 077803 (2009).
28. P.M. Gorley, V.V.K. Khomyak, S.V. Bilichuk, I.G. Orletsky, P.P. Horley, and V.O. Grechko, *Mater. Sci. Eng. B* 118, 160 (2005).
29. J.P. Rino and N. Studart, *Phys. Rev. B* 59, 6643 (1999).
30. M. Born and E. Wolf, *Principle of Optics* (New York: Pergamon, 1975).
31. J.P. Chatelon, C. Terrier, and J.A. Roger, *Semicond. Sci. Technol.* 14, 642 (1999).
32. S.K. Bahl and K.L. Chopra, *J. Appl. Phys.* 40, 4940 (1969).
33. L. Banyai and P. Gartner, *Phys. Rev. B* 29, 728 (1984).
34. N. Cheung, Private communication, U. C. Berkeley.
35. J.P. Stoquert, Simulation for Analysis of Materials (SAM09, Strasbourg-France, 2009).
36. X. Hao, J. Ma, D. Zhang, Y. Yang, X. Xu, F. Chen, and H. Ma, *Appl. Surf. Sci.* 189, 157 (2002).
37. L.S. Roman, R. Valaski, C.D. Canestraro, E.C.S. Magalhães, C. Persson, R. Ahuja, E.F. da Silva, I. Pepe, and A.F. da Silva, *Appl. Surf. Sci.* 252, 5361 (2006).
38. T. Badapanda, V. Senthil, S.K. Rout, L.S. Cavalcante, A.Z. Simões, T.P. Sinha, S. Panigrahi, M.M. de Jesus, E. Longo, and J.A. Varela, *Curr. Appl. Phys.* 11, 1282 (2011).
39. S.G. Hur, D.J. Kim, B.D. Kang, and S.G. Yoon, *J. Vac. Sci. Technol. B* 22, 2698 (2004).

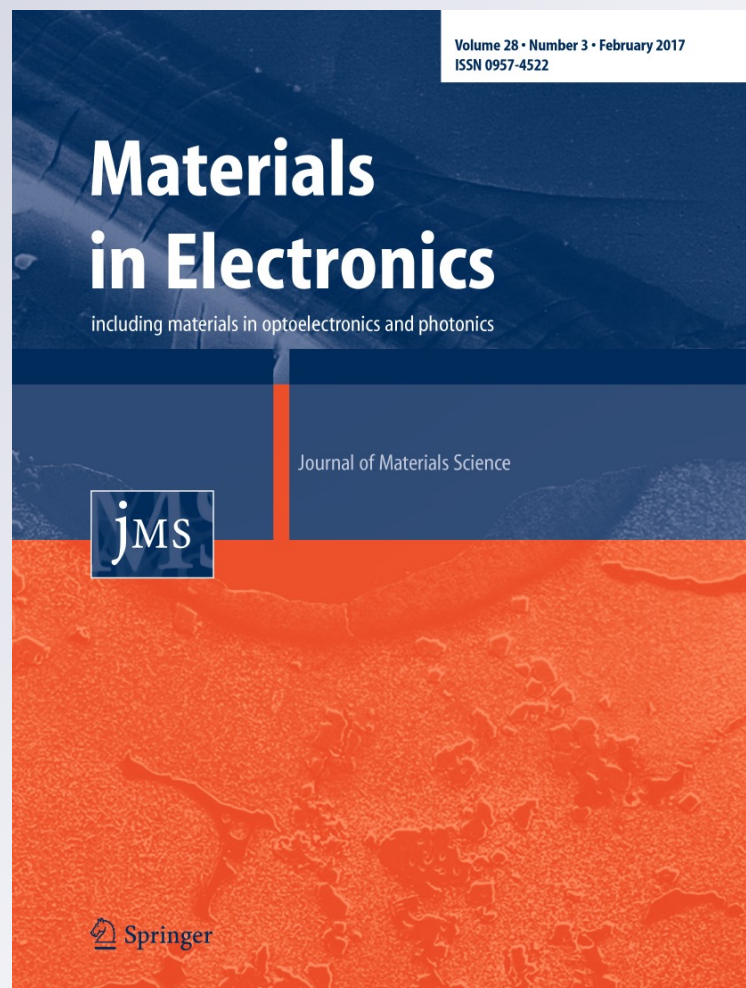
*Physical properties of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by isothermal oxidation of vacuum evaporated Sn*

**A. Kabir, D. Boulainine, I. Bouanane, G. Schmerber & B. Boudjema**

**Journal of Materials Science:  
Materials in Electronics**

ISSN 0957-4522  
Volume 28  
Number 3

J Mater Sci: Mater Electron (2017)  
28:2481-2486  
DOI 10.1007/s10854-016-5821-6



**Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science +Business Media New York. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at [link.springer.com](http://link.springer.com)".**

# Physical properties of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by isothermal oxidation of vacuum evaporated Sn

A. Kabir<sup>1</sup> · D. Boulainine<sup>1</sup> · I. Bouanane<sup>1</sup> · G. Schmerber<sup>2</sup> · B. Boudjema<sup>1</sup>

Received: 30 June 2016 / Accepted: 3 October 2016 / Published online: 12 October 2016  
 © Springer Science+Business Media New York 2016

**Abstract** In this work, SnO<sub>2</sub> thin films were prepared by thermal oxidation of Sn under oxygen atmosphere. The Sn thin films of 100 nm thickness were deposited onto Si (111) substrates by vacuum evaporation. The oxide films physical properties were investigated as a function of the annealing time. From X-ray diffraction patterns, the obtained films were SnO<sub>2</sub> with a preferential orientation along the (101) planes. The SnO<sub>2</sub> grain size increased as a function of the annealing time. The crystalline fraction, determined from Fourier transform infrared spectra, correlated with the grain size. From the UV–visible reflectance spectra analysis, the presence of tree layers was evidenced on the basis of Rutherford backscattering spectroscopy analysis. The SnO<sub>2</sub> films band gap energy decreased, from 3.94 to 3.68 eV caused by the increase of the charge carrier's density due to the grains size increase. The films thickness increases, as a function of the annealing time while the electrical resistivity decreased from 0.23 to  $5.3 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ .

## 1 Introduction

A great number of oxide materials is widely implemented for gas sensing, light emitting and photovoltaic applications such as: Al-doped ZnO [1–3], Ga-doped ZnO [4–7],

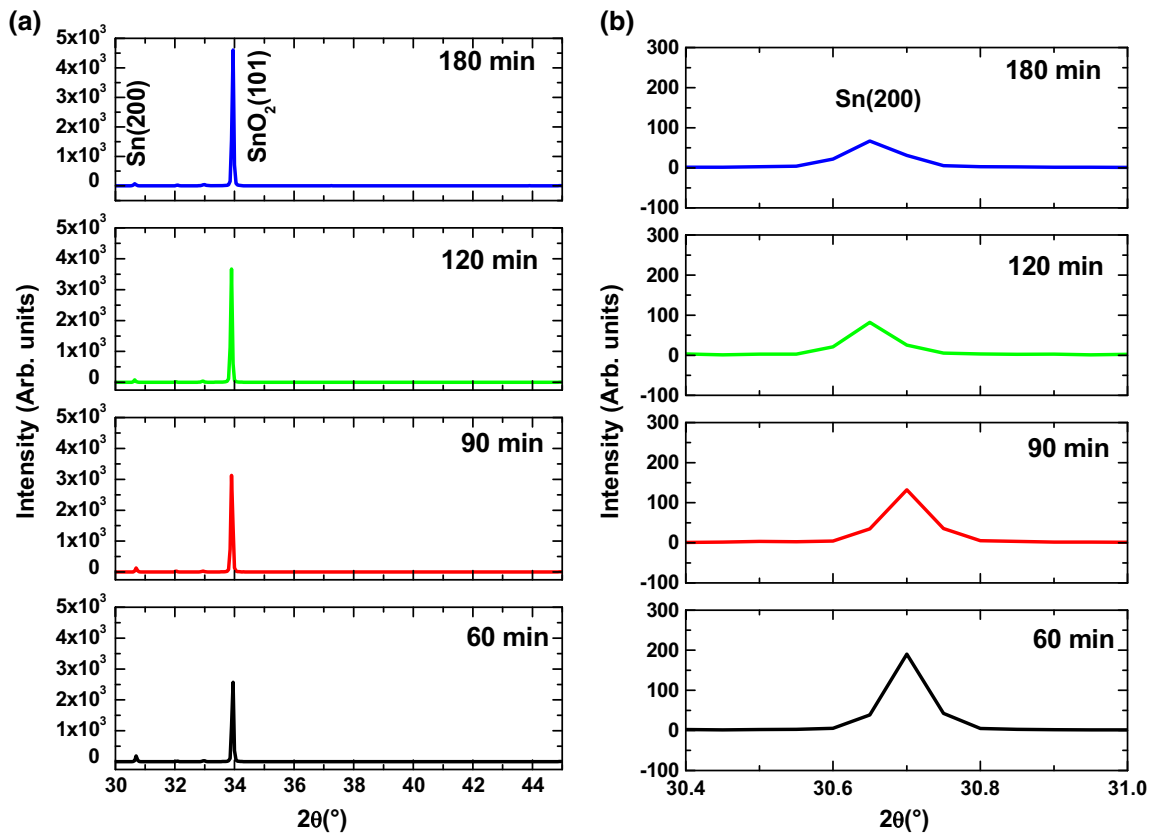
Ga-doped MgZnO [8], Cd-doped MgZnO [9], In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [10, 11], TiO<sub>2</sub> [12–14], etc. Among these oxide materials tin oxide (SnO<sub>2</sub>). This material, famous for its gas sensing properties [15–17], has attracted the interest of many researchers for photovoltaic applications [18–20] due to its transparency in the visible domain and to its good electrical conductivity. It is an n-type semiconductor with a direct band gap of 3.6 eV at room temperature. For its preparation as a thin film, many techniques were used such as DC and RF magnetron sputtering [21], laser methods [22], spray pyrolysis [23], sol gel [24], chemical vapor deposition (CVD) [25] and thermal oxidation of evaporated Sn film [26–29]. The physical properties of SnO<sub>2</sub> films deposited by this last method are influenced by several parameters such as the annealing temperature, the annealing time and the metallic Sn films state before oxidation. According to Diéguez et al. [26], the annealing at 600 °C for 2 h leads to completely oxidized SnO<sub>2</sub>. A complete oxidation of 50 nm thickness Sn films is also obtained after annealing at 500 °C for 2 h as reported by Sefardjella et al. [27]. For annealing times less than 2 h, they found the existence of other phases (SnO and Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) observed before by Min et al. [28]. According to Ornaghi et al. [29], these phases appear at 400 °C.

In this work, a single phase of tetragonal SnO<sub>2</sub> has been obtained by thermal oxidation of vacuum evaporated Sn thin films onto (111) oriented silicon substrates. The Sn oxidation was done under a constant oxygen gas flow, at a temperature of 500 °C for times extending from 60 to 180 min. The oxide films were characterized, for their physical properties, by X-ray diffraction (XRD), Rutherford backscattering spectroscopy (RBS), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and optical reflection UV–visible spectroscopy in addition to the measurements of the thickness and the electrical resistivity. The effect of the

✉ A. Kabir  
 a.kabir@univ-skikda.dz; a.nour\_kabir@yahoo.fr

<sup>1</sup> Laboratoire de Recherche sur la Physico-Chimie des Surfaces et Interfaces (LRPCSI), Faculté des Sciences, Université 20 août 1955-Skikda, B.P. 26, Route d'El-Hadaiek, 21000 Skikda, Algeria

<sup>2</sup> IPCMS, UMR 7504 CNRS-Uds, 23 rue du Loess, B.P. 43, 67034 Strasbourg Cedex 2, France



**Fig. 1** **a** XRD patterns of Sn films oxidized under oxygen at a temperature of 500 °C. **b** XRD peak of the no-oxidized Sn

annealing time on the physical properties of the oxide films was investigated.

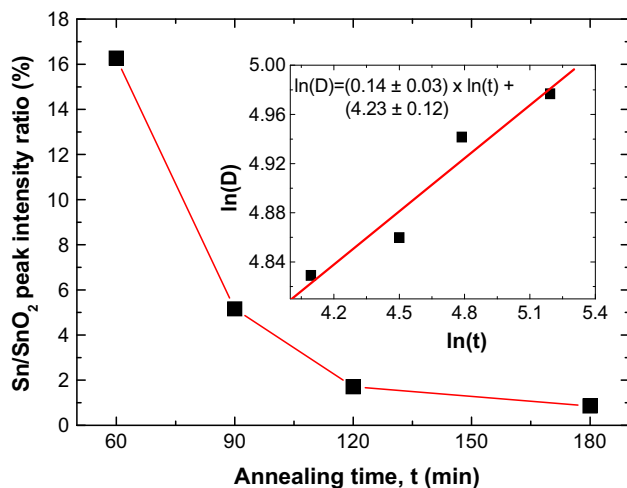
## 2 Experimental details

Sn thin films of 100 nm thickness were deposited onto Si (111) substrates. The films were deposited by thermal evaporation of high purity (99.9 %) Sn metal, under a pressure of 10<sup>-5</sup> Torr, using an Edwards Auto 306 evaporator. A part of each substrate was kept uncovered in order to perform thickness measurements. Sn thin films were then, thermally oxidized, at a temperature of 500 °C, from 60 to 180 min using a tube furnace under oxygen gas flow of 8.6 L/h. To characterize the oxidized films for their structural, optical and electrical properties, several techniques were used. The X-rays diffraction (XRD) was used to study the structural properties of the oxidized films. The used diffractometer was a Bruker D8 Advanced equipped with an energy dispersive Sol-X detector and a CuK<sub>α1</sub> radiation  $\lambda = 0.154056$  nm source in the symmetric  $\theta$ -2 $\theta$  geometry ranging between 30° and 45°. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra were recorded using a Bruker Equinox 55 spectrophotometer with 4 cm<sup>-1</sup> resolution. Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) was

used with 2 MeV energy <sup>4</sup>He<sup>+</sup> beam generated by the 4 MV Van de Graaff accelerator. The beam current was 20 nA on a spot diameter of about 2 mm. Particles were detected by a 14 keV resolution implanted junction set at a backscattering angle of 160°. Optical reflectance spectra were recorded by means of a Perkin Elmer UV-Visible-NIR Lambda 950 spectrophotometer at room temperature in the wavelength range 200–800 nm. The oxide films thickness was measured using a veeco Dektak 150 profilometer. Before the thickness measurements, the uncovered part of each sample was treated using hydrofluoric acid (HF) in order to remove the silicon oxide layer formed during the thermal annealing. The electrical resistivity was measured, at room temperature, using a Jandel four points probe connected to a Keitley 2400 sourcemeter.

## 3 Results and discussion

Figure 1a shows the XRD patterns for the annealed tin films at several times. The tetragonal SnO<sub>2</sub> phase (cassiterite) is obtained from the intense peak located around 33.9° corresponding to (101) orientation (JCPDS 41-1445). Similarly to [27, 28] who made oxidation of Sn in ambient air at the same temperature, the intermediate phases were



**Fig. 2** Variation of the Sn/SnO<sub>2</sub> peak intensity ratio as a function of the annealing time (Inset Linear fit of the variation of lnD as a function of ln*t*)

not observed. Only a weak peak corresponding to the non-oxidized metallic Sn is observed (Fig. 1b). This Sn peak is located around 30.7° and corresponds to the (200) orientation according to the data file JCPDS 04-0673. The presence of the Sn peak reveals that the Sn metal oxidation is not really completed which may be due to the Sn film thickness. The variation of the peaks intensity ratio (Sn/SnO<sub>2</sub>) as a function of the annealing time (Fig. 2) which indicates that the Sn peak did not completely disappear even after annealing for 180 min. The presence of Sn will not influence the physical properties of the SnO<sub>2</sub> films because its XRD peak intensity is neglected in front of that of the SnO<sub>2</sub> peak. As the annealing time increases (Fig. 1b), the Sn peak shifts from 30.70° to 30.65° which is close to the (200)-peak reference position (30.64°). This shift reflects a stress relaxation in the Sn lattice. This stress relaxation may be due to the improvement of the SnO<sub>2</sub> structure as the annealing time increases (Fig. 1a).

The grains size *D* increases, as a function of the annealing time *t*, from 125 to 145 nm. It was estimated using the Debye–Scherrer’s formula given by [30]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \tag{1}$$

where  $\lambda$  is the wavelength of the applied X-ray ( $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha 1} = 0.154056$  nm),  $\theta$  is the Bragg’s angle and  $\beta$  is the broadening of diffraction line measured at half its maximum intensity in radians. The ln*D* is presented as a function of ln*t* in the inset of Fig. 2. The grain growth data are usually described by the following parabolic equation [31]:

$$D^m - D_0^m = ke^{(-\frac{Q}{RT})}t \tag{2}$$

where *D* the grain size at a time *t*, *D*<sub>0</sub> the initial grain size, *k* a constant, *R* the universal gas constant, *T* the absolute temperature, *Q* the activation energy for the involved diffusion process and *m* the growth exponent which can take up different values depending on the microstructure and the growth mechanism. Equation 2 is based on the assumption that the grain size distribution function is time invariant in the case of normal growth [32]. The *m* exponent is considered to have values between 2 and 4 according to the growth mechanism. For *m* = 2, the grains growth is controlled by the grain boundaries mobility and for *m* = 3 and *m* = 4, the grains growth is controlled by the pores mobility [33]. *m* = 3 for the mechanism of lattice diffusion and gas phase transport while *m* = 4 for the surface diffusion mechanism [34]. Because the oxidation is isothermal and considering that  $D^m \gg D_0^m$ , Eq. 2 can be reduced to:

$$D = (k_0t)^{1/m} \tag{3}$$

where *k*<sub>0</sub> is a constant depending on the oxidation temperature.

Since the grain size *D* increases with the increasing annealing time, the application of the logarithm function to both sides of Eq. 3 gives us:

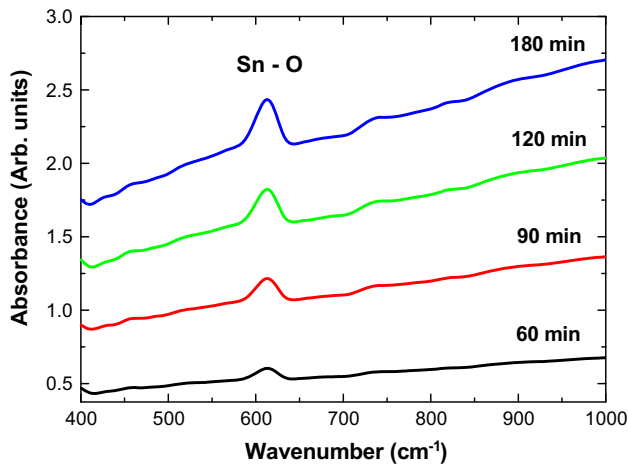
$$\ln D = \frac{1}{m} \ln t + \frac{1}{m} \ln k_0 \tag{4}$$

From the fit of ln*D* as a function of ln*t* (Inset of Fig. 2), an exponent value *m* ≈ 7 was obtained. The *m* exponent has a value greater than 4 and it is comparable to that obtained for iron [35].

Fourier transform infrared absorbance spectra of SnO<sub>2</sub> films, prepared by isothermal oxidation of metallic Sn, are shown in Fig. 3 as a function of the annealing time. These spectra were recorded in the middle infrared region between the wavenumbers 1000 and 400 cm<sup>-1</sup>. No significant change was observed on FTIR spectra as a function of the annealing time. The strong peak at 615 cm<sup>-1</sup> is assigned to the stretching vibration mode of Sn–O [36]. According to [37], from the FTIR spectrum of a given sample, it is possible to evaluate the part being in the crystallized phase (grains) and the part being in the amorphous phase (grain boundaries) by fitting the related peaks by a Lorentzian and a Gaussian respectively. The crystalline fraction *f*<sub>c</sub> can be estimated using the following relationship [38]:

$$f_c = \frac{S_L}{S_L + S_G} \tag{5}$$

where *S*<sub>L</sub> and *S*<sub>G</sub> are respectively the Lorentzian and the Gaussian surfaces. In Fig. 4, is presented the variation of the SnO<sub>2</sub> film crystalline fraction as a function of the annealing time. As can be seen, the crystalline fraction *f*<sub>c</sub>



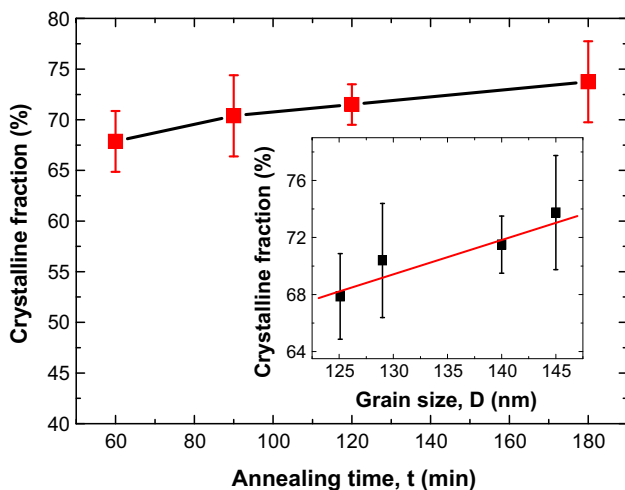
**Fig. 3** FTIR absorbance spectra of SnO<sub>2</sub> films prepared by isothermal oxidation of metallic Sn

increases, with the increasing annealing time, from 67 to 74 %. From the correlation between the crystalline fraction and the grain size (Inset of Fig. 4) we can deduce that the grain boundary fraction decreases from 33 to 26 %.

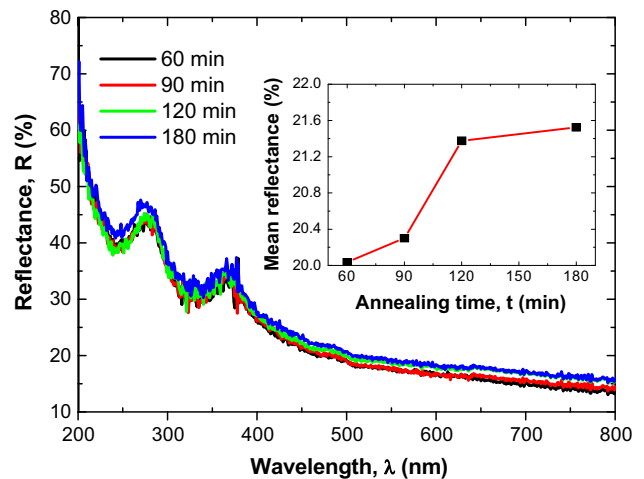
In Fig. 5, is presented the optical reflectance spectra, in the UV–visible light region (200–800 nm), for SnO<sub>2</sub> films obtained by thermal oxidation at 500 °C for different times. All the films exhibit almost the same mean reflectance in the visible region (between 20 and 22 %) as can be seen in the inset of Fig. 5.

The band gap energy  $E_g$  of a direct semiconductor is estimated using the Tauc's relationship, between the optical absorption coefficient  $\alpha$  and the photon energy  $h\nu$ , expressed by [39]:

$$\alpha h\nu = K(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (6)$$



**Fig. 4** Variation of the SnO<sub>2</sub> films crystalline fraction as a function of the annealing time (Inset Correlation between the crystalline fraction and the average grain size)

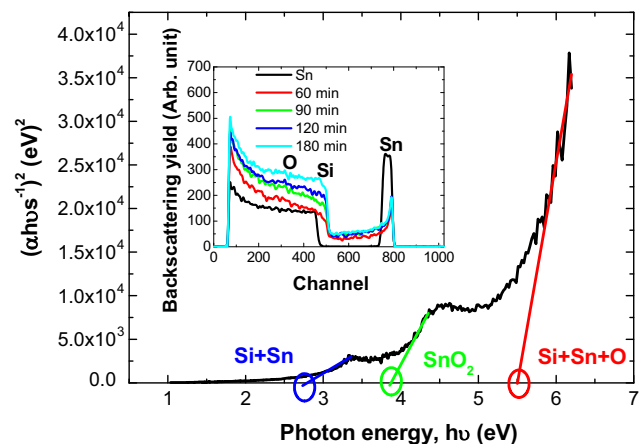


**Fig. 5** Reflectance spectra of SnO<sub>2</sub> thin films obtained by oxidation at 500 °C (Inset Variation of the mean reflectance as a function of the annealing time)

where  $K$  the absorption constant. The optical absorption coefficient was determined from the reflection  $R$  using Kubelka–Munk's equation given by [40]:

$$\frac{\alpha}{s} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (7)$$

where  $s$  is the scattering factor. The determination of the band gap energy is done by extrapolating the linear region of the plot,  $(\alpha h\nu s^{-1})^2$  versus  $h\nu$ , to  $\alpha h\nu = 0$  as shown in Fig. 6. In this plot, three linear regions could be observed indicating the presence of three layers. The first layer of band gap energy less than 3 eV is assumed to be resulted from the diffusion of Sn metal through the silicon substrate. The second layer of band gap energy between 3.5 and 4 eV correspond to SnO<sub>2</sub> while the third layer of band gap energy between 5 and 6 eV is assumed to be formed from



**Fig. 6** Variation of  $(\alpha h\nu s^{-1})^2$  as a function of the photon energy  $h\nu$  (Inset RBS spectra of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by thermal oxidation of Sn films)

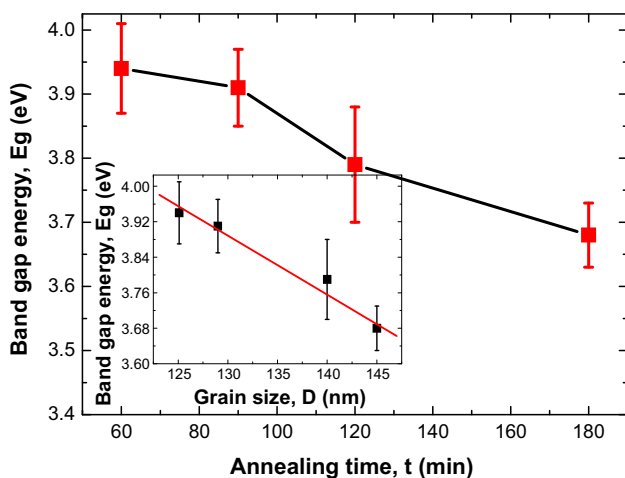
the diffusion of both Sn and O atoms into Si substrate. Our assumptions were based on RBS analysis (inset of Fig. 6) where one can observe the broadening of the Sn related peak and the diffusion of Sn atoms through the Si substrate. For oxygen atoms, and because of the multi-diffusion phenomena from oxygen sublattice, it is difficult to separate oxygen atoms which diffuse through the Si substrate and those which combine with Sn metal to form SnO<sub>2</sub>.

The band gap energy of SnO<sub>2</sub> film decreases, as a function of the annealing time, from 3.94 to 3.68 eV as can be seen in Fig. 7. This last value, corresponding to the sample annealed for 180 min, is close to the bulk SnO<sub>2</sub> band gap energy (3.6 eV [41]). The band gap energy values are in good agreement with those in [42, 43]. As can be seen in the inset of Fig. 7, the decrease of the band gap energy correlates with the increase of the grain size indicating that the band gap energy of crystalline semiconductors is a function of the grain size as it was found before [44, 45].

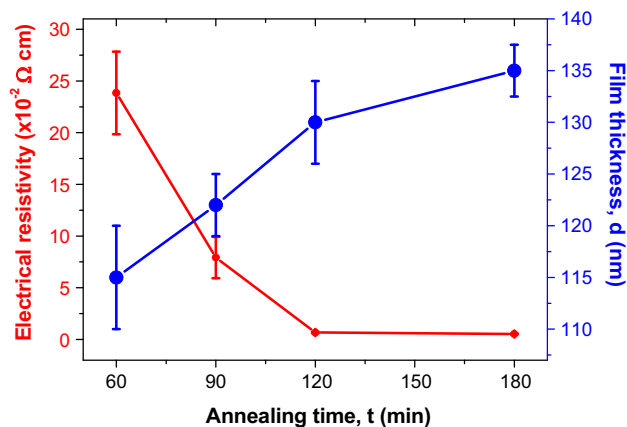
The increase of the oxide films thickness is shown as a function of the annealing time in Fig. 8. The increase of the films thickness is due to both the diffusion of O atoms downward the Sn metal film and the diffusion of Sn atoms upward the formed tin oxide [27]. The Sn metal thickness consumed during oxidation  $d_{Sn}$  is given, as a function of the formed tin oxide thickness  $d_{SnO_2}$ , by [46]:

$$d_{Sn} = d_{SnO_2} \frac{M_{SnO_2}}{M_{Sn}} \quad (7)$$

where  $M_{Sn}$  and  $M_{SnO_2}$  are, respectively, the atomic density of tin ( $3.7 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ ) and the molecular density of tin oxide ( $2.7 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ ). According to this equation, the thickness of Sn metal film consumed during the oxidation process represents between 84 and 98 % of the as-



**Fig. 7** Variation of the SnO<sub>2</sub> band gap energy as a function of the annealing time (Inset Correlation of the decrease of the energy band gap with the increase of the grain size)



**Fig. 8** Variation of the SnO<sub>2</sub> film thickness and the electrical resistivity as a function of the annealing time

deposited Sn film thickness. This agrees with the diminution of Sn peak intensity observed in XRD patterns (Fig. 1a).

The electrical resistivity of SnO<sub>2</sub> films is also shown in Fig. 8. As can be seen, the electrical resistivity decreases, from  $0.23$  to  $5.3 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ , as a function of the annealing time. These resistivity values are close to those in [47, 48]. The decrease of the electrical resistivity can be correlated with the increase of the grain size (inset of Fig. 2) and the decrease of the films band gap energy (Fig. 7). It has been reported by Hur et al. [49] that the charge carrier's density is proportional to the grain size. Free carriers could be scattered by point defects (vacancies, interstitials, impurity atoms...), phonon and grain boundaries in very fine granular structures [50].

#### 4 Conclusion

In this work, SnO<sub>2</sub> films were obtained by the thermal oxidation, under oxygen gas, of the Sn films. The metallic Sn films were deposited on Si (111) substrates by vacuum evaporation. According to the XRD patterns, the obtained films were SnO<sub>2</sub> oriented preferentially along the (101) planes with the presence of a weak Sn peak. The grain size increased as a function of the annealing time. The crystalline fraction, determined from FTIR spectra, increased as a function of the annealing time and correlated with the grain size. The UV–visible evidenced the presence of three layers of different band gap energy. The band gap energy of SnO<sub>2</sub> decreased with the increasing annealing time due to the increase of the charge carriers density induced by the grain size increase. The increase of the film thickness correlated with the increase of the annealing time which was explained by the diffusion of tin atoms upward the oxide film surface and that of oxygen atoms downward the

metallic Sn film. The consumed Sn thickness during the oxidation was determined and the electrical resistivity decreased with the increasing annealing time due to the increase of the grain size.

**Acknowledgments** The authors are grateful to G. Ferblantier and D. Muller from ICube (Ex. InESS) in Strasbourg (France) for the RBS measurements.

## References

1. K. Mahmood, S.B. Park, *Electr. Mater. Lett.* **9**, 161 (2013)
2. R.H. Franken, C.H.M. van der Werf, J. Löffler, J.K. Rath, R.E.I. Schropp, *Thin Solid Films* **501**, 47 (2006)
3. S.M. Rozati, Sh Akesteh, *Mater. Charact.* **58**, 319 (2007)
4. X. Yu, J. Ma, F. Ji, Y. Wang, X. Zhang, C. Cheng, H. Ma, *J. Cryst. Growth* **274**, 474 (2005)
5. V. Assunção, E. Fortunato, A. Marques, A. Gonçalves, I. Ferreira, H. Águas, R. Martins, *Thin Solid Films* **442**, 102 (2006)
6. S. Kim, W.I. Lee, El-H Lee, S.K. Hwang, C. Lee, *J. Mater. Sci.* **42**, 4845 (2007)
7. V. Assunção, E. Fortunato, A. Marques, H. Águas, I. Ferreira, M.E.V. Costa, R. Martins, *Thin Solid Films* **427**, 401 (2003)
8. V. Awasthi, S.K. Pandey, V. Garg, B.S. Sengar, P. Sharma, S. Kumar, C. Mukherjee, S. Mukherjee, *J. Appl. Phys.* **119**, 233101 (2016)
9. S. Verma, S.K. Pandey, M. Gupta, S. Mukherjee, *J. Mater. Sci.* **49**, 6917 (2014)
10. F. Yang, J. Ma, X. Feng, L. Kong, *J. Cryst. Growth* **310**, 4054 (2008)
11. S.C. Kulkarni, D.S. Patil, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **27**, 3731 (2016)
12. K. Shalini, S. Chandrasekaran, S.A. Shivashankar, *J. Cryst. Growth* **284**, 388 (2005)
13. W. Zhao, X. Feng, H. Xiao, C. Luan, J. Ma, *J. Cryst. Growth* **453**, 106 (2016)
14. M. Akimoto, T. Toyoda, T. Okuno, S. Hayase, Q. Shen, *Thin Solid Films* **590**, 90 (2015)
15. S. Mosadegh Sedghi, Y. Mortazavi, A. Khodadadi, *Sens. Actuators B* **145**, 7 (2010)
16. A. Forleo, L. Francioso, S. Capone, F. Casino, P. Siciliano, O.K. Tan, H. Hui, *Sens. Actuators B* **154**, 283 (2011)
17. G. Korotcenkov, B.K. Cho, *Sens. Actuators B* **161**, 28 (2012)
18. R. Tala-Ighil, M. Boumaour, M.S. Belkaïd, A. Maallem, K. Melhani, A. Iratni, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.* **90**, 1797 (2006)
19. M.K.I. Senevirathna, P.K.D.D.P. Pitigala, E.V.A. Premalal, K. Tennakone, G.R.A. Kumara, A. Konno, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell* **91**, 544 (2007)
20. S.J. Ikhmayies, R.N. Ahmad-Bitar, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.* **94**, 878 (2010)
21. P. Serini, V. Briois, M.C. Horrillo, A. Traverse, L. Manes, *Thin Solid Films* **304**, 113 (1997)
22. J. Lancok, M. Jelinek, F. Vyslouzil, M. Vrnata, V. Myslik, A. Santoni, *Fine Mech. Opt.* **45**, 336 (2000)
23. B. Correa-Lozano, C. Comminellis, A. Battisti, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 203 (1996)
24. R. Rella, A. Serra, P. Siciliano, L. Vasanelli, A. Licciulli, *Thin Solid Films* **304**, 339 (1997)
25. S.W. Lee, P.P. Tsai, H. Chen, *Sens. Actuators B* **41**, 55 (1997)
26. A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, J.R. Morante, L. Sangaletti, L.E. Depero, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, *Sens. Actuators, B* **66**, 40 (2000)
27. H. Sefardjella, B. Boudjema, A. Kabir, G. Schmerber, *Curr. Appl. Phys.* **13**, 1971 (2013)
28. B.-K. Min, S.-D. Choi, *Sens. Actuators, B* **98**, 239 (2004)
29. M.O. Orlandi, A.J. Ramirez, E.R. Leite, E. Longo, *Am. Chem. Soc.* **8**, 1067 (2008)
30. F. Gu, S.F. Wang, C.F. Song, M.K. Lu, Y.X. Qi, G.J. Zhou, D. Xu, D.R. Yuan, *Chem. Phys. Lett.* **372**, 451 (2003)
31. J.K.L. Lai, C.H. Shek, G.M. Lin, *Scr. Mater.* **49**, 441 (2003)
32. B.D. Gaulin, S. Spooner, Y. Morii, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 668 (1987)
33. F.A. Nichols, *J. Am. Ceram. Soc.* **51**, 468 (1968)
34. P.G. Shewmon, *Trans. AIME* **230**, 1134 (1964)
35. T.R. Malow, C.C. Koch, *Acta Mater.* **45**, 2177 (1997)
36. P. Musumeci, R. Reitano, L. Calcagno, F. Roccaforte, A. Makhtari, M.G. Grimaldi, *Phil. Mag. B* **76**, 323 (1997)
37. B. Zhang, Y. Tian, J.X. Zhang, W. Cai, *Mater. Lett.* **65**, 1204 (2011)
38. S. Kerdiles, R. Rizk, *Phil. Mag. A* **82**, 601 (2002)
39. V.R. Shinde, T.P. Gujar, C.D. Lokhande, *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* **91**, 1055 (2007)
40. P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys.* **12**, 593 (1931)
41. J. Robertson, *Phys. Rev. B* **30**, 3520 (1984)
42. A.F. Khan, M. Mehmood, A.M. Rana, M.T. Bhatti, A. Mahmood, *Chin. Phys. Lett.* **26**, 077803 (2009)
43. P.M. Gorley, V.V.K. Khomyak, S.V. Bilichuk, I.G. Orletsky, P.P. Horley, V.O. Grechko, *Mater. Sci. Eng. B* **118**, 160 (2005)
44. J.P. Rino, N. Studart, *Phys. Rev. B* **59**, 6643 (1999)
45. C. Ke, W. Zhu, Z. Zhang, E.S. Tok, B. Ling, J. Pan, *Sci Rep* **5**, 17424 (2015)
46. N. Cheung, U. C. Berkeley, Private communication
47. X. Hao, J. Ma, D. Zhang, Y. Yang, X. Xu, F. Chen, H. Ma, *Appl. Surf. Sci.* **189**, 157 (2002)
48. L.S. Roman, R. Valaski, C.D. Canestraro, E.C.S. Magalhães, C. Persson, R. Ahuja, E.F. da Silva, I. Pepe, A.F. da Silva, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 5361 (2006)
49. S.G. Hur, D.J. Kim, B.D. Kang, S.G. Yoon, *J. Vac. Sci. Technol. B* **22**, 2698 (2004)
50. K. Shimakawa, T. Itoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, L577 (2007)