



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE MOHAMED KHIDER- BISKRA

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DÉPARTEMENT DE SCIENCES DE LA MATIÈRE



Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique énergétique et énergies renouvelables

Polycopie pédagogique du module intitulé:

COUCHES MINCES

Première Année Master

Par Dr. LEHRAKI NADIA

**Année universitaire
2024 2025**

Avant-propos

Les couches minces constituent une technologie clé dans le domaine de la physique énergétique et des énergies renouvelables, en raison de leur potentiel à révolutionner la manière dont nous concevons, produisons et utilisons l'énergie. Leur importance réside dans leur capacité à réduire la consommation matérielle, à améliorer l'efficacité des dispositifs, tout en offrant une grande flexibilité d'intégration dans différents supports et surfaces. Ces propriétés leur confèrent un rôle stratégique dans des applications variées, allant des cellules solaires, aux dispositifs d'affichage, en passant par les capteurs et autres composants électroniques.

Ce polycopié a été élaboré pour accompagner les étudiants de première année de master (Semestre 1-LMD), en leur offrant une compréhension approfondie et structurée de l'univers des couches minces. Il se divise en quatre chapitres essentiels : le premier fournit une introduction aux notions générales et fondamentales relatives aux couches minces, permettant de saisir leur nature, leurs propriétés et leur importance dans l'énergie. Le second chapitre se concentre sur les techniques d'élaboration, ou fabrication, de ces couches, en présentant les principales méthodes et leurs principes physiques. Le troisième chapitre aborde les techniques de caractérisation, indispensables pour analyser et optimiser les performances des couches minces, en utilisant divers outils et méthodes analytiques. Enfin, le dernier chapitre est consacré aux applications concrètes des couches minces dans différents domaines, illustrant leur impact sur les technologies énergétiques durables et d'avenir.

L'objectif de cette polycopie est donc de fournir aux étudiants une vision globale, une base solide en connaissances théoriques, ainsi qu'une ouverture sur les enjeux technologiques et industriels liés à ces matériaux innovants. En explorant ces différentes facettes, ils seront mieux préparés à contribuer aux avancées dans ce secteur porteur pour un avenir énergétique plus durable et respectueux de l'environnement.

Depuis l'année 2022, j'ai assuré l'enseignement du module relatif aux couches minces aux étudiants de Master en Physique Énergétique et Énergies Renouvelables.

Sommaire

Chapitre I: Formation d'une couche mince	1
I-1. Introduction :	1
I-2. Définition d'une couche mince :	1
I-2-1 Intérêt des couches minces :	2
I-3. Classification des couches minces :	4
1. Revêtements (Coatings)	4
2. Couches fines (Thin Films)	4
3. Couches épaisses (Thick Films)	4
I-4. Propriétés des couches minces :	6
1. Propriétés structurales	6
2. Propriétés mécaniques	7
3. Propriétés électriques	7
4. Propriétés optiques	7
5. Propriétés thermiques	7
6. Propriétés chimiques	8
7. Propriétés de surface	8
8. Propriétés fonctionnelles	8
I-5 . caractérisation des couches minces	8
I-6. Mécanisme de formation d'une couche mince	9
I-7. Modes de croissance :	10
1. Mode de Volmer-Weber (croissance en couches)	10
2. Mode de Frank-van der Merwe (croissance en îlots)	11
3. Mode de Stranski-Krastanov (SK) :	11
Chapitre II: Classification des techniques des dépôts.	13
II-1. Introduction	14
II-2. Classification des techniques des dépôts.	14

II-2-1. Différence entre PVD et CVD	16
II-2-2. Les techniques PVD	17
1-Influence du mode de production de la vapeur	18
1-a. Evaporation sous vide	18
Evaporation par l'effet joule	19
Evaporation par l'induction	19
Evaporation par canon à électron	20
1-b. La pulvérisation cathodique	23
Pulvérisation simple	24
Pulvérisation cathodique réactive	24
1-c. Ablatin Laser :	27
2- l'état électrique du substrat	28
3- Influence de la nature du milieu	28
II-2-3. Les techniques CVD (Techniques d'élaboration par voie chimique	29
II-2-3-1. Variantes du dépôt chimique en phase vapeur	29
II-2-3-2 Variantes du dépôt chimique en phase liquide	31
a- Sol-Gel	31
b- Spray pyrolyse	32
c- Revêtements par électrodéposition	33
Chapitre III : Caractérisation des couches minces	36
III-1 Introduction	37
III-2 Caractérisation morphologique	37
III-2-1 Microscopie électronique à balayage (MEB)	37
III-2-2 Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX-EDS)	37
III-2-3 Image J	38

III-2-4 Microscope à force atomique (AFM)	38
III-3 Caractérisation structurale :	39
III-3-1 Diffraction des rayons X :	39
a- Détermination de paramètres de maille	41
b- Détermination la taille des cristallite	41
c- Calcul de la contrainte	42
III-4 Caractérisation optiques	44
III-4-1 Spectrophotométrie UV-Visible-NIR	44
a- Gap optique	44
b- Indices de réfraction	46
III-4-2 Spectroscopie infrarouge	47
IV-5 Caractérisation électrique	49
a- Mesure de la résistivité électrique	49
IV-6 Performances optoélectroniques et facteur de mérite	49
Chapitre IV : Domaine d'application des couches minces	50
IV-1 Introduction	51
IV-2 Domaine Optique	51
IV-3 Domaine mécanique	53
IV-4 Domaine médicale	54
IV-5 Domaine Microélectronique	55
IV-6 Domaine photovoltaïques	55
IV-7 Domaines décoratifs	57
Références	59

Chapitre I : Formation d'une couche mince.

I-1. Introduction :

Le développement des couches minces a connu plusieurs générations, chacune caractérisée par des progrès technologiques et des applications spécifiques. Voici un aperçu du développement des couches minces à partir de la première génération jusqu'à aujourd'hui :

Première génération (années 1960-1970) : Les premières générations de couches minces étaient principalement axées sur les applications photovoltaïques et les dispositifs électroniques. Les premières couches minces de silicium cristallin ont été développées pour les cellules solaires à couche mince, tandis que d'autres matériaux tels que le tellure de cadmium (CdTe) et le cuivre-indium-sélénium (CIS) ont également été explorés.

Deuxième génération (années 1980-1990) : Cette période a vu l'émergence de nouvelles technologies de dépôt et de nouveaux matériaux pour les couches minces. Des techniques telles que le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) ont été développées pour produire des couches minces de silicium amorphe de haute qualité (Rendement de 6 à 7%) .. De nouveaux matériaux tels que le tellure de cadmium (CdTe) (Rendement de 11 à 15%, avec des cellules atteignant jusqu'à 21,7% en laboratoire), et le cuivre-indium-gallium-sélénium (CIGS) ont également été largement étudiés pour les applications photovoltaïques (Rendement de 11 à 14%).

Troisième génération (années 2000 jusqu'à aujourd'hui) : Cette période a été marquée par des avancées significatives dans les techniques de dépôt, les matériaux et les applications des couches minces. Des technologies telles que les couches minces organiques, les pérovskites hybrides et les nanomatériaux ont émergé comme des alternatives prometteuses pour les cellules solaires, les écrans plats, les capteurs, les dispositifs électroniques flexibles, et d'autres applications émergentes.

Au fur et à mesure que la recherche et le développement progressent, les couches minces continuent d'évoluer pour répondre aux exigences croissantes en matière d'efficacité, de durabilité, de flexibilité et de diversité des applications. Les avancées récentes incluent l'intégration de couches minces dans des dispositifs Internet, l'électronique portable, les applications médicales et de nombreuses autres applications émergentes.



I-2. Définition d'une couche mince :

Une couche mince se réfère à un film ou revêtement de matériau déposé sur une surface avec une épaisseur relativement faible. Ces films peuvent varier en épaisseur de quelques atomes à plusieurs micromètres. La formation de couches minces est une pratique courante dans divers domaines de la science et de la technologie pour modifier les propriétés de surface des matériaux et développer des dispositifs spécifiques

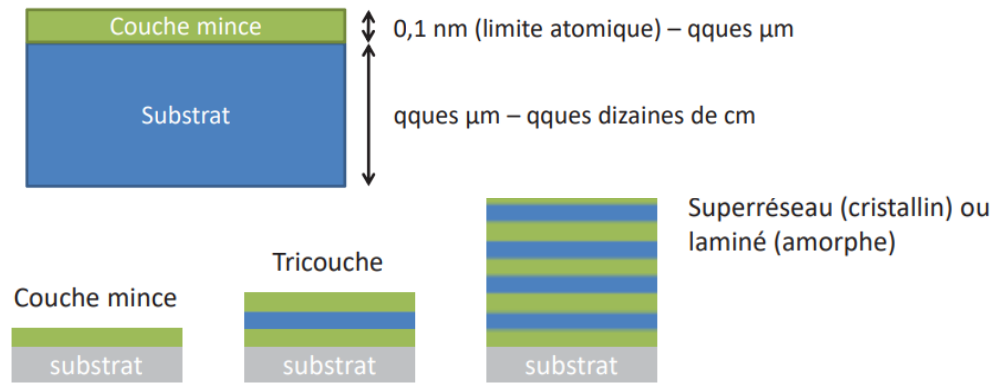


Figure I-1 : présentation différent modèles des couches minces

I-2-1 Intérêt des couches minces :

L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation. Voici quelques-uns des principaux avantages des couches minces :

1. **Propriétés spécifiques** : Les couches minces peuvent être conçues pour présenter des propriétés spécifiques telles que conductivité électrique, réflectivité, transparence, résistance à la corrosion, isolation thermique, résistance à l'usure, etc. Ces propriétés peuvent être ajustées en fonction des besoins de l'application.
2. **Réduction de poids** : Dans les applications où le poids est un facteur critique, telles que l'industrie aérospatiale et automobile, les couches minces permettent de réduire le poids des matériaux tout en conservant des performances optimales.
3. **Miniaturisation** : Les couches minces sont utilisées dans la fabrication de dispositifs électroniques miniaturisés tels que les puces électroniques, les capteurs, les écrans plats, etc., permettant ainsi la miniaturisation des composants.
4. **Coûts réduits** : La fabrication de couches minces peut souvent être plus économique que celle de matériaux massifs, car elles nécessitent moins de matière première et peuvent être déposées sur des substrats moins coûteux.
5. **Polyvalence** : Les couches minces peuvent être appliquées sur une grande variété de substrats, y compris des matériaux flexibles, ou sous forme de revêtements, ce qui les rend polyvalentes et adaptées à de nombreuses applications différentes.

Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons les métaux, alliages, composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures, l'oxyde d'aluminium (alumine), le carbure de silicium, le nitrure de bore et le dioxyde de zirconium sont tous des exemples de matériaux réfractaires couramment utilisés en raison de leur capacité à résister à des températures élevées.),

les composés intermétalliques (Les composés intermétalliques sont des composés chimiques formés par la combinaison de deux ou plusieurs métaux en proportions définies. Certains exemples de composés intermétalliques utilisés sous forme de couches minces comprennent les alliages à base de nickel et d'aluminium, les alliages à base de titane et d'aluminium, les alliages à base de fer et d'aluminium, et d'autres combinaisons de métaux qui présentent des propriétés intéressantes pour des applications spécifiques), et les polymères (Par exemple, les polymères peuvent être utilisés comme revêtements protecteurs dans l'industrie électronique, comme revêtements anti-adhésifs dans l'industrie alimentaire, ou comme revêtements barrières dans l'industrie de l'emballage.

I-3. Classification des couches minces :

La classification des couches minces en revêtements, couches épaisses et couches fines repose sur leur épaisseur et leurs applications spécifiques. Chaque type de couche est conçu pour répondre à des besoins techniques particuliers dans divers domaines industriels.

1. Revêtements (Coatings)

- **Épaisseur** : Généralement de l'ordre de **quelques nanomètres à quelques micromètres** (1 nm à 10 μm).

- **Caractéristiques** : Les revêtements sont appliqués pour modifier les propriétés de surface d'un matériau (protection, fonctionnalité, esthétique).

Ils peuvent être **organiques** (peintures, polymères), **inorganiques** (métaux, céramiques) ou **composites**.

- **Applications** :

Protection : Revêtements anti-corrosion, anti-usure, ou résistants à la chaleur.

Fonctionnalité : Revêtements anti-reflets, hydrophobes, ou conducteurs.

Esthétique : Revêtements décoratifs ou colorés.

2. Couches fines (Thin Films)

- **Épaisseur** : Typiquement de **quelques nanomètres à 1 micromètre** (1 nm à 1 μm).

- **Caractéristiques** : Les couches fines sont utilisées pour leurs propriétés **électriques**, **optiques**, **magnétiques** ou **mécaniques** spécifiques. Elles sont souvent déposées sur des substrats pour créer des dispositifs fonctionnels.

- **Applications** :

Électronique : Couches conductrices, isolantes ou semi-conductrices dans les circuits intégrés.

Optique : Revêtements anti-reflets, miroirs, ou filtres interférentiels.

Énergie : Couches actives dans les cellules solaires ou les batteries.

Capteurs : Couches sensibles pour détecter des gaz, etc.

3. Couches épaisses (Thick Films)

- **Épaisseur** : Généralement de **plusieurs micromètres à quelques millimètres** (10 μm à 1 mm).

-Caractéristiques : Les couches épaisses sont souvent utilisées pour des applications nécessitant une **robustesse mécanique** ou une **conductivité électrique élevée**. Elles peuvent être **céramiques, métalliques**.

-Applications :

Électronique : Pistage sur circuits imprimés (PCB), résistances, ou capteurs.

Céramiques : Couches isolantes ou conductrices dans les dispositifs électroniques.

Revêtements protecteurs : Couches résistantes à l'usure ou à la corrosion.

Comparaison de trois catégories:

Critère	Revêtements	Couches fines	Couches épaisses
Épaisseur	1 nm – 10 μm	1 nm – 1 μm	10 μm – 1 mm
Objectif principal	Protection fonctionnalité	Propriétés fonctionnelles	Robustesse conductivité
Applications	Anti-corrosion optique	Électronique optique énergie	Circuits imprimés capteurs

Exemples concrets :

1. **Revêtements :**

- Un revêtement anti-reflet sur des lunettes (épaisseur : ~ 100 nm).
- Une couche de peinture protectrice sur une voiture (épaisseur : ~ 50 μm).

2. **Couches fines :**

- Une couche d'oxyde d'indium-étain (ITO) sur un écran tactile (épaisseur : ~ 200 nm).
- Une couche de silicium dans une cellule solaire (épaisseur : ~ 1 μm).

3. **Couches épaisses :**

- Une piste de cuivre sur un circuit imprimé (épaisseur : ~ 35 μm).
- Une couche de céramique dans un capteur de température (épaisseur : ~ 500 μm).



Figure I-2: piste électrique



Figure I-3 : Détecteur de gaz

- Les pistes conductrices sont généralement fabriquées en déposant des couches minces de matériaux conducteurs tels que le cuivre, l'argent, l'or, le graphène ou d'autres matériaux

conducteurs sur des substrats tels que le verre, le plastique, le papier ou d'autres matériaux flexibles (Figure I-2).

- **La fabrication d'un détecteur de gaz** ; Les capteurs de gaz à base de couches minces sont des dispositifs qui convertissent la présence d'un gaz cible en un signal électrique mesurable. Leur cœur est une couche mince sensible dont les propriétés physiques changent au contact du gaz.

les étapes générales pour fabriquer un détecteur de gaz sous forme de couches minces :

1. Sélection des matériaux sensibles : Des matériaux sensibles aux gaz spécifiques doivent être choisis en fonction du type de gaz que l'on souhaite détecter. Ces matériaux peuvent être des oxydes métalliques tels que l'oxyde d'étain, l'oxyde de zinc, l'oxyde de cuivre, etc., qui présentent des propriétés de conductivité électrique sensibles aux variations de concentration de gaz.
2. Préparation du substrat : Un substrat approprié, tel que du verre, du silicium, du plastique ou un matériau flexible, est préparé pour recevoir les couches minces. Le substrat doit être soigneusement nettoyé pour assurer une bonne adhérence des couches minces.
3. Dépôt des couches minces : Les matériaux sensibles aux gaz sont déposés sous forme de couches minces sur le substrat à l'aide de techniques de dépôt de couches minces.
4. Intégration des électrodes : Des électrodes sont intégrées dans la structure pour mesurer la conductivité électrique des couches minces. Ces électrodes permettent de détecter les variations de conductivité dues à l'interaction avec les gaz.
5. Encapsulation : Le détecteur de gaz est souvent encapsulé pour le protéger de l'humidité et d'autres influences extérieures qui pourraient altérer sa performance.

Une fois fabriqué, le détecteur de gaz sous forme de couches minces peut être utilisé pour détecter la présence de gaz spécifiques en mesurant les variations de conductivité électrique des couches minces causées par l'interaction avec les gaz ciblés (Figure I-3).

I-4 . Propriétés des couches minces :

Les couches minces sont des films de matériaux dont l'épaisseur varie typiquement de quelques nanomètres à quelques micromètres. Elles présentent des propriétés spécifiques qui diffèrent souvent de celles des matériaux massifs en raison de leur faible épaisseur, de leur grande surface spécifique et des effets de confinement quantique. Voici les principales propriétés des couches minces :

1. Propriétés structurales

- **Morphologie** : Les couches minces peuvent avoir des morphologies variées (lisses, rugueuses, granuleuses, etc.) selon le mode de croissance et les conditions de dépôt.

- **Structure cristalline** : Elles peuvent être **monocristallines**, **polycristallines** ou **amorphes**, selon le substrat et la méthode de dépôt.
- **Défauts** : Les couches minces présentent souvent des défauts cristallins (dislocations, joints de grains, lacunes) qui influencent leurs propriétés mécaniques et électriques.

2. Propriétés mécaniques

- **Adhérence** : La qualité de l'adhésion entre la couche mince et le substrat est cruciale pour la durabilité et les performances.
- **Contraintes internes** : Les couches minces peuvent présenter des contraintes résiduelles dues aux différences de coefficients de dilatation thermique entre le film et le substrat, ou aux défauts de croissance.
- **Dureté et élasticité** : Les couches minces peuvent être plus dures ou plus fragiles que les matériaux massifs en raison des effets de taille et des contraintes internes.

3. Propriétés électriques

- **Résistivité** : La résistivité des couches minces peut différer de celle des matériaux massifs en raison des effets de surface, des défauts et des interfaces.
- **Conductivité** : Les couches minces métalliques sont souvent utilisées pour leurs propriétés conductrices dans les circuits électroniques.
- **Effet de confinement quantique** : Dans les couches minces semi-conductrices, l'épaisseur réduite peut modifier les niveaux d'énergie électroniques, influençant la conductivité et les propriétés optiques.

4. Propriétés optiques

- **Transmittance et réflectivité** : Les couches minces sont utilisées pour contrôler la transmission et la réflexion de la lumière (ex : revêtements anti-reflets, miroirs).
- **Indice de réfraction** : L'indice de réfraction des couches minces peut être ajusté en fonction de leur composition et de leur structure.
- **Effets interférentiels** : Les couches minces peuvent créer des interférences lumineuses, utilisées dans les filtres optiques et les capteurs.

5. Propriétés thermiques

- **Conductivité thermique** : Les couches minces peuvent avoir une conductivité thermique réduite en raison des effets de taille et des interfaces.

- **Dilatation thermique** : Les contraintes thermiques peuvent apparaître en raison des différences de dilatation entre la couche mince et le substrat.

6. Propriétés chimiques

- **Réactivité de surface** : Les couches minces ont une grande surface spécifique, ce qui les rend souvent plus réactives que les matériaux massifs.
- **Résistance à la corrosion** : Les couches minces peuvent être utilisées comme revêtements protecteurs pour améliorer la résistance à la corrosion.
- **Adsorption** : Les couches minces peuvent adsorber des molécules à leur surface, ce qui est utile pour les capteurs chimiques.

7. Propriétés de surface

- **Rugosité** : La rugosité de surface influence les propriétés optiques, mécaniques et d'adhésion.
- **Mouillage** : Les propriétés de surface déterminent l'angle de contact des liquides, ce qui est important pour les applications hydrophobes ou hydrophiles.

8. Propriétés fonctionnelles

- Les couches minces peuvent être conçues pour avoir des propriétés spécifiques en fonction de leur application :
 - **Revêtements anti-reflets** pour les lentilles optiques.
 - **Couches conductrices transparentes** pour les écrans et panneaux solaires.
 - **Couches magnétiques** pour le stockage de données.
 - **Couches barrières** pour l'encapsulation de dispositifs électroniques.

I-5 . caractérisation des couches minces :

Les techniques de caractérisation des couches minces sont essentielles pour évaluer leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques. Voici un aperçu des principales méthodes utilisées :

- Epaisseur : Il existe plusieurs méthodes pour mesurer l'épaisseur d'une couche mince. Voici quelques-unes des techniques couramment utilisées :

Profilomètre de contact, Ellipsomètre, Spectroscopie UV-Vis et diffraction de RX à bas angle (Réflectométrie à rayons X)

- L'état de surface et l'adhérence.

Microscope à force atomique (AFM), Microscope électronique à balayage (MEB)...

- Propriétés électrique (technique deux ou quatre pointe),

- Type des liaisons dans le matériau et la composition chimique; par la spectroscopie infrarouge

- propriétés optique (Photoluminescence, Spectroscopies UV-Vis) ...etc.

En résumé, il existe de nombreuses techniques expérimentales pour mesurer les différentes propriétés des couches minces, en fonction de leur composition, de leur structure et de leurs applications spécifiques. Ces mesures sont essentielles pour comprendre et optimiser les performances des matériaux utilisés dans une grande variété de dispositifs électroniques, optoélectroniques et électrochimiques.

I-6. Mécanisme de formation d'une couche mince :

On peut distinguer trois étapes dans la formation d'une couche mince :

1. Création des espèces à déposer,
2. Transport de ces espèces vers le substrat,
3. Dépôt sur le substrat et croissance de la couche.

* Les deux premières étapes définissent la technique de dépôt.

* La troisième fait intervenir les phénomènes de germination et de croissance sur le substrat

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance, décrit comme suit :

- Les espèces, au moment de l'impact sur le substrat, perdent leur composante de vitesse de déplacement et sont absorbées physiquement sur la surface du substrat. Ceci n'est vrai que si l'énergie de ces espèces n'est pas trop élevée
- Initialement, les espèces absorbées ne sont pas en équilibre thermique avec le substrat, et se déplacent donc sur sa surface. Pendant ces déplacements, elles vont interagir entre elles ; créant des amas (clusters) qui iront en se développant.
- Ces amas, que l'on appelle îlots ou noyaux, sont thermodynamiquement instables et entrent en collision les uns avec les autres, il se développent dimensionnellement. Lorsqu'ils atteignent une certaine taille (**Seuil de nucléation**), les îlots deviennent thermodynamiquement stables.
- Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite la saturation.
- L'étape suivante du processus de formation de la couche mince s'appelle la **coalescence**. Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte par la formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlot plus anciens.

- Les îlots deviennent des îles qui continuent à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre elles. La structure de la couche mince passe du type discontinu au type poreux ; peu à peu une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent.

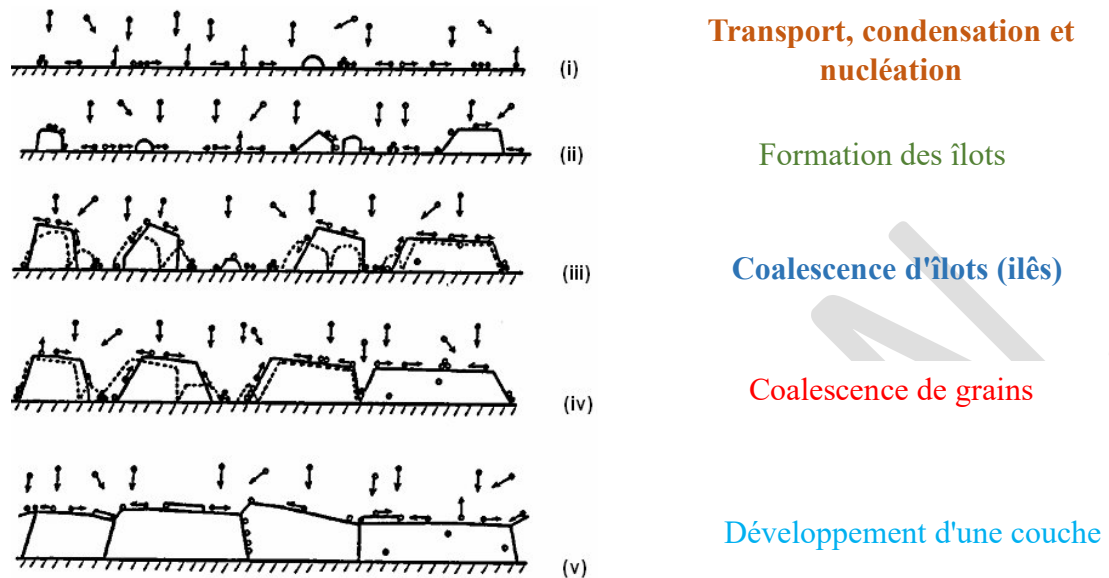


Figure I-4 : Les étapes de formation des couches minces.

1-7. Modes de croissance :

Lorsqu'on dépose un matériau B sur un support A, le comportement du dépôt dépend fortement des énergies de surface et de l'énergie d'interface entre les deux matériaux. Ces interactions déterminent le mode de croissance du film mince, qui peut être de trois types principaux :

Énergie de surface et énergie d'interface :

- Chaque matériau a une énergie de surface (γ), notée γ_A pour le substrat A et γ_B pour le matériau B déposé.
- L'énergie d'interface γ_{AB} entre A et B reflète la force d'adhésion entre la couche déposée et le substrat.
- L'énergie d'adhésion g_b est donnée par la formule de Dupré :

$$g_b = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (I-1)$$

- L'adhésion et la cohésion déterminent la tendance du matériau B à s'étaler (croissance 2D) ou à former des îlots (croissance 3D).

Les modes de croissance des couches minces peuvent être classés selon différents mécanismes, chacun ayant ses propres caractéristiques et conditions favorables. Voici un aperçu des principaux modes de croissance :

1. Mode de Frank-van der Merwe (croissance en couches) :

- Le matériau B forme une mono-layer (couche atomique) parfaitement étalée sur A, couche par couche.
1. Cela se produit quand l'adhésion entre A et B est très forte, selon le critère de Bauer

$$g_b \geq 2\gamma_B \quad (I-2)$$

$$\gamma_A \geq \gamma_B + \gamma_{AB} \quad (I-3)$$

- La différence d'énergie favorise la couverture complète par croissance couche par couche.

2. Mode de Volmer-Weber (croissance en îlots) :

- Le matériau B forme directement des îlots en 3D sur la surface de A, sans recouvrir uniformément.
2. Se produit quand l'adhésion entre B et A est faible par rapport à la cohésion interne de B, selon le critère de Bauer

$$g_b < 2\gamma_B \quad (I-4)$$

$$\gamma_A < \gamma_B + \gamma_{AB} \quad (I-5)$$

- Le matériau préfère minimiser son contact avec le substrat et forme des gouttelettes ou amas.

3. Mode de Stranski-Krastanov (SK) :

- Ce mode commence par une croissance en couches (similaire au mode Frank-van der Merwe), suivie de la formation d'îlots 3D après qu'une ou plusieurs couches aient été déposées. La croissance commence en mode 2D, couche par couche, mais après une certaine épaisseur critique, on observe la formation d'îlots 3D.
- Ce mode vient souvent de la compétition entre énergie d'interface et contraintes élastiques accumulées dans la couche croissante.
- L'énergie d'interface varie avec l'épaisseur du film, ce qui entraîne ce changement de mode.

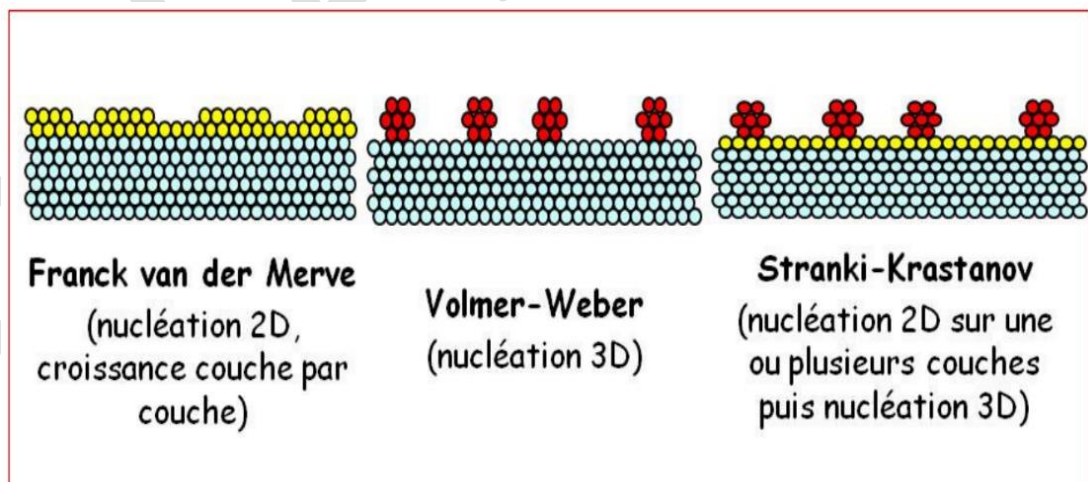


Figure I-5 : Les modes de croissance des couches minces

La condition de transition entre le mode 2D et 3D peut s'écrire :

$$2\gamma_B = g_b \quad (I-6)$$

Limitations et considérations pratiques

- Déterminer précisément les énergies de surface ou d'interface est souvent difficile expérimentalement.
- Le modèle thermodynamique classique ne prend pas en compte les contraintes mécaniques et les effets élastiques, qui peuvent fortement influencer le mode de croissance.
- Des modèles récents intègrent ces contraintes pour mieux expliquer les transitions entre modes de croissance et leur impact sur la morphologie des couches.

En résumé, le mode de croissance d'un film mince résulte de l'équilibre complexe entre énergies de surface, énergie d'interface, et contraintes mécaniques, dictant si le film croît en couches fines continues, en îlots dispersés, ou en une combinaison des deux, chaque mode de croissance présente des avantages et inconvénients selon les applications visées. Le choix du mode dépendra des propriétés désirées pour la couche mince ainsi que des conditions expérimentales spécifiques (paramètres tels que la température, la pression, la composition de la phase gazeuse ou de la solution, ainsi que les propriétés du substrat, peuvent tous influencer la nucléation et la croissance des couches minces.

Chapitre II

Classification des techniques des dépôts.

II-1. Introduction:

L'objet de ce chapitre est de vulgariser les différentes techniques de dépôt de couches minces sur des substrats pour des applications diverses, telles que le photovoltaïque, la photo catalyse, l'optique, la nanoélectronique, et autres. L'utilisation d'une technique dépend des propriétés des couches déposées pour une application donnée.

II-2. Classification des techniques des dépôts.

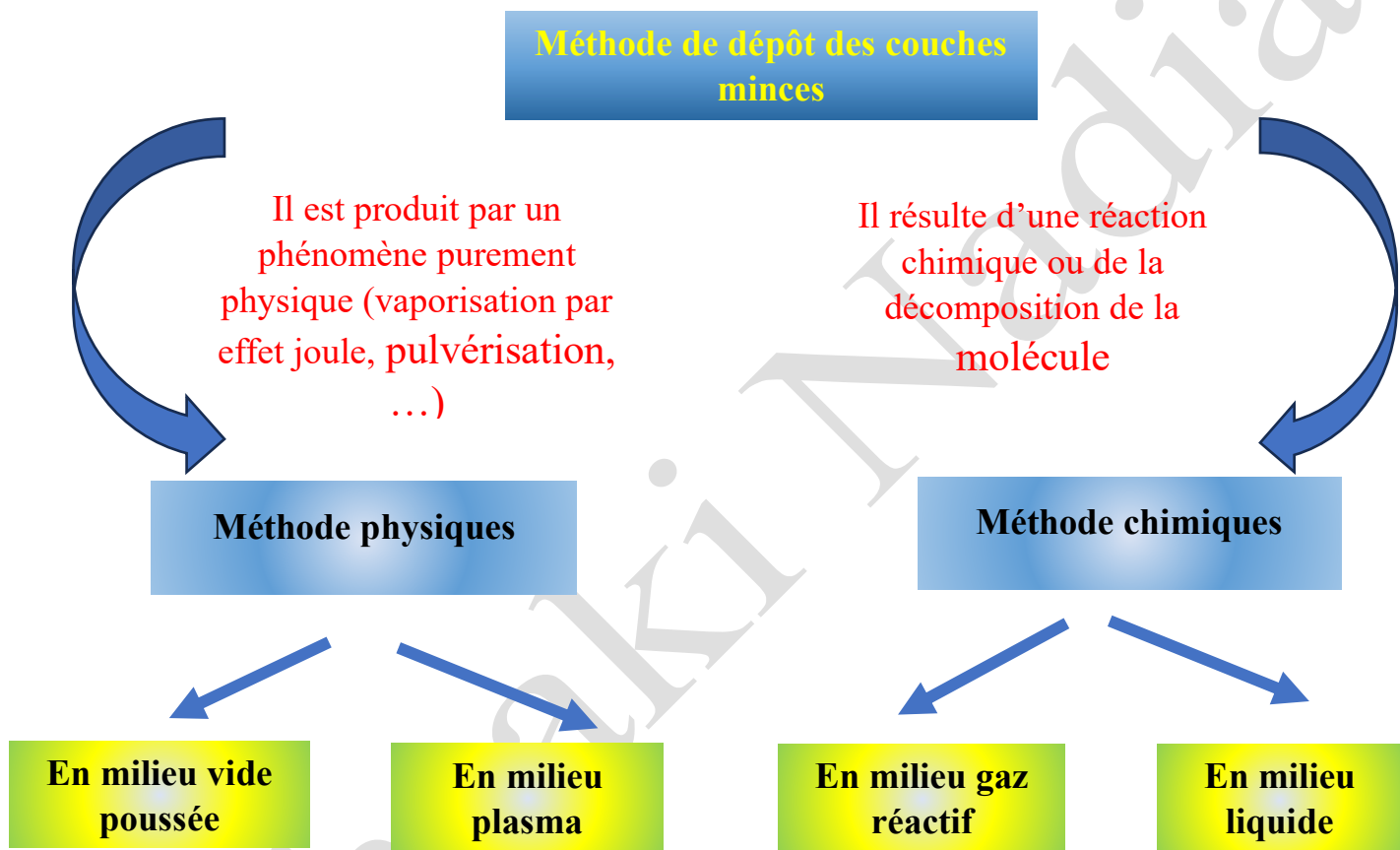


Figure II-1 : Organigramme présent la classification des méthodes de déposition de couches minces.

Un dépôt élaboré par PVD ou CVD est un revêtement mince ($\sim 10 \mu\text{m}$ d'épaisseur) réalisé à basse pression dans une enceinte sous vide partiel ($\sim 10^{-1} \text{ mbar}$). D'une façon générale, cette technologie fait appel à trois composantes :

1.une source:

La source est le matériau à partir duquel la couche mince est déposée. Elle peut exister sous différentes formes :

Solide : Le matériau est vaporisé pour être transporté vers le substrat. Des méthodes comme l'évaporation thermique ou le bombardement ionique sont souvent utilisées.

Liquide : Les techniques comme l'épitaxie en phase liquide ou le sol-gel exploitent des solutions liquides qui se déposent sur le substrat.

Vapeur ou gaz : Des procédés comme le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) utilisent des précurseurs gazeux qui réagissent pour former une couche solide sur le substrat.

2. un substrat:

Le substrat est la surface sur laquelle la couche mince est déposée. Il joue un rôle crucial car il influence les propriétés finales de la couche, telles que l'adhésion, la structure cristalline et les caractéristiques optiques ou électriques. Les substrats peuvent être:

Cristallins : Favorisent une meilleure qualité de dépôt et des propriétés souhaitées pour des applications spécifiques.

Amorphes : Utilisés pour des applications où la structure cristalline n'est pas essentielle.

3. un milieu:

Le milieu est l'environnement par lequel les particules de la source sont transportées vers le substrat. Il peut être :

Vide : Permet un transport direct des particules sans interférence d'autres molécules, ce qui est crucial pour maintenir la pureté du dépôt.

Liquide : Facilite le transport mais implique des interactions supplémentaires avec le solvant, ce qui peut affecter la qualité du dépôt.

Gaz : Dans les procédés CVD, un gaz réactif est introduit pour favoriser des réactions chimiques qui conduisent à la formation du film

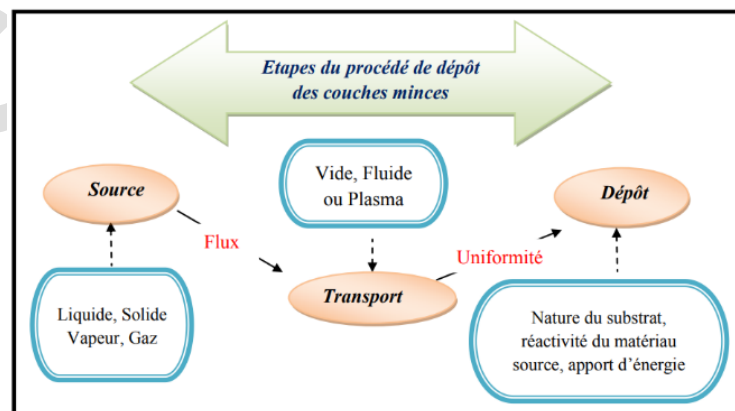


Figure II-2 Procédé de dépôt des couches minces

II-2-1. Différence entre PVD et CVD

La différence clé entre PVD et CVD est que le matériau de revêtement en PVD est sous forme solide alors que sous CVD il est sous forme gazeuse ou bien liquide.

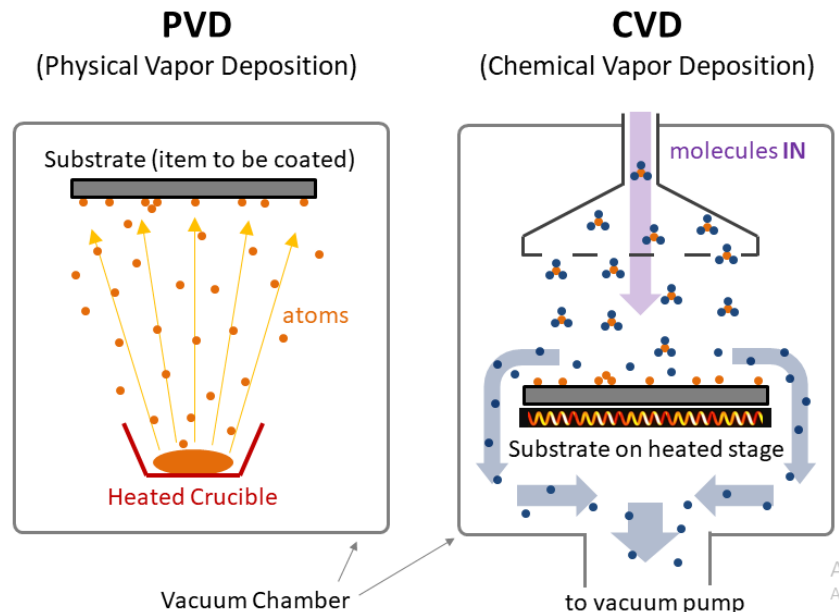


Figure II-3 : Les procédés PVD et CVD

PVDs sont essentiellement utilisées par les laboratoires de recherche car elles permettent d'élaborer des matériaux très divers et de mesurer in-situ les paramètres physiques.

processus PVD comporte plusieurs étapes. Cependant, nous faisons tout le processus sous vide.

- Tout d'abord, le précurseur solide est bombardé d'un faisceau d'électrons afin de donner des atomes de ce matériau.
- Transport de la vapeur sous vide ou sous vide partiel jusqu'à la surface du substrat.
- Condensation sur le substrat pour générer des films minces.
- Source: Élément pur
- Température de déposition environ $250^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$
- Revêtement non uniforme
- Le PVD est souvent utilisé pour déposer des métaux, des alliages métalliques, des oxydes métalliques et des matériaux cristallins.

CVDs, plus spécialisées, sont par contre beaucoup plus intéressantes pour les fabrications en série de composants industriels quand cela est possible.

En CVD, nous recouvrons un matériau sur un substrat. Pour réaliser ce revêtement, nous devons envoyer le matériau de revêtement dans une chambre de réaction sous forme de vapeur à une certaine température. Là, le gaz réagit avec le substrat ou il se décompose et se dépose sur le substrat.

- Source : Élément pur ou alliage
- Température de déposition environs 450 ° C à 1050 ° C.
- Revêtement uniforme
- Le CVD est généralement utilisé pour déposer des matériaux céramiques, des polymères et des composés inorganiques.

En résumé, le CVD et le PVD sont deux techniques de dépôt de couches minces avec des mécanismes et des applications différents. Le revêtement CVD peut offrir une meilleure adhérence à la surface du substrat CVD en raison de la réaction chimique entre les précurseurs et le substrat, la bonne adhérence du revêtement pour le PVD dépend de la préparation de la surface du substrat et des conditions de dépôt.

Le choix entre les deux dépend des propriétés souhaitées du revêtement, du type de matériau à déposer et des exigences spécifiques de l'application.

II-2-2. Les techniques PVD :

Il existe différentes techniques PVD, en fonction de la nature des trois composantes suivantes :

- 1) Le mode de la production de la vapeur,
- 2) L'état électrique du substrat,
- 3) La nature du gaz constituant le milieu.

1- Influence du mode de production de la vapeur :

Il existe plusieurs techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD) qui diffèrent selon le mode de production de la vapeur. Voici quelques-unes des techniques les plus couramment utilisées :

Evaporation sous vide)

Pulvérisation cathodique

Déposition laser pulsée (PLD)

Ces différentes techniques de PVD offrent des avantages et des inconvénients en termes de contrôle de l'épaisseur, de la composition, de l'adhérence et de la structure des couches minces produites. Le choix de la technique de PVD dépend souvent des propriétés spécifiques du matériau à déposer, des exigences de l'application et des capacités de l'équipement disponible.

1-a. Evaporation sous vide:

1-a-1- Principe: Le matériau que l'on souhaite déposer en couches minces est chauffé sous vide. Les flux des espèces évaporées émises par le matériau viennent se condenser sur le substrat. Le dépôt se fait sur trois étapes:

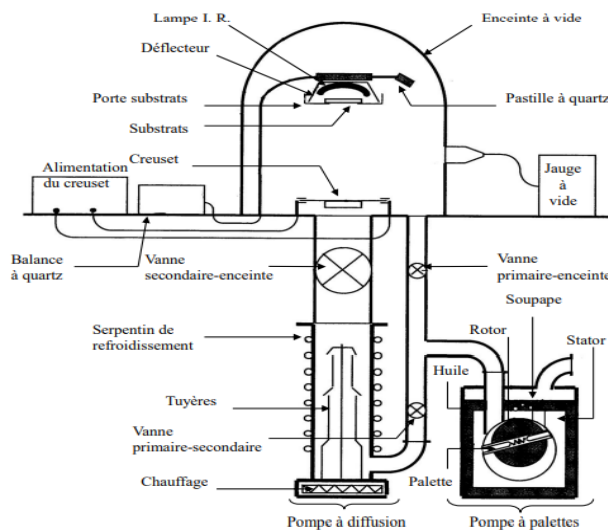
- ✓ Changement de phase au niveau de la source d'évaporation:

Solide ----- liquide (fusion) ----- gaz (évaporation)

Solide ----- gaz (sublimation)

- ✓ Transport des espèces évaporées de la source d'évaporations vers le substrat.
- ✓ Condensation de la vapeur sur le substrat (formation de la couche mince).

Le système d'évaporation sous vide se compose d'une enceinte de l'évaporateur et un système de pompage.



FigureII-4 : représente un bati d'évaporation sous vide

Conditions de vide

L'évaporation se déroule dans un environnement où la pression est très faible (généralement entre 10^{-4} et 10^{-3} mbar), ce qui permet aux particules d'atteindre le substrat sans collisions significatives avec d'autres molécules. Cela garantit une meilleure qualité du film déposé et réduit les risques de contamination par des impuretés présentes dans l'air ambiant.

1-a-2- Description d'un ensemble d'évaporation sous vide:

Un appareillage d'évaporation sous vide comprend les éléments suivants :

- ✓ Une chambre à vide,
- ✓ Un groupe de pompage,
- ✓ Des jauges de mesure du vide,
- ✓ Une source d'évaporation,
- ✓ Un porte-substrats. Cet élément est souvent tournant de façon à uniformiser le dépôt,

- ✓ Un appareil de mesure d'épaisseur de dépôts.

1-a-3- Types d'évaporation sous vide

Elles sont classées suivant le mode de chauffage utilisé.

1-a-3-1 Evaporation par effet joule:

Aussi appelées sources à résistance, les sources à effet Joule peuvent être directes ou indirectes. Dans le premier cas, on utilise du tungstène (point de fusion : 3380°C), du molybdène (2610°C), le matériau à évaporer est lui-même la résistance (Le matériau est façonné en filament ou en ruban). Ces matériaux sont chauffés directement par le passage d'un courant électrique, ce qui provoque une élévation rapide de leur température et permet d'évaporer pour le dépôt sur un substrat.

Dans une source indirecte, Le matériau est placé dans un creuset résistif (W, Mo, Ta, graphite). Le courant chauffe le creuset qui transmet la chaleur au matériau par conduction. Ce type de chauffage est utilisé pour des matériaux qui risquent de réagir avec le métal réfractaire.



Creuset en Tungstène

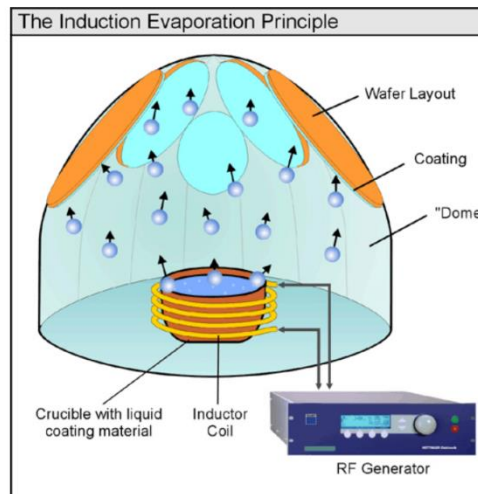


Creuset en Tantale

Inconvénients : limitations à certains matériaux, réaction du matériau avec le creuset ; L'adhérence des couches et ainsi plutôt faible,

1-a-3-2 Évaporation par induction:

Le matériau est chauffé par des courants induits à haute fréquence. Le matériau à évaporer doit être conducteur électrique, et le creuset en matériau isolant électrique (alumine, oxyde de béryllium, nitrure de bore...). Il est entouré par un enroulement parcouru par un courant HF et refroidi par une circulation d'eau.



FigureII-5: Système d'évaporation par induction

Un matériau source solide est placé dans une bobine d'induction, à travers laquelle un courant alternatif est appliqué. Ce courant alternatif crée un champ magnétique variable qui génère de la chaleur par induction dans le matériau source. La chaleur par induction provoque une augmentation de la température du matériau source, ce qui entraîne sa vaporisation sous forme de vapeur métallique ou de particules.

- Inconvénients: coût élevé, adaptée qu'aux matériaux conducteurs (métaux).

Matériaux requis:

Pour que cette méthode soit efficace, plusieurs conditions doivent être respectées:

Conductivité électrique :

Le matériau à évaporer doit être un bon conducteur électrique (par exemple, l'aluminium, le cuivre ou le tungstène). Cela permet aux courants induits de circuler efficacement et de générer suffisamment de chaleur.

Creuset isolant :

Le creuset lui-même doit être fabriqué à partir d'un matériau isolant électrique, tel que l'alumine (oxyde d'aluminium), l'oxyde de béryllium ou le nitrure de bore. Ces matériaux résistent aux hautes températures sans conduire l'électricité.

Refroidissement:

Pour éviter la surchauffe et garantir la sécurité du système. Le système est souvent équipé d'un refroidissement par circulation d'eau autour de l'enroulement. Cela aide à dissiper la chaleur excédentaire générée par les pertes dans la bobine et protège les composants environnants des dommages thermiques.

1-a-3-3 Evaporation par canon à électron:

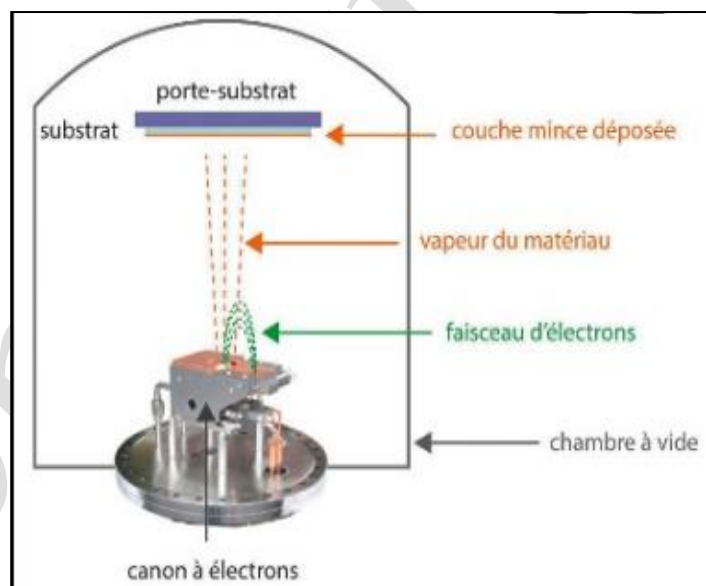
Contrairement à d'autres méthodes d'évaporation qui utilisent la chaleur pour vaporiser le matériau source, l'évaporation par canon à électrons repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons pour chauffer et vaporiser le matériau source.

Ces sources présentent trois avantages importants :

- Il est facile de contrôler la puissance appliquée, donc la vitesse d'évaporation,
- Le matériau à évaporer est placé dans un creuset refroidi, ce qui élimine les risques de contamination par le creuset
- Il est possible d'évaporer des matériaux réfractaires, comme le platine ou le tungstène, ou même un oxyde comme l'oxyde d'aluminium.

1. Émission d'électrons

Le processus commence par l'utilisation d'un canon à électrons, qui émet des électrons à partir d'un filament en tungstène chauffé à environ 2800 °C. Ce filament, lorsqu'il est parcouru par un courant électrique, atteint une température suffisamment élevée pour émettre des électrons par un phénomène appelé émission thermionique.



FigureII-6 : Système d'évaporation par canon à électron.

2. Accélération et déviation des électrons

Une fois émis, les électrons sont accélérés par un champ électrique. Ce champ est généré entre deux électrodes, ce qui permet aux électrons d'acquérir une énergie cinétique suffisante pour interagir avec le matériau cible.

3. Interaction avec le matériau à évaporer

Les électrons accélérés sont ensuite déviés par un champ magnétique vers le matériau à évaporer, qui est placé dans un creuset. Cette déviation permet de diriger précisément les électrons vers la cible.

Creuset : Le matériau à évaporer (par exemple, des métaux tels que l'aluminium, le tungstène ou d'autres alliages) est placé dans ce creuset. L'énergie cinétique des électrons provoque un échauffement rapide du matériau jusqu'à son point d'évaporation.

1-a-4- Grandeurs caractéristiques de l'évaporation sous vide:

1- Pression de vapeur saturante :

Dans l'évaporation sous vide, le matériau à déposer est vaporisé sous un vide moléculaire (10^{-5} à 10^{-7} Torr) (vide moléculaire est caractérisé par l'absence de molécules de gaz dans un espace donné.), ce qui fait que les atomes (ou molécules) évaporés se déplacent en ligne droite (sans collision) de la source d'évaporation vers le substrat.

La pression de vapeur saturante est la pression d'équilibre du mélange bi-phasique entre le solide (ou le liquide) et le gaz d'un même élément. En thermodynamique classique, on calcule cette pression à partir de la relation de Clapeyron

$$\text{Log } P_v = A - \frac{H}{RT} \quad (\text{II-1})$$

Avec:

A : constante caractéristique du matériau.

H : chaleur de vaporisation.

R : constante des gaz parfaits,

2- Flux d'espèces évaporées :

C'est le nombre d'atomes émis par la source d'évaporation par unité de temps et par unité de surface. Il dépend directement de la pression de vapeur :

$$\Phi_e = P_v / (2\pi mKT)^{1/2} \quad (\text{II-2})$$

Avec:

m : masse d'une particule.

k : constante de Boltzmann, $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K

3- Taux massique d'évaporation :

C'est la masse de matériau évaporée par unité de temps et par unité de surface de la source.

$$\Gamma_e = m\Phi_e = P_v \left(\frac{m}{2\pi KT} \right)^{1/2} \quad (\text{II-3})$$

Expression plus pratique de cette formule :

$$\Gamma_e = aP_v \left(\frac{M}{T} \right)^{1/2} \quad (\text{II-4})$$

Avec :

Γ_e : taux massique exprimé en $\text{g s}^{-1} \text{cm}^{-2}$

M : masse atomique du matériau exprimée en gramme.

T : température absolue exprimée en degré Kelvin.

$a = 5.83 \cdot 10^{-2}$ pour PV exprimé en Torr.

$a = 4.38 \cdot 10^{-2}$ pour PV exprimé en mbar.

Remarque : Pour obtenir des vitesses de dépôt significatives, les taux massiques évaporation doivent atteindre au moins $10^{-4} \text{ g s}^{-1} \text{cm}^{-2}$, donc il faut que la pression de vapeur supérieur de 10^{-5} à 10^{-7} Torr

4- Taux massique de dépôt :

C'est la masse de matériau arrivant sur le substrat par unité de surface et par unité de temps

$$\Gamma_d = m\Phi_d \quad (\text{II-5})$$

Ce taux dépend :

- du taux massique d'évaporation
- de la taille de la surface de la source (creuset)
- de la géométrie de la source - de la position et de l'orientation du substrat par rapport à la source
- Il faut noter que: $\Gamma_d < \Gamma_e$

5- Vitesse de dépôt

C'est l'épaisseur de la couche mince déposée sur le substrat par unité de temps. Elle s'écrit :

$$V_d = \alpha \Gamma_d / \rho_{cm} \quad (\text{II-6})$$

Avec :

α : coefficient de collage, représentant le pourcentage de la masse du matériau adhérent au substrat.

ρ_{cm} : masse volumique du matériau déposé sous forme de couche mince.

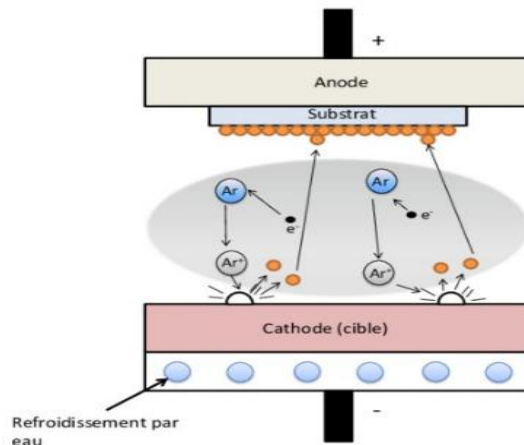
En général ρ_{cm} est plus faible que la masse volumique du matériau massif.

1-b. La pulvérisation cathodique:

1-b-1- Principe :

Le principe de la pulvérisation cathodique, appelée encore "sputtering", est d'utiliser l'énergie d'un plasma (gaz en partie ionisé) à la surface d'une cible (cathode), pour arracher un à un les atomes du matériau et les déposer sur le substrat. Une tension de quelques kV appliquée entre l'anode et la cathode entraîne une décharge luminescence si la pression de gaz neutre est appropriée (10 à 500 mTorr). Les ions du gaz neutre bombardent violemment la cible polarisée négativement, pulvérisant ainsi les atomes

de surface qui vont se déposer sur le substrat. A l'échelle macroscopique, on pourrait comparer ce phénomène physique à la casse au billard.



FigureII-7 : Système de pulvérisation cathodique

En pulvérisation cathodique nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive.

- **Dans la pulvérisation simple :**

L'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre, c'est-à-dire que l'on produit un vide de 10^{-6} torr. On injecte ensuite le gaz d'argon pur pour créer le plasma.

- **Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive :**

La pulvérisation cathodique réactive diffère de la pulvérisation cathodique conventionnelle (simple) en ce qu'elle utilise un gaz réactif par exemple de l'oxygène O_2 ou de Fluor F_2 ..., en plus du gaz inerte (Ar, N_2) pour former des composés chimiques sur le substrat. Cette technique permet de déposer des couches minces de matériaux composés, tels que des oxydes, des nitrures ou des carbures, avec des propriétés spécifiques et contrôlées.

Critère	Pulvérisation Simple	Pulvérisation Réactive
Type de Gaz	Gaz inerte (ex. argon)	Gaz réactif + gaz inerte (ex. O_2)
Produits Déposés	Films métalliques purs	Composés céramiques (oxydes nitrures)
Complexité	Processus simple et stable	Plus complexe avec risques d'instabilité
Applications	Revêtements décoratifs conducteurs	Revêtements spécialisés pour l'industrie

1-b-2- Les étapes du dépôt par Sputtering :

- Injection du gaz plasmagène (généralement Ar) à faible pression ;
- Création du plasma par application d'une ddp (DC ou RF) ;
- Ionisation des atomes du gaz plasmagène (Ar^+) ;

- Accélération des ions du gaz par la ddp appliquée;
- Bombardement des atomes de la cible par les ions accélérés ; (L'arrachage d'atomes superficiels se produira lorsque l'énergie effectivement transférée dépassera l'énergie de liaison des atomes. Cette technique présente l'avantage d'utiliser des matériaux de toutes les variétés, sauf pour les matériaux diélectriques.
- Dépôt des atomes arrachés de la cible sur le substrat.

1-b-3- Modes de fonctionnement de la pulvérisation cathodique :

Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante)

Mode DC:

Le procédé DC fonctionne entre 66,7 et 1,3 Pa. La pulvérisation cathodique en mode DC est une méthode de dépôt de couches minces qui utilise un courant continu (DC) pour générer un plasma et bombarder un matériau cible. Dans ce processus, le matériau cible est placé dans une chambre à vide et est soumis à un champ électrique généré par une cathode. Lorsque le courant continu est appliqué, des électrons sont arrachés à la cathode, créant un plasma d'ions positifs et d'électrons libres.

Les ions positifs du plasma sont accélérés vers le matériau cible, provoquant l'éjection d'atomes du matériau cible. Ces atomes se déposent ensuite sur un substrat pour former une couche mince. La pulvérisation cathodique en mode DC est largement utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs, de l'électronique et de la microélectronique pour fabriquer des dispositifs tels que des transistors, des capteurs et des revêtements optiques.

Cette méthode de dépôt de couches minces offre un contrôle précis de l'épaisseur et de la composition des couches, ainsi qu'une bonne adhésion aux substrats. Elle permet également de produire des films minces de haute qualité avec des propriétés spécifiques pour répondre aux besoins des applications électroniques et optiques.

Mode RF (radio fréquence):

Dans des systèmes à courant continu les charges électriques des ions positives bombardant la cible s'accumulent à sa surface. Elles y créent un champ électrique qui repousse les ions du plasma, ce qui a pour effet de réduire considérablement l'efficacité de la pulvérisation. Pour contourner cette difficulté, on utilise une tension de polarisation alternative (5-30MHz). Pendant l'alternance négative, les ions vont pulvériser la cible et pendant l'alternance positive, les électrons vont neutraliser les charges positives accumulées sur la cible (adapté pour tous les matériaux, simples ou composés, conducteurs ou diélectriques);

Modes magnétron, (ajout de d'aimants pour augmenter le rendement (la vitesse du dépôt).

Dans la cathode magnétron, le champ magnétique est perpendiculaire au champ électrique et les électrons suivent une cycloïde. Ils quittent la cathode perpendiculairement à celle-ci, mais leur trajectoire est rapidement incurvée par le champ magnétique pour s'orienter finalement vers la cathode. Globalement, les électrons suivent un mouvement parallèle à la cathode. Ils se retrouvent piégés par les lignes de champ magnétique (baisse l'échauffement du substrat au bombardement des électrons secondaires).

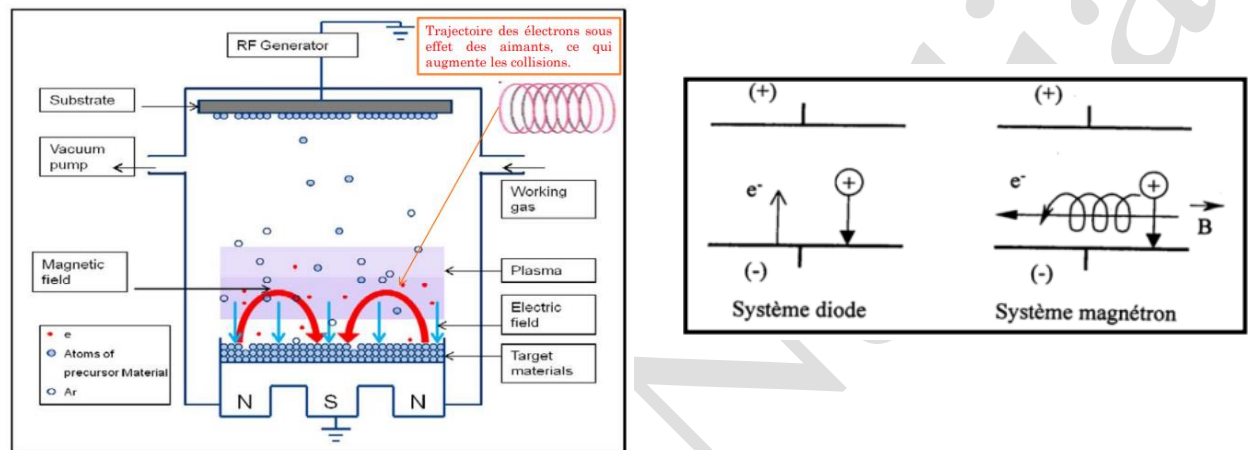
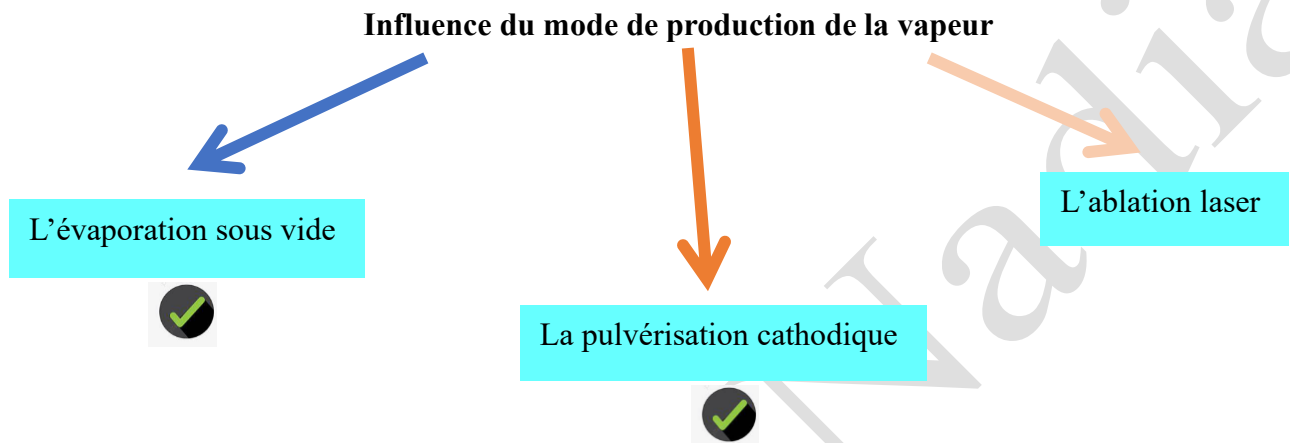


Figure II-8 : système de pulvérisation par mode magnétron

Comparaison entre les trois modes de création de plasma

Critère	Mode DC	Mode RF	Mode Magnétron
Source d'Alimentation	Courant continu	Courant alternatif (radiofréquence)	Courant continu avec champ magnétique
Type de Matériaux	Convient aux matériaux conducteurs et magnétiques	Peut traiter des matériaux conducteurs et non conducteurs (ex. oxydes)	Principalement pour les métaux et alliages
Ionisation du Gaz	Ionisation directe par courant continu	Ionisation par alternance, évitant l'accumulation de charge sur la cible	Utilise un champ magnétique pour piéger les électrons
Taux de Dépôt	Taux de dépôt modéré	Taux de dépôt généralement inférieur au DC, mais améliorable avec des champs magnétiques puissants	Taux de dépôt élevé grâce à l'efficacité du champ magnétique

Complexité du Système	Relativement simple	Plus complexe, nécessite un équipement spécifique pour la radiofréquence	Complexe en raison de l'ajout d'aimants
Applications	Revêtements métalliques, circuits électroniques	Dépôts d'oxydes, films minces variés	Revêtements spécialisés, films minces de haute qualité



1-c. Ablatin Laser :

La technique de dépôt des couches minces par ablation laser pulsé (PLD) est un procédé physique en phase vapeur qui utilise un laser de haute puissance pour éjecter des particules d'une cible.

1-c-1 Mécanismes de l'Ablation Laser Pulsé

Lorsqu'un faisceau laser UV est focalisé sur la cible, l'énergie du laser est absorbée par le matériau. Si cette énergie dépasse un certain seuil (appelé seuil de claquage), elle provoque la vaporisation et l'éjection de particules. Cette interaction génère une plume-plasma composée d'ions, d'électrons et d'atomes neutres.

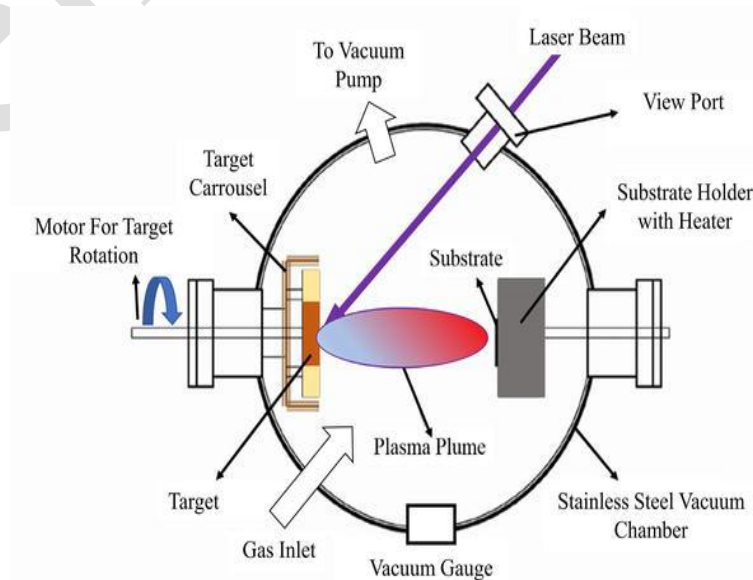


Figure II-9 : système d'ablation laser

Les longueurs d'onde UV (généralement entre 190 nm et 400 nm) sont fortement absorbées par la plupart des matériaux, ce qui permet une interaction efficace entre le laser et la cible.

Les particules éjectées se regroupent près de la surface de la cible, formant une couche dense appelée **couche de Knudsen**. Cette couche est essentielle pour le transfert efficace des particules vers le substrat.

La plume-plasma se dilate et se déplace vers le substrat, où les particules se condensent pour former un film mince.

Les particules issues du plasma se déposent sur le substrat, entraînant la nucléation et la croissance du film mince. Les propriétés du film dépendent des paramètres expérimentaux tels que la fluence du laser, la pression ambiante et la température du substrat.

2- l'état électrique du substrat :

Si la polarisation du substrat est créée avant la mise en phase vapeur du matériau à déposer, les ions Argon vont pulvériser directement le substrat, ce qui permet de le débarrasser de ses impuretés de surface (oxydes, vapeur d'eau...) et d'améliorer l'adhérence du dépôt.

3- Influence de la nature du milieu :

Gaz dans le milieu :

Lorsqu'un gaz inerte (comme l'argon) est utilisé, il permet une bonne ionisation et un transport efficace des particules éjectées de la cible vers le substrat. Cela favorise un dépôt uniforme et de haute qualité. L'introduction de gaz réactifs (comme l'oxygène ou l'azote) peut modifier la chimie du dépôt, permettant la formation de composés tels que des oxydes ou des nitrures. Cela influence les propriétés chimiques et physiques des films déposés.

Pression du Milieu :

La pression dans la chambre de dépôt affecte le libre parcours moyen des particules. À basse pression, les particules peuvent se déplacer plus librement vers le substrat, réduisant les collisions avec d'autres molécules de gaz et minimisant la contamination. À des pressions plus élevées, les collisions entre les particules et les molécules de gaz peuvent entraîner une perte d'énergie cinétique, affectant la qualité du dépôt.

Transport des Particules :

Le milieu détermine comment les particules éjectées interagissent pendant leur transport vers le substrat. Par exemple, dans un milieu gazeux, les particules peuvent subir des collisions qui modifient leur trajectoire et leur énergie, influençant ainsi leur capacité à adhérer au substrat.

Effets Thermiques :

La température du milieu peut également jouer un rôle important. Une température élevée peut favoriser la diffusion des atomes sur le substrat, améliorant ainsi l'homogénéité du film déposé. Inversement, une température trop élevée peut entraîner une dégradation ou une réaction indésirable avec le substrat.

II-2-3. Les techniques CVD (Techniques d'élaboration par voie chimique) :

Ce procédé consiste à placer le substrat dans une enceinte dans laquelle on fait circuler un composé du matériau à déposer sous forme gazeuse. Le substrat est chauffé à une température telle que lorsque la molécule du composé gazeux le touche, elle se décompose ou réagit pour produire un matériau solide (celui que l'on cherche à déposer) et un composé gazeux.

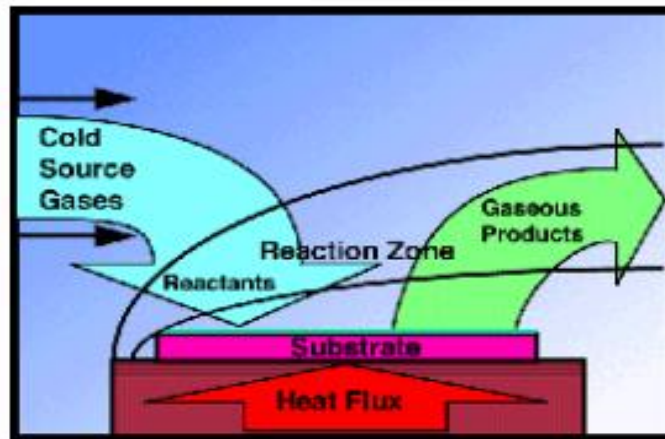
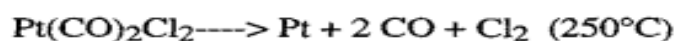
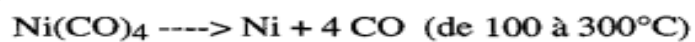


Figure II-10 : Schéma de principe du dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Par exemple on peut obtenir un dépôt de nickel ou de platine à partir des réactions :



Remarque :

L'étude de l'homogénéité et des caractéristiques des dépôts dans un réacteur CVD est complexe et conduit à une modélisation numérique couplant la mécanique des fluides, la thermique et la cinétique de réaction chimique.

Les dépôts de couches minces peuvent être effectués dans des chambres de réaction (réacteur), soit en phase liquide ou vapeur

II-2-3-1. Variantes du dépôt chimique en phase vapeur :

Il existe plusieurs formes de CVD. Ces procédés diffèrent les uns d'autres selon le moyen dont les réactions chimiques sont initiées et par les conditions du procédé. D'une autre façon, Les techniques CVD sont différenciées par le type d'énergie utilisée pour activer la réaction chimique.

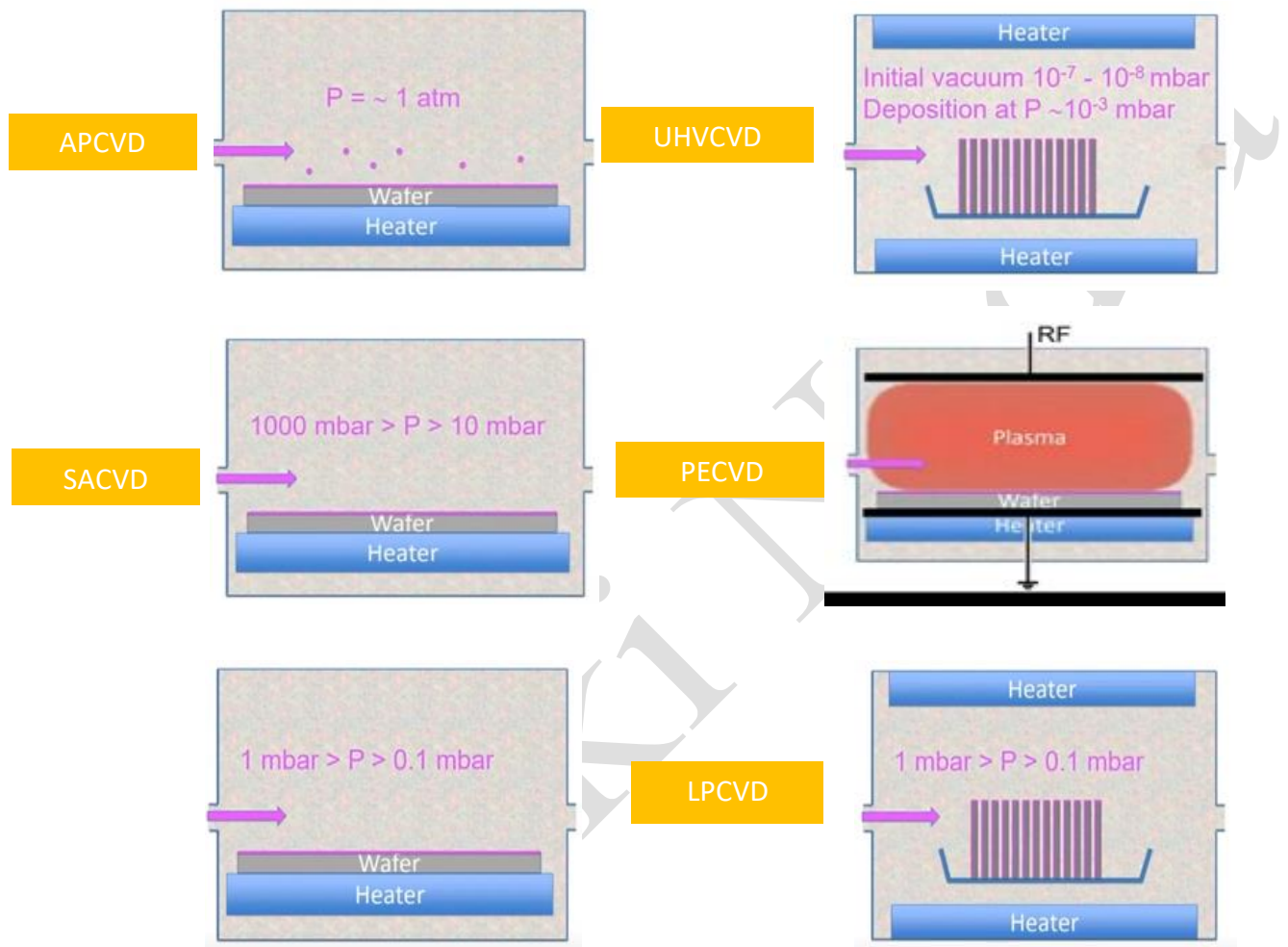


Figure II-11 : les différentes techniques de CVD en phase vapeur

Atmospheric pressure CVD (APCVD) : réalisée à pression atmosphérique ($1 \text{at} = 100.00 \text{Pa}$).

Sub-atmospheric CVD (SACVD) : réalisée à pression entre $0.99 \text{atm} < P < 0.009 \text{ atm}$.

Low-pressure CVD (LPCVD) : réalisée à pression sous-atmosphérique. Les pressions réduites tendent à augmenter l'uniformité des films le long des substrats. La plupart des procédés CVD actuels sont LPCVD ($10\text{-}100 \text{ Pa}$)

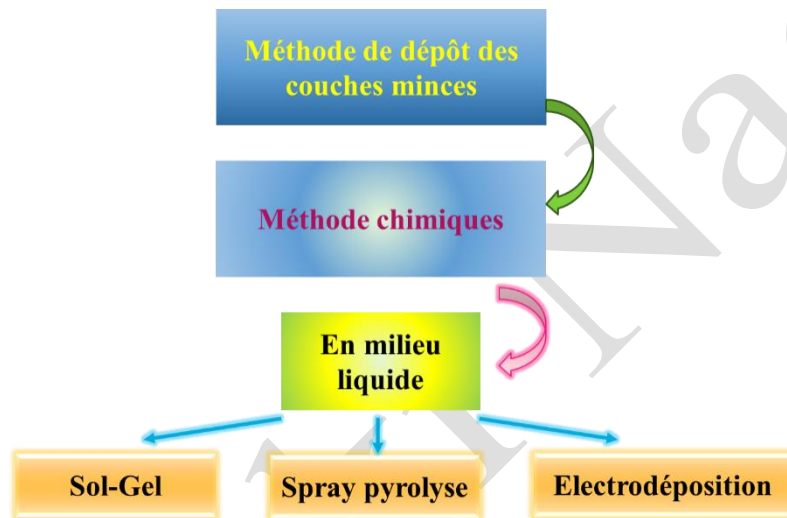
Ultrahigh vacuum CVD (UHVCVD) : réalisée à pression très basse, typiquement sous 10^{-6} Pa ($\sim 10^{-8} \text{ torr}$).

Plasma –Enhanced (PECVD) – (dépôt assisté par plasma) dans lequel un plasma est employé pour augmenter le taux de réactions des précurseurs. Cette variante permet le dépôt à des températures plus faibles.

Metal-organic (MOCVD) : procédés CVD utilisant des précurseurs métallo-organiques particulièrement prisée dans l'industrie des semi-conducteur III-V.

Chaque technique de dépôt chimique en phase vapeur a ses propres avantages et applications spécifiques en fonction des conditions de pression, d'activation des réactions chimiques et de contrôle de la qualité du film.

II-2-3-2 Variantes du dépôt chimique en phase liquide :



a- Sol-Gel:

- L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ».
- Les principales applications des revêtements sol-gel ont pour objet la modification des propriétés optiques : coloration, antireflet, absorption des UV...

Le procédé sol gel est une méthode dite de chimie douce qui repose sur des mécanismes réactionnels contrôlés, prenant place en solution liquide et généralement à température ambiante. Ces mécanismes sont basés sur la transformation d'une solution liquide (sol) en un solide (un gel sec appelé xerogel) via un processus de polymérisation inorganique.

Les réactions clés dans la polymérisation inorganique incluent :

Hydrolyse : L'ajout d'eau permet la décomposition des précurseurs inorganiques (comme les alcools métalliques) pour former des hydroxydes (M-OH) .

Condensation : Cette réaction permet la formation de liaisons entre les groupes hydroxyles (M-OH) et les précurseurs, conduisant à la formation de réseaux tridimensionnels (M-O-M).

a-1. Les différentes techniques de dépôt des couches minces par voie Sol-Gel:

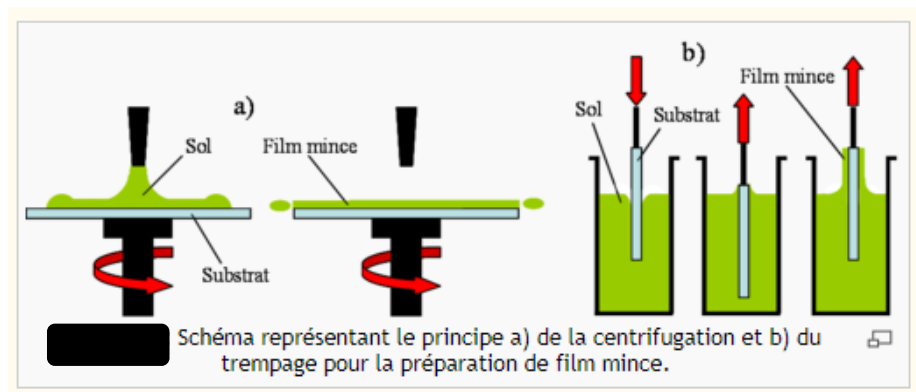


Figure II-12 : Les différentes techniques de Sol-Gel

Spin coating

- Déposition de la solution
- rotation
- séchage

Dip coating

- Immerger le substrat dans la solution
- Retirer le substrat avec V constante
- séchage pour éliminer le solvant

Traitement thermique nécessaire

b- Spray pyrolyse:

Spray pyrolyse est le nom le plus courant donné à cette technique. Il se compose de : **spray** et **pyrolyse**. Spray est un mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur. Pour la pyrolyse, est un processus de **décomposition thermique** d'une source pour libérer un métal ou un composé.

b-1 Classification des techniques de spray pyrolyse :

La classification de la technique de pyrolyse par pulvérisation (spray pyrolyse) est généralement attribuée au type de l'atomiseur utilisé dans le système. Il existe trois grands types d'atomiseurs :

Spray pyrolyse ultrasonique

Spray pyrolyse pneumatique

Spray pyrolyse électrostatique



✓ **Spray pyrolyse électrostatique :**

Les pistolets des systèmes par pulvérisation électrostatique sont dotés d'une buse qui contient une électrode pour appliquer une charge électrique (positive ou négative) à la solution lorsqu'elle est expulsée de l'appareil. Cette charge augmente la force d'attraction et permet aux gouttelettes d'enrober totalement et d'adhérer ainsi à toute la surface sur laquelle elles sont dirigées, même si elles sont de forme irrégulière. (Le produit est chargé négativement par le pulvérisateur et devient attiré par les surfaces de manière consistante ; ce qui permet une couverture uniforme à 100%. Les gouttelettes chargées négativement recherchent une surface neutre pour couvrir l'espace et neutraliser leur charge).

✓ **Spray pyrolyse pneumatique :**

C'est l'effet de la pression qui provoque la pulvérisation du liquide en fines gouttelettes.

✓ **Spray pyrolyse ultrasonique :**

La solution peut être atomisée en passant sur la surface vibrante et la vibration (ultrasons) brise le liquide en gouttelettes



Figure II-13 : Les différents types d'atomiseur

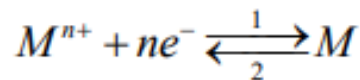
c- Revêtements par électrodéposition :

Les revêtements sont appliqués afin d'améliorer les performances du conducteur, d'augmenter la dureté, d'assurer la protection contre la corrosion ou en fin à usage décoratif (brillance).

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une ou plusieurs couches superficielles sur un métal pour conférer à cette surface les différentes propriétés désirées.

L'électrodéposition est une réaction d'oxydoréduction qui est déclenchée par une source de courant. Le bain d'électrolyse contient le sel métallique approprié, le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel il baigne les ions métalliques.

M^{n+} de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode où l'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction :



Lors de l'électrodéposition, la nécessité d'ajouter des sels métalliques dans le bain électrolytique dépend de la configuration de l'anode. Voici une explication détaillée concernant l'utilisation d'une anode en métal pur et une anode de métal inerte :

Anode en Métal Pur :

Lorsque l'anode est en métal pur (par exemple, cuivre, nickel), elle se dissout dans la solution électrolytique pour libérer des cations métalliques. Ce processus est essentiel pour maintenir une concentration adéquate de ces cations dans le bain électrolytique, ce qui facilite le dépôt sur la cathode. La réaction à l'anode peut être décrite comme suit :



Dans ce cas, il n'est généralement pas nécessaire d'ajouter des sels métalliques supplémentaires dans le bain électrolytique, car la dissolution de l'anode fournit déjà une quantité suffisante de cations métalliques.

Anode Inerte :

Si l'anode est inerte (par exemple, en platine ou en graphite), elle ne se dissout pas et donc ne libère pas de cations métalliques. Dans ce cas, il est nécessaire d'ajouter des sels métalliques au bain électrolytique pour fournir les ions nécessaires au dépôt à la cathode.

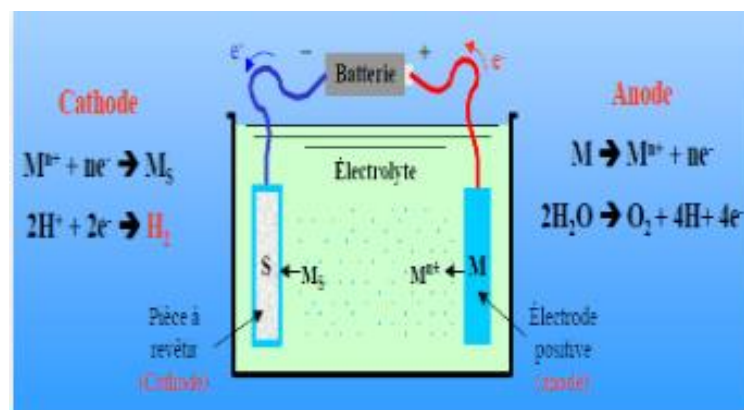


Figure II-14 : système électrodéposition chimique

c-1 Paramètres influençant l'électrodéposition:

La réaction de déposition électrolytique et la qualité de dépôt obtenu dépend de plusieurs paramètres tels que :

- Le potentiel ou la densité de courant imposé à la cathode,
 - La nature et la composition du bain,
 - La température d'électrolyse,
 - Les conditions hydrodynamiques (agitation) pour assurer la diffusion des espèces.
 - La surtension de dégagement d'hydrogène à la cathode au cours de l'électrolyse.
 - La nature du métal à déposer,
 - La nature du substrat et son état de surface,
- Paramètres Electrochimiques** (indicated by blue arrows pointing to the first two items)
- Paramètres physiques** (indicated by orange arrows pointing to the third, fourth, and fifth items)
- Configuration des Électrodes** (indicated by grey arrows pointing to the sixth and seventh items)

Exemple :



La source principale d'ions Zn^{+2} est constituée par le sulfate de zinc.

* Citrate de sodium évite la précipitation d'hydroxyde de Zinc.

* Acide Borique minimise le dégagement d'hydrogène dans le voisinage immédiat de la cathode et permet ainsi de fixer le pH de la solution.

* On ajoute un sel neutre comme le sulfate de magnésium, le sulfate de sodium ou chlorure de sodium pour améliorer la conductivité du bain.

Chapitre III

Caractérisation des couches minces

III-1 Introduction:

Les caractérisations physico-chimiques qui doivent être effectuées sur les couches minces dépendent des applications visées. Néanmoins, un certain nombre d'entre elles peuvent être effectuées de manière systématique, afin de qualifier les échantillons.

III-2 Caractérisation morphologique

III-2-1 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB/ SEM) est peut-être la technique la plus utilisée dans le domaine des couches minces et leur caractérisation. Cet outil est utilisé pour visualiser la morphologie de la surface (forme, taille des grains, rugosité) et l'épaisseur des couches minces.

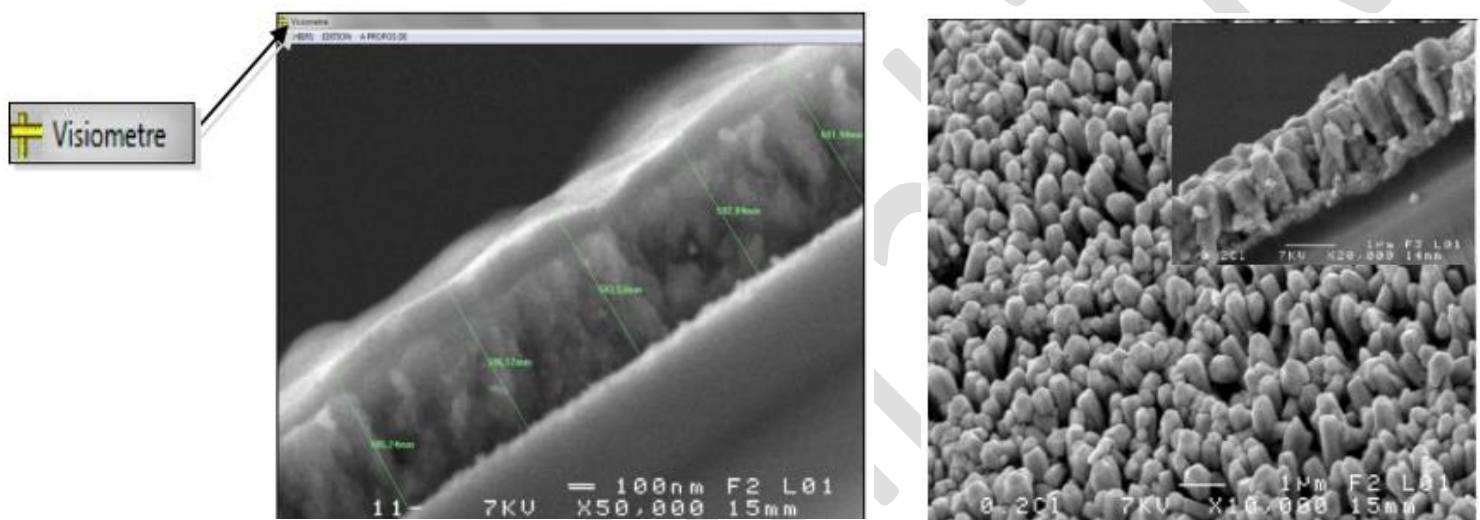


Figure III-1 : Une coupe transversale (a) et longitudinale (b) d'une couche mince d'oxyde de zinc.

III-2-2 Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX-EDS) :

La spectroscopie à dispersion d'énergie est une technique analytique utilisée pour identifier et quantifier les éléments chimiques présents dans un échantillon. Elle est couramment associée à des instruments tels que le microscope électronique à balayage (MEB) ou le microscope électronique à transmission (MET). L'EDX repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons (provenant du MEB ou du MET) et les atomes de l'échantillon. Lorsque les électrons du faisceau frappent l'échantillon, ils excitent les électrons des couches internes des atomes. Ce processus génère des rayons X caractéristiques, dont l'énergie est spécifique à chaque élément chimique. En mesurant l'énergie de ces rayons X, on peut identifier les éléments présents dans l'échantillon.

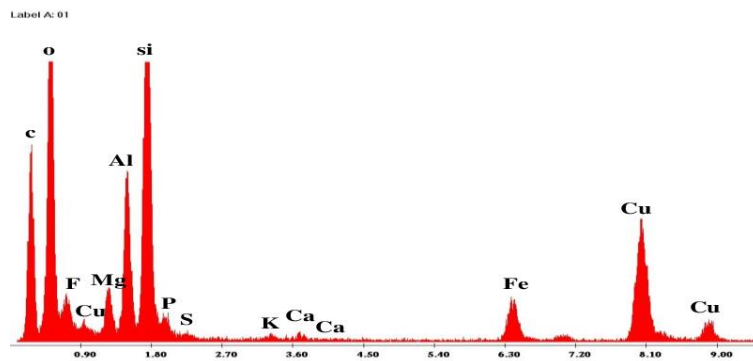


Figure III-2 : Analyse qualitative par EDX

III-2-3 Image J :

ImageJ est un outil puissant et gratuit pour extraire certaines propriétés des couches minces à partir d'images ou de données spectroscopiques.

- ✓ Analyse de Morphologie (SEM, AFM, Microscopie Optique) : Rugosité superficielle, Taille des grains/particules
- ✓ Analyse Optique (Transmittance/Reflectance UV-Vis) : Extraction de données depuis des spectres, Calculez l'absorbance (A) à partir de la transmittance (T) et Gap optique
- ✓ Épaisseur des Couches Minces

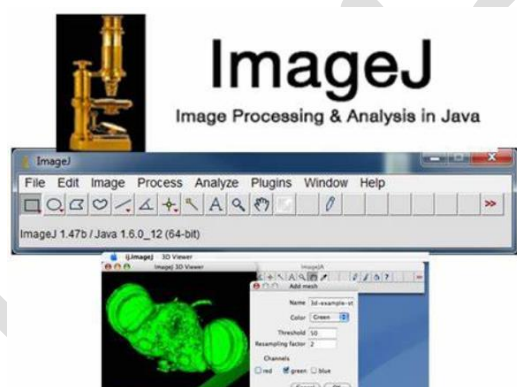


Figure III-3 : Interface principale du logiciel ImageJ utilisée pour le traitement et l'analyse d'images.

III-2-4 Microscope à force atomique (AFM) :

Le **microscope à force atomique** (AFM pour *atomic force microscope*) est un instrument de microscopie de surface (permettant de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon (rugosité)) utilisé pour observer des échantillons à l'échelle nanométrique.

Pour détecter les mouvements du levier en réponse aux interactions forces, un laser est généralement utilisé. Le laser est dirigé sur le levier et réfléchi vers un détecteur. Lorsque la pointe de la sonde interagit avec la surface de l'échantillon, cela provoque des mouvements du levier qui modifient la position du laser réfléchi. En mesurant ces variations, l'AFM peut cartographier la topographie de la surface de l'échantillon avec une résolution extrêmement fine.

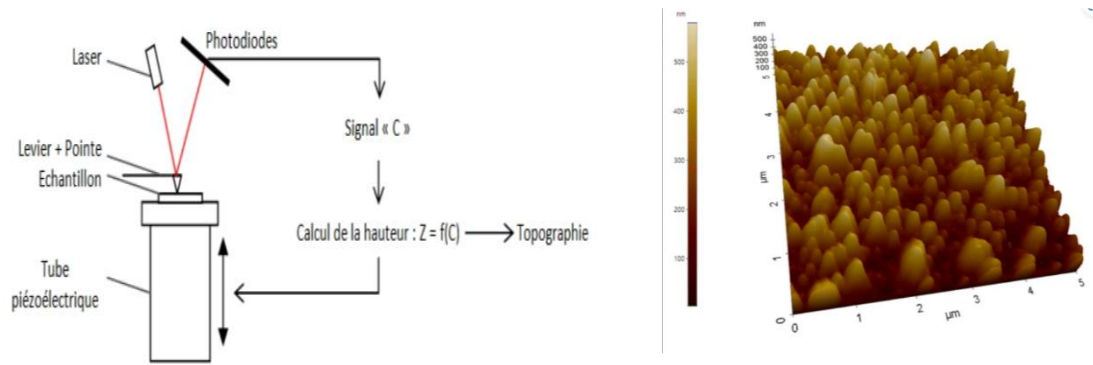


Figure III-4 : Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM) en mode contact, illustrant les composants clés et le calcul de la topographie de surface.

III-3 Caractérisation structurale :

III-3-1 Diffraction des rayons X :

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique de caractérisation non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différents matériaux cristallisés, qu'ils soient massifs, sous forme de poudre ou de dépôts. En laboratoire, cette technique est principalement appliquée aux matériaux inorganiques : minéraux, métaux, alliages, céramiques. La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10 \text{ nm}$) sur un échantillon orienté ou non. Le rayonnement pénètre le cristal. Il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. Le principe Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg :

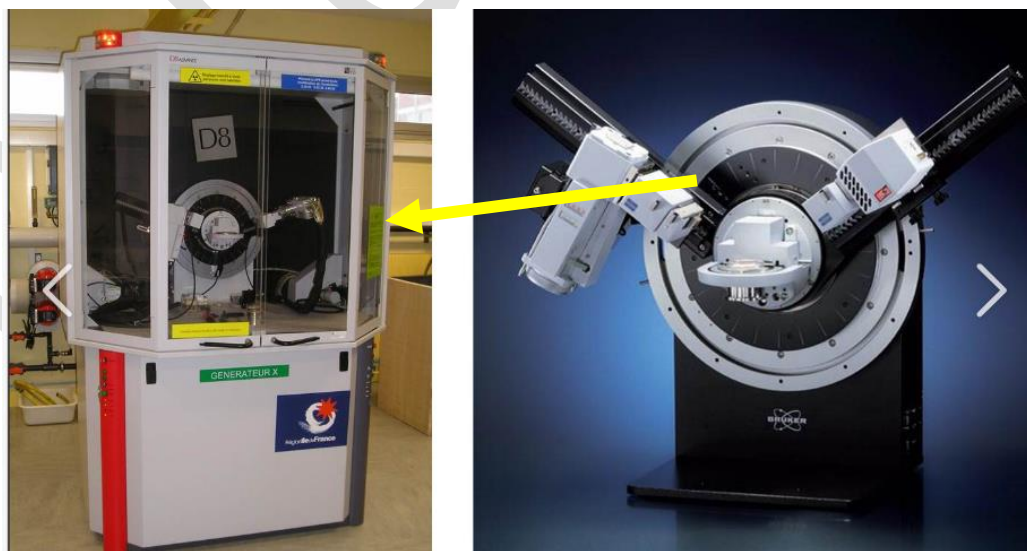


Figure III-5 : Diffractomètre à Rayons X pour Poudres (DRX)

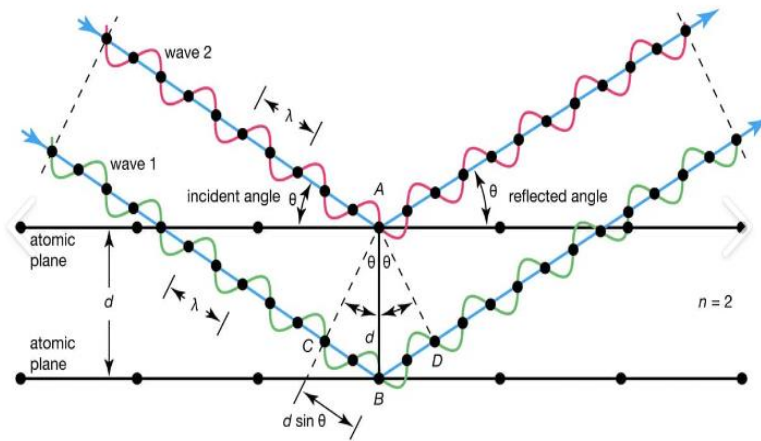


Figure III-6 : Principe de la Diffraction des Rayons X (DRX) selon la Méthode de Scherrer

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

Où, n : est un entier qui représente l'ordre de la diffraction.

λ : est la longueur d'onde du faisceau incident

$d_{(hkl)}$: la distance inter-réticulaire du réseau cristallin.

θ : représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon

Le spectre enregistré lors de l'analyse de l'échantillon est lu par le logiciel (High score X' pert). Des pics apparaissent sur le spectre, correspondent à des familles de plan (hkl). Afin d'identifier chaque famille, il faut se référer aux fichiers ASTM ou bien JCPDS (American Society for Testing Materials).

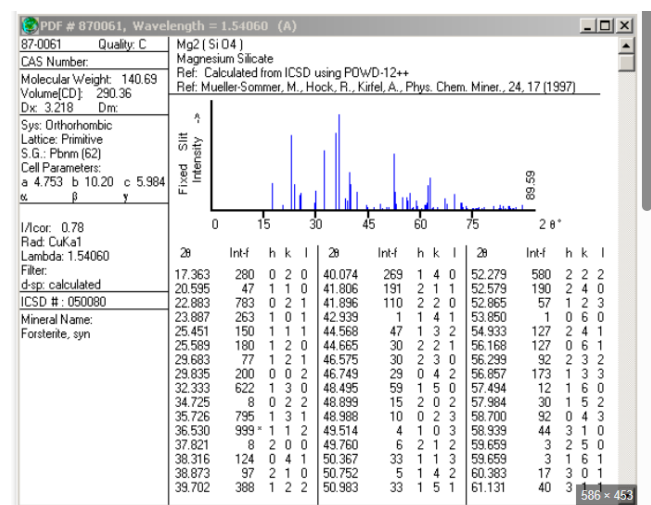
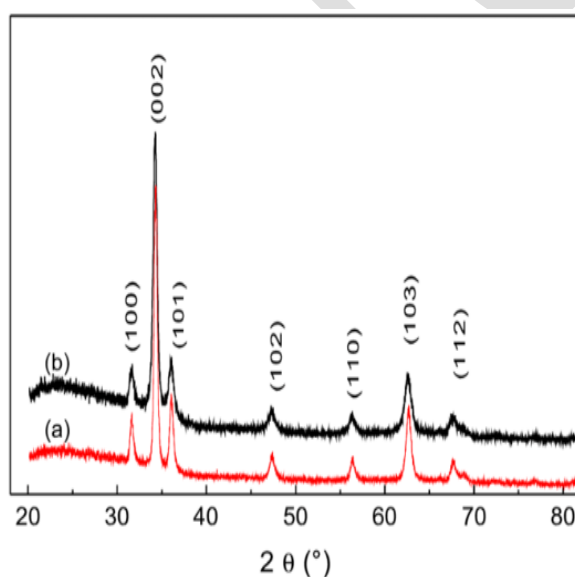


Figure III-7: Spectre DRX des couches minces de ZnO et fiche JCPDS

How to Calculate Crystallite Size (X-per High Score)

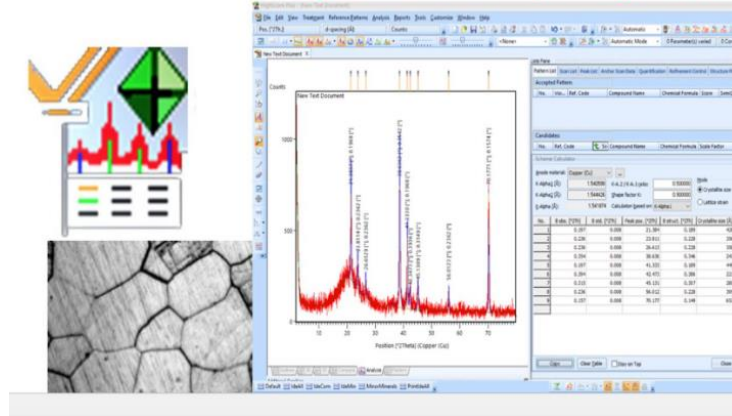


Figure III-8: X'pert HighScore logiciel d'analyse de diffraction de rayons X

L'analyse quantitative des diagrammes de diffraction X permet de déterminer plusieurs paramètres *structuraux fondamentaux*, dont :

a- Détermination de paramètres de maille :

La connaissance de la position de chaque pic et des indices de Miller (hkl) des plans diffractant associés permet de calculer les paramètres de maille. Le paramètre de maille est relié aux indices (hkl) et à la position des pics d_{hkl} de la structure cubique ($a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) par exemple, donnée par la relation suivante :

$$d^2 = \frac{a^2}{h^2+k^2+l^2} \quad (\text{III-2})$$

b- Détermination la taille des cristallites:

À partir du diagramme de diffraction Il est possible de calculer (approximer) les tailles des cristallites, à condition qu'elle soit suffisamment petite, typiquement inférieure à 100nm. On utilisera la formule de Scherrer qui relie la largeur des pics de diffraction à la taille des cristallites selon la relation suivante :

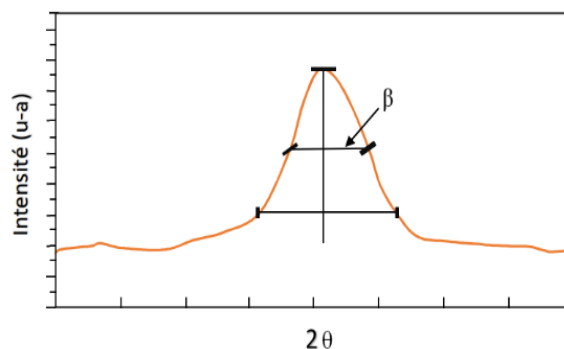


Figure III-9 : Représentation de la largeur à mi-hauteur (β) sur un pic de diffraction des rayons X

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III-3})$$

Où :

K : La valeur du facteur k dépend de la géométrie et de la morphologie des cristallites. Puisqu'il est difficile de connaître la forme exacte des grains dans nos couches minces polycristallines, on suppose généralement qu'ils ont une **forme sphérique** (approximation sphérique). Pour cette géométrie, la constante mathématique correspondante est d'environ 0.9.

D : est la taille de cristallite.

λ : la longueur d'onde du faisceau des rayons X.

θ : l'angle de diffraction.

β : la largeur à mi-hauteur. FWHM

c- Calcul de la contrainte :

Dans de couches minces, on distingue fondamentalement deux catégories de contraintes mécaniques : les contraintes totales, les micro-contraintes

1. **Les contraintes totales** : (macroscopiques de type I), résultant de la superposition : des contraintes thermiques (induites par les différences de coefficients de dilatation thermique entre le film et le substrat) et les contraintes intrinsèques (liées au procédé de dépôt : énergie d'adhésion, ...ect).

- Contraintes thermiques :

Elles sont calculées par :

$$\sigma_{thermique} = \frac{E_f}{1-\nu_f} \cdot (\alpha_s - \alpha_f) \cdot (T_d - T_m) \quad (\text{III-4})$$

E_f : Module d'Young du film,

ν_f : Coefficient de Poisson du film,

α_s, α_f : Coefficients de dilatation thermique du substrat et du film,

T_d : Température de dépôt,

T_m : Température de mesure (ambiante).

- Contraintes intrinsèques :

Elles dépendent de la technique de dépôt (PVD, CVD, pulvérisation, etc.). Pour un dépôt par pulvérisation cathodique, la contrainte intrinsèque est souvent modélisée par :

$$\sigma_{intrinsèque} = \frac{E_f}{(1-\nu_f)} \cdot \left(\frac{\gamma_s - \gamma_i}{h} \right) \quad (\text{III-5})$$

γ_s : Énergie de surface du substrat,

γ_i : Énergie d'interface film-substrat,

h : Épaisseur du film.

2. **Les micro-contraintes:** Ce sont des contraintes (dites de Type II), liées aux variations locales de déformation entre les grains. Elles sont causées par :

- Dislocations, défauts cristallins
- Interactions aux joints de grains
- Hétérogénéités locales

- **La relation entre la taille des grains et la micro-contrainte :**

La relation entre la taille des grains et la micro-contrainte est inversement proportionnel selon l'équation de **Williamson-Hall**

$$\beta \cos \theta = 4 \varepsilon \sin \theta + \frac{K \lambda}{D} \quad (\text{III-6})$$

Avec ;

β : largeur de pic à mi-hauteur (en radian)

ε : micro-contrainte

D : est la taille de cristallite.

λ : la longueur d'onde du faisceau des rayons X.

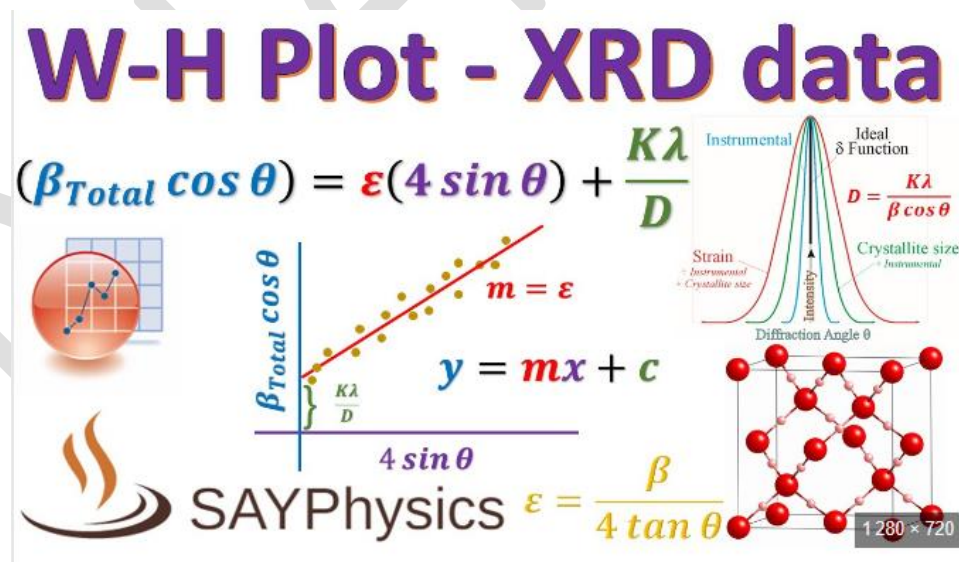


Figure III-10 : Analyse des Données XRD via le Graphe W-H (Williamson-Hall) à l'aide de logiciel Origin

III-4 Caractérisation optiques :

III-4-1 Spectrophotométrie UV-Visible-NIR :

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode physique non destructive, basée sur l'interaction matière/rayonnement. Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont faites. Le principe de cette méthode qui repose sur la transition d'un électron d'un atome ou d'une molécule de l'état fondamental vers un l'état excité, tout ceci se fait par une excitation par une onde électromagnétique (dans les domaines UV, visible et proche IR).

La transmission (T%), l'absorption (A%) et la réflectance (R%) des couches minces de furent déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible-IR

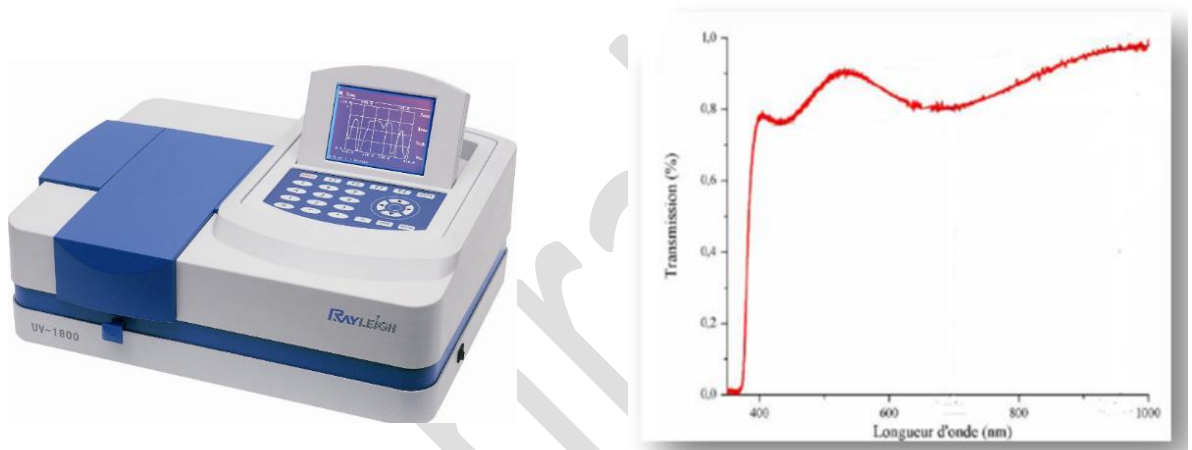


Figure III-11 : Spectrophotomètre UV-Vis Model UV-1800 , Spectre de Transmission en Fonction de la Longueur d'Onde .

Les spectres de transmission permettent de déterminer simultanément la largeur de la bande interdite (gap) et l'indice de réfraction du matériau.

a- Gap optique :

1- Méthode de la 1ère dérivée de la transmission (T)

Cette approche est plus simple et utilise directement le spectre de transmission.

Étapes :

- Mesurer la transmission (T)
- Obtenez le spectre $T(\lambda)$ ou $T(E)$.
- Calculer la 1ère dérivée de T par rapport à l'énergie :
- dT/dE montre un **pic « minima »** au niveau du gap optique (transition électronique).

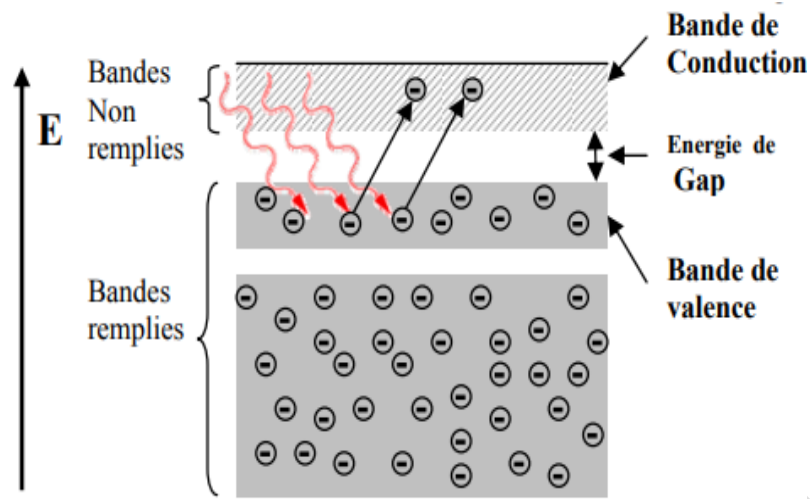


Figure III-12 : La structure des bandes d'un semi-conducteur

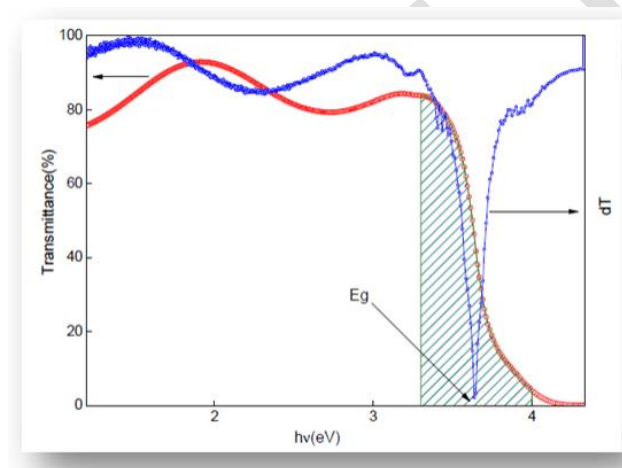


Figure III-13 : la 1ère dérivée de la transmission

2- Méthode de la 2ème dérivée de l'absorbance :

Cette méthode est utile pour identifier précisément le gap optique à partir des transitions électroniques.

Étapes :

- Mesurer l'absorbance (A)
- Obtenez le spectre d'absorbance $A(\lambda)$ ou $A(E)$ (où $E=hc/\lambda$ est l'énergie en eV).
- Tracer la 2ème dérivée de l'absorbance par rapport à l'énergie
- Le gap correspond au minimum ou au point d'inflexion de la courbe de dérivée.

3-Calcul du gap optique par la méthode de Tauc :

On peut déterminer la valeur du gap optique des couches minces élaborées, nous devons d'abord déterminer le coefficient d'absorption (α) Selon la loi de Beer-Lambert.

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{III-7})$$

α : le coefficient d'absorption

d : épaisseur de l'échantillon.

T : transmission mesurée.

Le gap s'exprime selon l'équation suivante :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{III-8})$$

Pour le gap d'énergie directe $n = \frac{1}{2}$

Pour le gap d'énergie indirecte $n = 2$

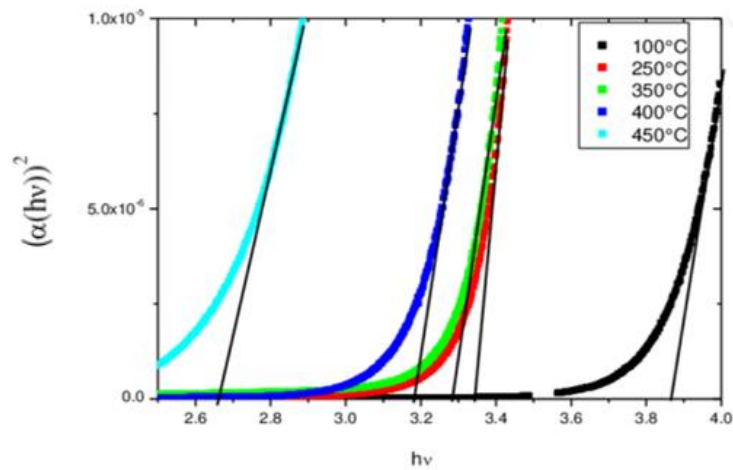


Figure III-14 : Variation de $(\alpha(h\nu))^2$ en Fonction de l'Énergie ($h\nu$) selon la loi de Tauc

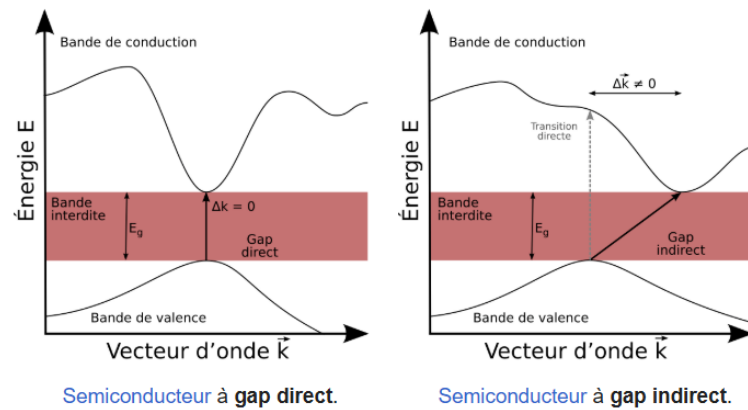


Figure III-15 : Structure de bandes de matériaux semi-conducteurs

b- Indices de réfraction :

L'indice de réfraction **n** de film est déterminé par les méthodes suivantes :

- Méthode des Franges d'Interférence (Pour Couches Transparentes)

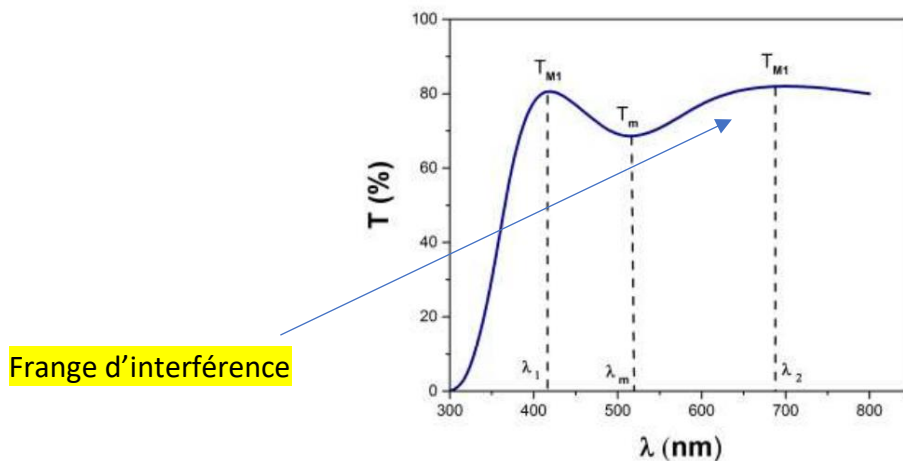


Figure III-16 : Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour la détermination de l'indice de réfraction.

$$n = \frac{\lambda_m \lambda_{m+1}}{2d(\lambda_{m+1} - \lambda_m)} \quad (\text{III-9})$$

Où, λ_m et λ_{m+1} sont les longueurs d'onde de deux maxima/minima consécutifs.

- Méthode de Swanepoel (Couches Minces sur Substrat)

$$N = 2S \left[\frac{T_M - T_m}{T_M \cdot T_m} \right] + \left[\frac{S^2 + 1}{2} \right] \quad (\text{III-10})$$

$$n_{12} = \sqrt{N + \sqrt{(N^2 - S^2)}} \quad (\text{III-11})$$

n : est l'indice de réfraction de la couche.

S : indice de réfraction du substrat

T_M : la transmittance maximale.

T_m : la transmittance minimale.

III-4-2 Spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie consiste à mesurer l'absorption de rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. L'absorption de rayonnement se traduit par la présence de **bandes d'absorption** caractéristiques de certaines liaisons. (La spectroscopie infrarouge est une technique puissante pour caractériser les couches minces en mesurant les interactions des molécules avec la lumière infrarouge).

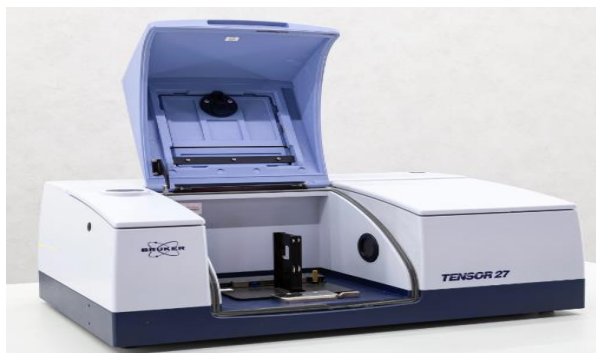


Figure III-17 : Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) de type Bruker Tensor 27

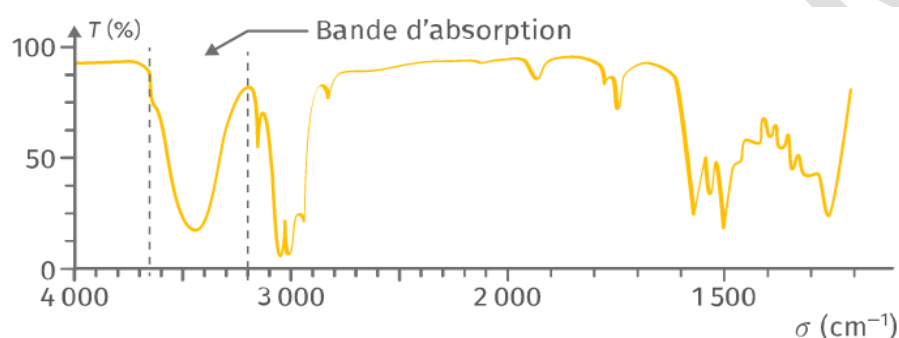


Figure III-18 : Spectre d'Absorption en Fonction du Nombre d'onde (cm^{-1})

L'identification de ces liaisons permet de déterminer les **groupes caractéristiques** (sont des arrangements spécifiques d'atomes au sein d'une molécule qui déterminent ses propriétés chimiques et physiques. Ces groupes sont responsables des réactions spécifiques que la molécule peut subir) présents dans la molécule et ainsi déterminer la **famille** à laquelle elle appartient.

Liaison	Nombre d'ondes σ (cm^{-1})
O – H (sans liaison hydrogène)	3 580-3 650 (bande fine)
O – H (avec liaison hydrogène)	3 200-3 400 (bande large)
N – H	3 100-3 500
C – H	2 800-3 100
C – H _{aldéhyde}	2 750-2 900

IV-5 Caractérisation électrique :

a- Mesure de la résistivité électrique :

La méthode de Van der Pauw

La méthode de van der Pauw s'applique à tout échantillon plat, homogène et compact de forme quelconque dont l'épaisseur d est petit par rapport aux dimensions latérales. Quatre contacts métalliques sont déposés de façon symétrique au bord de l'échantillon (voir Fig. III-17).

En appliquant un courant entre deux points consécutifs (I+1, I-2) et en mesurant une tension entre les deux autres points (V+3, V-4) on obtient une résistance $R_1 = V_{34}/I_{12}$. Afin d'obtenir une valeur précise de la résistivité de l'échantillon on mesure aussi, par une simple rotation cyclique, les résistivités $R_2 = V_{41}/I_{23}$, $R_3 = V_{12}/I_{34}$ et $R_4 = V_{23}/I_{41}$. La résistivité est donnée par :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \bar{R} \times d \times F\left(\frac{R_1}{R_2}\right) \quad (\text{III-12})$$

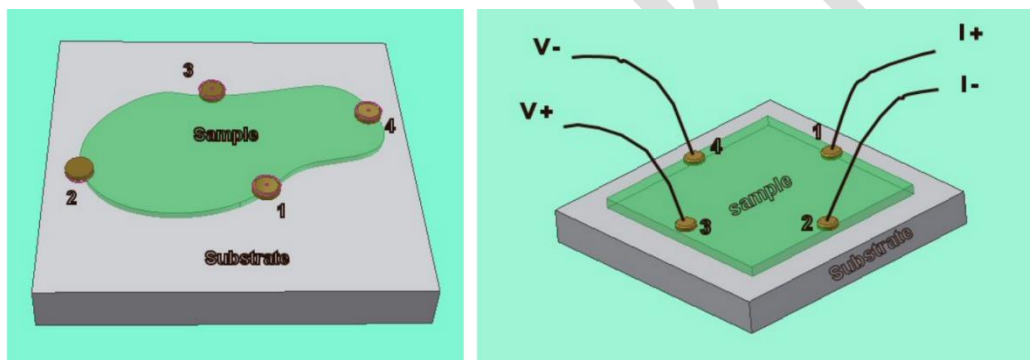


Figure III-19 : Schéma d'un dispositif quatre pointes

ρ : la résistivité de la couche et d leur épaisseur.

le coefficient K vaut $(\ln 2/\pi)$

d est l'épaisseur, et $F(R_1/R_2)$ un facteur de correction compris entre 0 et 1

Remarque : le substrat doit être isolant pour n'affecte pas la mesure de la conductivité.

IV-6 Performances optoélectroniques et facteur de mérite :

Le facteur de mérite pour les couches minces est un indicateur de la qualité d'une couche mince en fonction de ses performances optiques, électriques ou thermiques. Il est généralement calculé en prenant en compte le rapport entre les performances de la couche mince et son coût de fabrication. Un facteur de mérite élevé indique une couche mince de haute qualité et efficace, tandis qu'un facteur de mérite faible peut indiquer des performances médiocres ou un coût de fabrication élevé.

La transmittance fait référence à la capacité d'une couche mince à laisser passer la lumière à travers elle. Une couche mince avec une transmittance élevée permettra à plus de lumière de passer à

travers, ce qui est souvent un critère important pour les applications optiques telles que les fenêtres anti-reflets ou les cellules solaires.

La conductivité, quant à elle, fait référence à la capacité d'une couche mince à conduire l'électricité ou la chaleur. Une couche mince avec une conductivité élevée peut être utilisée dans des applications telles que les capteurs de température ou les dispositifs électroniques.

$$\frac{\sigma}{\alpha} = \frac{1}{\rho\alpha} = - \left(\frac{1}{R_c \ln(T+R)} \right) \quad (\text{III-12})$$

Avec:

σ : Conductivité électrique.

α : Coefficient d'absorption

R_c : Résistance carré.

T: Transmission totale.

R: Réflexion totale.

DRLE

Chapitre IV
Application des couches minces.

III- Domaines d'application des couches minces :

Introduction:

Les couches minces sont généralement utilisées pour améliorer les propriétés de surface des solides: La transmission, la réflexion, l'absorption, la dureté, la résistance à l'usure, la corrosion....., le comportement électrique d'une surface de matériau massif peut être amélioré en utilisant une couche mince. La nanotechnologie est également basée sur la technologie des couches minces. Les couches minces ont des applications dans de très nombreux domaines (Figure 2.6), tels que l'automobile, l'aéronautique, l'ingénierie industrielle ou électrique, le sport, l'électronique, l'armement, etc., permettant l'amélioration de la qualité et des performances des pièces



Figure IV.1– Les Domaines d'applications des couches minces

1- Domaine Optique : exp: lunette anti-reflet, lunette anti lumière bleu...

1. Le Problème de Base : Quand la lumière traverse un verre (comme une lentille de lunettes), une partie se réfléchit (environ 4% par face, donc 8% en total). Cela crée :

- Des **reflets gênants** (ex : lumière parasite qui masque ce que vous voyez).
- Une **perte de luminosité** (moins de lumière utile atteint vos yeux).

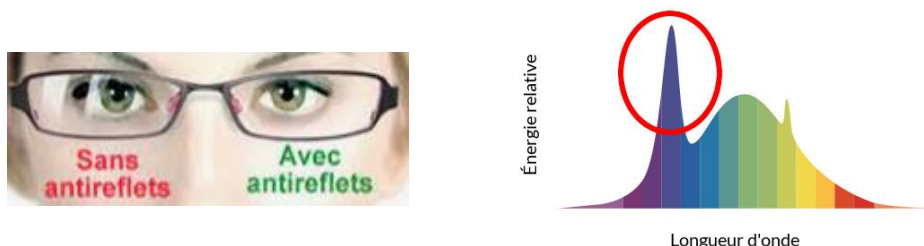


Figure IV.2 : Applications des couches minces en optique : traitement antireflet (à gauche) et filtrage sélectif de la lumière bleue (à droite).

Le principe de l'anti-reflet est d'annuler la lumière réfléchi sur les côtés du verre pour augmenter la part de lumière transmise, qu'elle provienne de l'avant ou de l'arrière. Les marques haut de gamme (Essilor, Carl Zeiss) utilisent des **empilements de 4 à 7 couches** pour élargir la plage spectrale (visible + proche IR) et améliorer la durabilité, (Une seule couche fonctionne bien pour **une seule couleur** (ex : vert à 500 nm). Pour couvrir **toutes les couleurs** (visible + bleu), on empile plusieurs couches avec des épaisseurs adaptées).

- **MgF₂/SiO₂** : Annulation des réflexes à 500 nm, (rapport épaisseur 90 nm/85nm)
- **TiO₂** : Réduction des réflexions résiduelles (réflexions parasites). (Epaisseur typique entre 30 à 50 nm)
- **Couche hydrophobe** : Résistance aux traces de doigts et facilité de nettoyage.

Exemple:

Pour que les ondes réfléchies soient éteintes, il faut que R1 et R2 soient en opposition de phase. Pour parvenir à ce résultat, il faut satisfaire à deux conditions :

Avec,

$$n = \sqrt{N} \text{ et } e = \lambda / 4n$$

e : est l'épaisseur de la couche d'oxyde métallique à déposer,

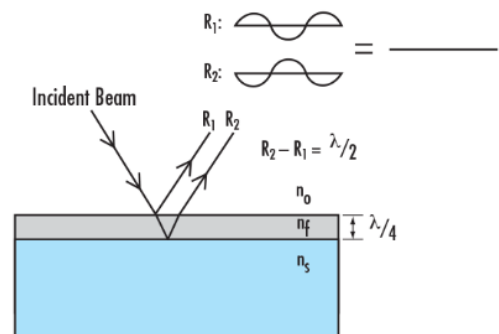
λ : la longueur d'onde à éteindre,

n : l'indice de l'oxyde à déposer,

N : l'indice du verre à traiter.

Pour traiter un verre d'indice 1,523, l'oxyde métallique devrait avoir un indice n de :

$$n = \sqrt{N} \rightarrow \sqrt{1.532} = 1,233$$



Le matériau solide permettant une bonne adhérence d'indice le plus proche est le fluorure de magnésium d'indice 1,38. Pour une longueur d'onde de 5000Å, qui représente la plus grande sensibilité de l'oeil., l'épaisseur de la couche sera de $5000 / 4 \times 1,38 = 900\text{Å}$ (soit 90 nm),

- Réflexion réduite à **0.5% par face** (contre 4% sans traitement).
- Transmission lumineuse > **99%** à 550 nm.

Les lunettes anti lumière bleue sont des lunettes conçues pour filtrer ou bloquer une partie de la lumière bleue émise par les écrans d'appareils électroniques tels que les smartphones, les tablettes, les ordinateurs et les télévisions. La lumière bleue est une partie du spectre lumineux visible qui a une longueur d'onde plus courte et une énergie plus élevée que d'autres couleurs de lumière.

- Filtre interférentiel à base de **TiO₂** et **SiO₂**, filtrant 30-40% de la lumière bleue (400–450 nm).



Figure IV.3 : Illustration de la règle des 20-20-20 pour prévenir la fatigue visuelle

2- Domaine mécanique:

En mécanique, le domaine de la tribologie (La tribologie est la science qui étudie le comportement des surfaces en contact) utilise énormément de revêtements couche mince pour diminuer les frottements, améliorer la résistance mécanique ou augmenter la dureté (par exemple les revêtements en nitrure de titane TiN : très dure et résistante à la corrosion. Il est couramment utilisé comme revêtement des alliages de titane et des composants en acier, en carbures et en aluminium afin d'améliorer les propriétés des surfaces.



Figure IV.4 : Outils de coupe mécanique revêtus (lame de scie circulaire et forets), illustrant l'amélioration de la performance et de la durée de vie par voie de surface.

Afin de choisir au mieux un revêtement, 4 points doivent être pris en considération :

- ✚ La résistance aux températures.
- ✚ La dureté.
- ✚ Le coefficient de friction.
- ✚ La réactivité chimique

On distingue principalement 4 types de revêtements possédants chacun des spécificités :

- ✓ **Revêtement en nitrure de titane TiN:** caractérisé par une bonne résistance à l'usure à un coût réduit.

- **Propriétés :**

- Dureté : **20–25 GPa** (Vickers).
- Température max : **600°C**.
- Coefficient de friction : **0.4–0.6**.
- Durée de vie $\times 3$ vs non revêtus

- **Applications :**

- **Outils de coupe** pour le perçage et le taraudage des métaux.
- **Pièces automobiles** (pistons, cylindres).

✓ **Revêtement en carbonitride de titane Ti(C,N).** : caractérisé par une grande dureté.

- **Propriétés :**

- Dureté : **30–35 GPa**.
- Température maximum : **800°C**.
- Résistance à l'abrasion : **+40%** vs TiN.

- **Applications :**

- **Usinage de fonte** (outils carbure).

✓ **Revêtement en nitrure de titane aluminium AlTiN** résistant aux fortes températures, il est destiné à un usinage grande vitesse. Il assure une plus grande durée de vie de l'outil.

- **Propriétés :**

- Dureté : **30–35 GPa**.
- Température maximum: **900°C**

- **Applications :**

- **Usinage à grande vitesse** (UGV)
- **Outils pour aéronautique**.

✓ **Revêtement Diamant (CVD)** : possédant une dureté très importante. Il assure un état de surface excellent dans les pièces usinées.

- **Propriétés :**

- Dureté : **70–100 GPa** (plus dur que le carbure de tungstène).
- Coefficient de friction : **0.05–0.1**

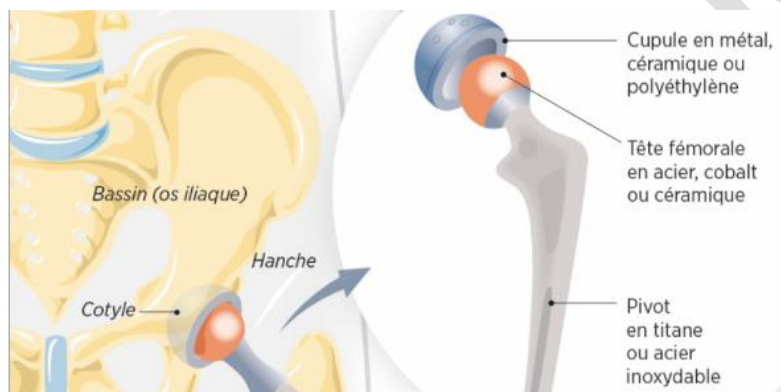
- **Applications :**

- **Usinage de composites** (carbone/kevlar).
- **Composants électroniques** (dissipation thermique).

3- Domaine médicale:

La tolérance du corps humain aux éléments extérieurs est limitée et demande une grande attention et un grand savoir-faire, le succès d'une greffe repose entre-autres sur la préparation d'implant permettant de le rendre biocompatible afin de réduire le risque de rejet. C'est pourquoi les couches minces biocompatibles rencontrent un succès grandissant.

Dans le domaine médical, les couches minces sont utilisées pour limiter le frottement sur des implants et dispositifs médicaux comme **les prothèses de hanche, de genou ou de cheville**. Les dépôts métalliques sont particulièrement utilisés en vue du brasage des composants. Ainsi, les revêtements en or, titane, palladium ou platine sont utilisés dans le médical pour leur biocompatibilité.



Implantation des dents



Figure IV.5 : Exemples d'applications médicales des revêtements de surface : Prothèse totale de hanche (en haut) et implant dentaire osseointégré (en bas).

- **Des puces sous la peau pour surveiller sa santé** : à l'aide de cette puce les informations liées à la pression artérielle ou à un changement hormonal, température corporelle et la fréquence cardiaque pourraient être transmises tout aussi facilement.



Figure IV.6 : Puce miniature implantable sous la peau (comparée à un grain de riz) destinée à la surveillance biométrique et médicale.

4- Domaine Microélectronique :

Les exigences technologiques demandent une miniaturisation des équipements modernes. Cette filière a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices et isolantes et on peut les trouver sous types de couches passives (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED ; supraconducteur.... Par ailleurs, l'explosion des moyens de communication présente une aubaine pour les technologies couches minces. Téléphones portables, Smartphones, tablettes, ordinateurs, disques durs, mémoires flash et autres écrans LCD sont des bijoux de technologie qui bénéficient tous de la miniaturisation.

5- Domaine photovoltaïques:

Les cellules solaires en couches minces, souvent désignées comme cellules de deuxième génération, regroupent la filière du silicium amorphe, celle du CdTe (tellurure de cadmium) et celle, notée CIGSe, à base d'alliages Cu (In, Ga)Se₂ (diséleniure de cuivre, d'indium et de gallium). Elles peuvent respectivement atteindre des rendements records pour des cellules photovoltaïques de 16,3 %, 17,3 % et 20,3 %. L'intérêt de ces filières réside dans la faible quantité de matériaux requis et l'utilisation de procédés d'élaboration compatibles avec des grandes surfaces sur tout type de substrat souple ou rigide ; avec à la clé, une réduction des coûts de production. En effet, ces matériaux sont beaucoup plus absorbants que le silicium* cristallin (avec des coefficients d'absorption jusqu'à 100 fois supérieurs) et ne nécessitent donc que quelques microns d'épaisseur (contre ~ 200 µm pour le silicium cristallin) pour absorber tous les photons d'énergie supérieure au gap.

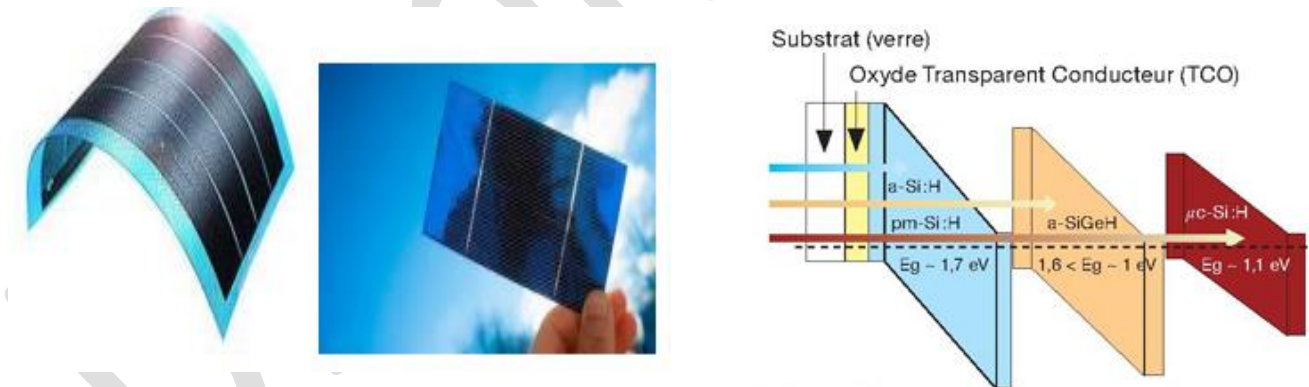


Figure IV.7: Application des couches minces dans le domaine photovoltaïque : exemples de cellules solaires (à gauche) et architecture typique intégrant un Oxyde Transparent Conducteur (TCO) (à droite).

6- Domaines décoratifs:

Beaucoup de revêtements décoratifs sont obtenus par métallisation sous vide, aussi bien dans l'industrie du luxe que dans l'automobile. Les revêtements comme l'or, l'argent, le cuivre ou l'aluminium sont très recherchés dans les domaines suivants :

Automobile : Pare-brise antireflets (Améliorent la visibilité et la sécurité).

Cosmétique : Flaconnage, bouteilles de parfum ;

Horlogerie : Montres de luxe, horloges ;

Films thermochromiques (changent de couleur avec la température) ou **électroluminescents**

Peinture d'immobilier



Figure IV.8 : Utilisation des revêtements de surface à des fins esthétiques et protectrices : façades colorées et montres de luxe.

Références

- 1- Ulrike Lüders, Introduction aux couches minces, UMR, CNRS, Université Caen Normandie, 2018.
- 2- Pere Roca i Cabarrocas et Negar Naghavi ; Photovoltaïque : les filières couches minces, Éditeur : CNRS Éditions, Lieu d'édition : Paris, Publication sur Open Edition Books :p. 168-169, 2017.
- 3- Stephane Andrieu, Introduction aux couche mince et reseaux,.Ecole Franco-Roumaine :Magnetisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides – Brasov, 2003.
- 4- M. Ohring, *Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure*, 2nd ed. San Diego, CA: Academic Press, p. 379-381, 2002.
- 5- Ecole Franco-Roumaine : Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides - Brasov, 2003
- 6- A. Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonat,Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, 2004.
- 7- I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, et J. E. Greene, Microstructural evolution during film growth, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 21, n°. 5, p. S117, 2003.
- 8- D. M. Mattox, *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing: film formation, adhesion, surface preparation and contamination control*. William Andrew, 1998.
- 9- L. I. Maissel et R. Glang, *Handbook of thin film technology*. McGraw-Hill, 1970.
- 10- A. Mennad, Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications, *Revue des Energies Renouvelables* Vol 18 N°4 pp. 713 - 719, 2015.
- 11- Centre technologique RESCOL, Dossier Technique : Le Procédé Sol-Gel
- 12- A. Benyahia, Couches minces aspects pratique, Présentation, Université Batna 2 .
- 13-Lotfi Chouiref, Techniques d'élaboration de couches minces : principe et application,2018.
- 14- A. Mennad, Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications. *Revue des Energies Renouvelables* Vol 18 N°4 713 – 719, 2015.
- 15- René Guinebretière, Philippe Goudeau, Rayons X et Matière 6 - Page 251, ESTE editions, 2023
- 16- Lech Pawlowski, Dépôts physiques : techniques, microstructures et propriétés - Page 156, presses polytechnique et universitaires romandes, 2003.
- 17- F. J. Giessibl, *Advances in Atomic Force Microscopy*. Reviews of Modern Physics, 2003.
- 18- C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Ch. 8). Wiley, 2005.
- 19- R. Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *J. Phys. E: Sci. Instrum*, 1983.
- 20- L. Zhang et al. "Bio-inspired broadband antireflection coatings". *Nature Photonics*, 2021.
- 21-H. A. Macleod, *Thin film optical filter*, 5th edition, University of Arizona, Tucson, USA