



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université 20 août 1955-Skikda

Faculté des Sciences

Département de Physique

N° : DP202304MM

Mémoire de Master

Filière : Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Thème

Étude de l'effet de la température de dépôt sur les propriétés structurales, électriques et optiques du ZnO déposé sur le verre

Présenté par :

Amira BOUZETTOUTA

Soutenu le :03 /07/2023 devant le jury composé de :

S. Boukhessaim MCA Université de Skikda Président

A. Gacem MCA Université de Skikda Rapporteuse

L. Bali MAA Université de Skikda Examinatrice

Année Universitaire : 2022/2023

REMERCIEMENTS

*Le remerciement infini avant tous est à dieu le plus puissant qui nous a comblé
des bienfaits de l'Islam et de la science.*

*Nous exprimons nos profonds remerciements au docteur **Gacem Amel**,
professeur à l'Université de **20 Août 1955 Skikda**, encadreur de ce mémoire,
pour son aide précieuse, sa confiance, ses encouragements, sa patience et son
soutien favorable pour l'aboutissement de ce travail.*

*Nous tenons aussi à adresser, nos vifs remerciements les plus respectueux aux
membres du **jury** de ce mémoire, le président docteur **BOULKHESSAIM Salim**
et l'examinatrice docteur **BALI Leila**.*

*Sans oublier de remercier vivement tous les enseignants du département
physique ainsi que tous les étudiants de la **Physique des matériaux**.*

Nous remercions nos très chers parents, qui ont toujours été là pour nous.

Nous remercions nos sœurs et frères pour leurs encouragements.

Notre reconnaissance va à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Amira

اهداء

الحمد لله على نعمته التي أنعم علي بها والذي رزقني الصبر والشجاعة
ومنحني القوة طوال مسيرتي الدراسية ووفقني لتحقيق أسمى الأهداف
وأرقى المراتب

اهدي نجاحي :

إلى من كانت تسهر على راحتي و علمتني أصول الحياة إلى مدرستي الأولى
إلى دعواتك أمي التي رافقتني في كل محطة اليك حبيبة القلب امي
إلى سندي الذي وقف معي في عجزتي ويأسي الي الذي أنبتني نباتا حسنا ابي
العزیز

إلى صديقتي و رفيقة دربي اختي العزيزة ,, الى اخواني الحبيبين
الى الدكتورة المتميزة قاسم أمال التي كانت نعم السند بنصائحها التي لا تقدر
بثمن ومساعدتها في إنجاز مذكرتي

إلى جميع أساتذة جامعة 20 أوت 1955 سكيكدة و أساتذة كلية العلوم وأخص
بالذكر أعضاء لجنة التحكيم الأستاذ بولخصايم والأستاذة بالي
إلى كل من علمني حرفا طوال مسيرتي الدراسية

إلى من ساعدني في أسمى أيامي إلى من وقف بجانبني دوما إلى من فرح لنجاحي
إلى من زرع البسمة في قلبي إلى من يحثني دوما على السعادة والخير

RÉSUMÉ

Les propriétés structurels et électriques des couches minces de ZnO déposées par la méthode de revêtement par pulvérisation magnétron RF ont été étudiées, telles que : la position du pic (002), paramètre de maille (c), taille des grains (D), contrainte (σ) et la résistivité électrique (ρ). Les films minces de ZnO ont été déposés sur un substrat de verre avec différentes épaisseurs 55, 100, 150, 200, 300, 450 et 600 nm à différentes températures de dépôt allant de RT à 600 °C. afin d'identifier à quelles températures de dépôt les films de ZnO passent d'un film dense et compact à un réseau de colonnes. Les résultats ont montré que les caractéristiques des couches minces de ZnO dépendent fortement de la température de dépôt et des épaisseurs des couches minces. Cependant, les images AFM ont montré que la température de dépôt affecte la morphologie de surface des films. Alors que les propriétés structurales déterminées par mesure XRD montrent qu'à basse température (< 400 °C), la taille des grains augmente et les surfaces des films de ZnO ont un aspect rugueux. De plus, pour des températures croissantes (> 400 °C), la taille des grains des cristallites diminue et la formation d'une surface homogène, moins rugueuse et dense. Ce travail a conduit à des relations semi-empiriques traduisant quantitativement la variation de taille des grains cristallins ainsi que la nature des contraintes appliquées (compression ou traction) en fonction des épaisseurs de film et des températures de dépôt. Ces résultats sont en bon accord avec Modèle expérimental de Thornton. Étant donné que ce modèle est très souvent appliqué pour décrire la croissance de films pulvérisés de différents matériaux. D'autre part, nous avons observé que la résistivité électrique du film de ZnO de 300 nm d'épaisseur diminuait avec l'augmentation de la température de dépôt.

Par conséquent, une relation exponentielle entre la résistivité électrique et la température de dépôt a été déduite.

Mots clés : couches minces, diffraction des rayons X, traitement thermique, structurel, oxyde de zinc, morphologie.

ABSTRACT

The structural and electrical properties of ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering coating method have been investigated such as : (002) peak position, lattice parameter (c), grain size (D), stress (σ) and electrical resistivity (ρ). The ZnO thin films were deposited on glass substrate with various thicknesses 55, 100, 150, 200, 300, 450 and 600 nm at different deposition temperature ranging from RT to 600 °C, in order to identify in which depositing temperatures the ZnO films pass from a dense and compact film to a network of columns. The results showed that the characteristics of ZnO thin films depend strongly on deposition temperature and thicknesses of thin films. However, the AFM images showed the deposition temperature effects surface morphology of the films. Whereast, the structural properties determined by XRD measurement shows that at low temperature (≤ 400 °C), the grains size increases and ZnO films surfaces have rough appearance. Moreover, for temperatures increasing (≥ 400 °C), the grains size of the crystallites decreases and formation forhomogeneous, less rough and dense surface. This work a leads to semi-empiricals relationships quantitatively translating the variation of size of crystalline grains and as well as the nature of the applied stresses (compressive or tensile) as a function of film thicknesses and deposition temperatures. These results are a good agreement with Thornton experimental model. Since this model is very often applied to describe the growth of sputtered films of different materials. On the other hand, we are observed that, the electrical resistivity ZnO film of 300 nm thickness was decreasing with deposition temperature increasing. Hence, exponential relationship between electrical resistivity and deposition temperature was deducted.

Keywords: thin film, X-ray diffraction, thermal treatment, structural, zinc oxide, morphology.

إن النمو الكبير الذي عرفته تكنولوجيا الطبقات الرقيقة في السنوات الأخيرة سمحت لها بغزو مجالات عديدة كالبيولوجيا و الميكروإلكترونيك... حيث لقيت إهتماما كبيرا من البحث و الدراسة من أجل تطوير أساليب جديدة، تمكننا من الانتقال إلى عالم المركبات ذات أبعاد نانومتريه للكشف عن جميع خصائصها الكهربائية، الضوئية والميكانيكية. تبقى الآليات المجهرية، التي تركز على العلاقة بين بنية المادة والخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة المتميزة بسمك يقارب النانومتر، غير معروفة لمجموعة كبيرة من البنيات معدن/ معدن، معدن/نصف ناقل أو أكسيد/ نصف ناقل. من خلال هذه الأطروحة قمنا بدراسة تأثير درجة الحرارة المسند (T) على تغيرات الخصائص البنيوية والمورفولوجية والكهربائية للأفلام الرقيقة اكسيد الزنك ZnO . حيث سمحت هذه الدراسة على التوصل الى للحصول على نتائج مثيرة جدا للاهتمام.

الكلمات المفتاحية: الطبقات الرقيقة، أكسيد الزنك، الخواص المورفولوجية و الكهربائية و درجة الحرارة.

LISTE DES FIGURES

Chapitre 1		
Figure I.1	<i>Description schématique du procédé électrolytique.</i>	6
Figure I.2	<i>Description schématique du processus sol-gel.</i>	8
Figure I.3	<i>Les étapes de la technique "dip coating".</i>	9
Figure I.4	<i>Les étapes du procédé "dip coating".</i>	10
Figure I.5	<i>Réalisations d'un transistor (MOS) : (a) type NPN et (b) type PNP.</i>	15
Figure I.6	<i>Image MEB d'une surface du film dioxyde de titane (TiO₂) déposée par PECVD sur silicium.</i>	16
Figure I.7	<i>Principe de la méthode micropesée.</i>	17
Figure I.8	<i>Principe du dispositif : (a) de Michelin et (b) de Miraud.</i>	19
Figure I.9	<i>(a) Réflexion d'un faisceau lumineux par la couche d'épaisseur h. (b) Schéma d'interférogramme de longueur d'onde λ et d'un décalage relatif x_0.</i>	20
Figure I.10	<i>Schéma décrivant un ellipsomètre d'angle d'incidence θ.</i>	21
Figure I.11	<i>Réponse acoustique $V(z)$ pour une couche SiC d'épaisseur h égale à $6\mu\text{m}$ et $30\mu\text{m}$ déposée sur Al₂O₃.</i>	22
Figure I.12	<i>(a) Dispersion de la vitesse de Rayleigh pour des différentes couches minces déposées sur deux types de substrat (le quartz et le saphir). (b) Variation du rapport des densités ($\rho_{\text{Lay.}}/\rho_{\text{Sub.}}$) en fonction de $\Delta V_R/V_{RS}$.</i>	23
Figure I.13	<i>Cellule d'électrolyse pour mesure d'épaisseur par dissolution anodique.</i>	24
Figure I.14	<i>Effet voltaïque d'une jonction PN.</i>	28

Chapitre II		
Figure II.1	<i>Schéma de distribution d'atome :(a) monocouche, (b) distribution en volume et (c) motifs et interfaces internes.</i>	37
Figure II.2	<i>Génération d'une cascade de collision atomique sous l'effet d'un bombardement d'ions primaires.</i>	39
Figure II.3	<i>Bombardements d'une surface par des ions primaires.</i>	40
Figure II.4	<i>Schéma de principe d'un instrument "SIMS".</i>	42
Figure II.5	<i>Schéma d'un analyseur de masse à temps de vol.</i>	43

Figure II.6	<i>Images ionique qui montrent la localisation du Clore aux joints de grains de Te.</i>	44
Figure II.7	<i>Spectre "TOF-SIMS" permettant de spécifier les ions SO_4^- et le $C_4H_2NO_2$ de la fonction maléimide se trouvant respectivement aux deux rais numéro 95.952 et 96.009 amu.</i>	45
Figure II.8	<i>(a) Transfert des électrons et du courant tunnel entre le dernier atome de la pointe et un atome de l'échantillon, et (b) balayage de la surface de l'objet par la pointe dans les trois directions (x, y, z).</i>	46
Figure II.9	<i>Schéma fonctionnel du microscope à effet tunnel.</i>	47
Figure II.10	<i>Schéma en énergie de la pointe proche de la surface de l'échantillon</i>	48
Figure II.11	<i>(a) Géométrie sphérique d'une pointe de rayon R centré en \vec{r}_0. (b) L'allure des fonctions d'onde de la pointe et de l'échantillon.</i>	48
Figure II.12	<i>(a) Image STM (7 nm x 7 nm) d'une chaîne sous forme de zigzag des atomes de césium (Cs) se trouvant sur la surface du GaAs (en bleu). (b) Observations à l'échelle atomique de l'interface de l'alliage Cr-Fe, l'image STM (35 nm x 35 nm) montre la distribution des atomes d'impuretés de Cr (en petites bosses) sur la surface de Fe(001).</i>	50
Figure II.13	<i>Détail de la zone d'interaction pointe-échantillon.</i>	51
Figure II.14	<i>Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM).</i>	52
Figure II.15	<i>Schéma d'un cantilever d'un microscope à force atomique.</i>	53
Figure II.16	<i>Image AFM d'une surface d'acier recouverte d'une multitude de particules d'oxydes : (a) à l'échelle de 1 μm et (b) à l'échelle 200 nm.</i>	53
Figure II.17	<i>Méthode acoustique pour la caractérisation des structures couches minces déposées sur substrats.</i>	55
Figure II.18	<i>Modèle masse - ressort d'une interface.</i>	56

Chapitre III		
Figure III.1	<i>Structure hexagonale du ZnO.</i>	64
Figure III.2	<i>Bâti de pulvérisation cathodique en continue</i>	67
Figure III.3	<i>Schéma de principe de la pulvérisation cathodique en courant continu.</i>	67
Figure III.4	<i>Images AFM des films de ZnO d'épaisseur 300 nm déposée sur le verre à différentes températures de dépôts: (a) 28°C (b) 100°C (c) 200°C (d) 300°C (e) 400°C (f) 500°C and (g) 600°C.</i>	68
Figure III.5	<i>Évolution de la rugosité des surfaces des films de ZnO et du substrat de verre en fonction de la température de dépôt.</i>	70

Figure III.6	<i>Diffractogrammes des échantillons ZnO/verre déposés à différentes températures allant de 28 à 600 °C.</i>	71
Figure III.7	<i>Paramètres analysés par DRX de couches minces d'oxyde de zinc à différentes épaisseurs en fonction de la température de dépôt: (a) la position de l'angle 2θ et (b) la constante de maille c.</i>	72
Figure III.8	<i>Variation de la taille des grains en fonction de la température de ZnO ZnO à différentes épaisseurs.</i>	76
Figure III.9	<i>D_0 et D'_0 en fonction des épaisseurs de films de ZnO sur verre.</i>	76
Figure III.10	<i>Contraintes des films ZnO à différentes épaisseurs en fonction de la température de dépôt de 28 °C à 600 °C.</i>	79
Figure III.11	<i>Contrainte initiale σ_0 en fonction des épaisseurs de ZnO/verre</i>	79
Figure III.12	<i>Résistivité électrique des films de ZnO déposés à diverses températures de dépôt de 28°C à 500°C.</i>	80

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre II		
Tableau II.1	<i>Valeurs du travail d'extraction (Φ) sous le vide pour quelques matériaux conducteurs.</i>	49

Chapitre III		
Tableau III. 1	<i>Conditions expérimentales utilisées pour l'élaboration des films de ZnO déposés sur le verre.</i>	68
Tableau III.2	<i>Position du pic (002), paramètre de réseau c, taille des cristallites et contrainte des films de ZnO d'épaisseurs 200 nm avec température de dépôt calculée par DRX.</i>	73
Tableau III.3	<i>Microstructure des films de ZnO déposés sur substrat de verre par traitement thermique.</i>	74

Tables des matières

LISTE DES FIGURES	IV
LISTE DES TABLEAUX.....	VII
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
Chapitre 1 :caractérisation et techniques d'élaborations des couches minces nanostructurées	
.....	4
I.1 TECHNIQUES DE DÉPÔT LES PLUS EMPLOYÉES.....	5
I.1.1 Classification des revêtements.....	5
a) Revêtement électrolytique.....	6
b) Revêtement "CVD"	6
c) Revêtement "PVD".....	7
d) Revêtement "PECVD".....	7
I.1.2 Dépôt sol-gel.....	7
a) Dip coating (le trempage).....	8
b) Spin coating (L'enduction centrifuge)	9
I.2 NANO STRUCTURATION DES NANO COUCHES	10
I.2.1 Technique "top down"	10
I.2.2 Technique "bottom up"	11
I.2.3 Techniques "auto assemblages	11
I.3 DIFFÉRENTS TYPES DES SUBSTRATS	11
I.3.1 Substrats céramiques.....	12
I.3.2 Substrats métalliques.....	13
I.3.3 Substrats polymères organiques.....	14
I.3.4 Substrats semiconducteurs.....	14
I.4 MÉTHODES DE MESURE DES ÉPAISSEURS DES COUCHES MINCES...15	
I.4.1 Méthodes de mesure non destructives.....	17
a) Mesure par micropesée	17

b)	Procédés optiques.....	18
c)	Mesure par ultrasons	21
I.4.2	Méthodes de mesure destructives	23
a)	Mesure par dissolution	23
b)	Mesure par dissolution anodique.....	24
c)	Mesure par entaille.....	24
I.5	DOMAINES APPLICATIFS DES FILMS MINCES	25
I.5.1	Application en microélectronique.....	26
I.5.2	Application en optique	26
I.5.3	Application photovoltaïques	27
I.5.4	Application en aérospatiale	28
I.6	CONCLUSION.....	28
	BIBLIOGRAPHIE	30
	Chapitre 2 : Propriétés et méthodes de caractérisation des surfaces et interfaces des nanocouches	34
II.1	DÉFINITION D'UNE SURFACE	35
II.2	MICROANALYSE DES SURFACES.....	36
II.2.1	Spectrométrie d'émission d'ions secondaires.....	38
II.2.2	Méthode	39
II.2.3	Principe.....	39
II.2.4	Instrumentation.....	41
a)	Source d'ions.....	41
b)	Analyseur de masse à temps de vol.....	42
II.3	TECHNIQUE DE MICROSCOPIE DE SURFACE.....	45
II.3.1	Principe du microscope STM.....	46
a)	Effet tunnel.....	47
b)	Modélisation d'une pointe	47
II.3.2	Principe du microscope AFM.....	51
II.3.3	Mode de fonctionnement du AFM.....	51
II.4	MÉTHODES ULTRASONORES POUR LE CONTRÔLE DES INTERFACES.....	54
II.4.1	micro caractérisation qualitative.....	54

II.4.2	Micro caractérisation quantitative.....	55
II.4.3	Modélisation mécanique d'une interface.....	56
II.5	CONCLUSION.....	57
	BIBLIOGRAPHIE.....	59
	Chapitre 3 : caractérisations microstructurales et électriques	62
III.1	Propriétés du ZnO.....	63
III.2	APPLICATION DU ZnO.....	64
III.3	DÉTAIL EXPÉRIMENTAL.....	65
III.4	RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	69
III.4.1	Propriétés topologiques.....	69
III.4.2	Propriétés structurales.....	71
III.4.3	Taille des grains.....	73
III.4.4	Contrainte.....	76
III.4.5	Résistivité électrique.....	79
III.5	CONCLUSION.....	80
	BIBLIOGRAPHIE.....	81
	Conclusion Générale	89

INTRODUCTION GÉNÉRALE

De nos jours, il apparaît de plus en plus de structures sous forme de couches minces ou multicouches, utilisées comme revêtements pour la protection des surfaces, ou pour donner aux matériaux de nouvelles propriétés différentes de celles du matériau massif. Les dimensions micrométriques ou nanométriques des couches minces, ou dans d'autre terme le dépôt des surfaces sur un volume très grand, implique la naissance des phénomènes physiques liées aux effets de surfaces et interfaces qui introduits des changements sur les propriétés électriques, mécaniques ou optiques des structures couches minces élaborées. Ces propriétés on fait l'objet d'un nombre croissant d'études, afin de pouvoir réaliser des nano ou micro structures avec différents degrés de qualité et de coût ainsi que la fabrication de couches minces plus fonctionnelles et de propriétés plus contrôlables.

La présence d'un substrat conduit généralement à des interférences complémentaires du type orientation préférentielle des grains, macro et micro contraintes, liées au processus de préparation ; ainsi qu'à la qualité d'adhésion à l'interface de deux milieux couche-substrat. Les propriétés physiques des couches minces sont très fortement dépendantes de l'épaisseur et de la température de dépôt puisqu'elles représentent les caractéristiques essentielles d'une microanalyse des matériaux. Il importera donc de connaître cette interdépendance avec la plus grande précision possible.

Dans certains cas, la couche superficielle à laquelle on s'intéresse est la première couche atomique ; cela correspond à des épaisseurs de l'ordre du nanomètre, ainsi plusieurs de ses

propriétés locales telles que l'orientation du réseau cristallin, la composition chimique et la densité atomique varient à l'échelle nanométrique. L'étude théorique de ces propriétés nécessite une bonne maîtrise de la physique quantique, et les processus physiques qui développent ces études ne sont pas encore complètement compris. On pense généralement que la réduction de la taille des particules entraîne des modifications dans les liens atomiques, qui seraient à l'origine de ses phénomènes. Lorsque les épaisseurs des matériaux deviennent de plus en plus faibles, le comportement des électrons est quantique et les lois classiques, la loi d'Ohm par exemple, ou encore la notion de densité de masse volumique, ne sont plus valables à utiliser. Pour cela, nous nous sommes contraints de passer de la nano à la micro échelle pour pouvoir étudier les propriétés des couches minces.

Cependant, il existe plusieurs techniques microscopiques (électronique, optique ou acoustique), adaptée pour l'analyse des films minces à plusieurs échelles. La résolution de ces instruments dépend de la proximité de la source et de l'objet. Vu la grande importance de la microscopie acoustique, qui présente des avantages comparables à celle des meilleurs appareils optiques, nous nous sommes intéressés à étudier le comportement dispersif de la propagation des ondes ultrasonores qui interagissent avec les structures composées de couches minces déposées sur différents substrats.

Nous commencerons notre travail (chapitre I) par une présentation des bases bibliographiques nécessaires, conduisant à la compréhension du développement des matériaux en couches minces. Nous exposerons également, les diverses techniques utilisées qui permettent la réalisation des nanostructures.

Nous présenterons ensuite (chapitre II), les différents instruments les plus utilisés pour la caractérisation des surfaces des matériaux ayant des épaisseurs de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres ou même quelques micromètres.

Au chapitre trois, nous abordons la morphologie et la structure des couches minces élaborées. Cette partie d'étude est indispensable et importante car les propriétés

microstructurales interprètent directement les caractéristiques électriques. Il s'agit de mesures microstructurales effectuées en fonction du traitement thermique lors de dépôt ou après le dépôt.

Chapitre I

CARACTÉRISATION ET TECHNIQUES D'ÉLABORATIONS DES COUCHES MINCES NANOSTRUCTURÉES

Une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt a été fortement réduite duquel elle peut varier de quelques couche atomique (de l'ordre de nanomètre) à une dizaine de micromètres [1]. Ces revêtements modifient les propriétés du substrat sur lesquels elles sont déposées. Ainsi la très faible distance, qui sépare les deux surfaces limites, entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques telles que effets de surface, propriétés mécaniques, optiques et électriques [2, 3]. Ces dernières années, le développement des couches minces et des nanomatériaux a connu un essor considérable puisqu'elles sont devenues l'une des voies les plus importantes de progrès tant en ce qui concerne la compréhension théorique des propriétés de la matière condensée que la miniaturisation en réalisant des dispositifs industriels toujours plus performants et de taille toujours plus réduite [4]. Ces revêtements sont utilisés dans des domaines applicatifs aussi variés que l'optique avec les couches réfléchissantes (miroirs) [5] et antireflets [6] ; le domaine électrique avec les couches conductrices métalliques, la mécanique avec les couches abrasives ou résistantes à l'usure et la chimie avec les couches protectrices [7]. Ce chapitre rappelle les contextes généraux, ainsi que les bases bibliographiques nécessaires à la compréhension du

développement des matériaux en couches minces. Afin de pouvoir étudier leurs diverses propriétés physiques (électriques, mécaniques, acoustiques), qui sont non seulement différentes de celles du substrat mais également difficiles à mesurer.

I.1 TECHNIQUES DE DÉPÔT LES PLUS EMPLOYÉES

Les techniques de dépôts jouent un rôle important dans la science des matériaux, dont leurs fonctions principales consistent à protéger la surface de l'influence du milieu extérieur. Le processus du dépôt est formé à partir des espèces constituantes (atomes, molécules, particules solides, particules liquides,). Ces espèces viennent d'une source et sont par la suite transportées vers un substrat au travers d'un milieu du type passif (vide ou basse pression, air à pression atmosphérique,) ou bien par un milieu actif (plasma, gaz réactif, liquide,...). Le développement des méthodes de dépôt et de caractérisation des couches minces a contribué à leur octroyer une place de plus en plus importante en physique des matériaux et chimie des solides [8, 9]. Diverses techniques existent pour apporter de la matière sur une surface, elles sont extrêmement nombreuses, les exemples de ces mécanismes sont les suivent : revêtement électrolytique, l'évaporation CVD, pulvérisation PVD ou PECVD et dépôt par voie Sol-Gel.

I.1.1 Classification des revêtements

Le but de l'élaboration des revêtements est d'apporter une propriété superficielle particulière qui peut être un aspect décoratif, une protection contre la corrosion, ou d'une façon générale, des propriétés physiques ou mécaniques différentes de celles du substrat (dureté, frottement, conductivité, adhérence de produits organiques, couches barrière...). Il existe quatre techniques de revêtements et qui sont classées selon la phase par laquelle le matériau transite lors du dépôt pour la formation des couches minces :

e) Revêtement électrolytique

Ce revêtement est utilisé pour fabriquer des couches minces déposées sur des substrats métalliques ; qui repose essentiellement sur des réactions chimiques produites entre une solution et le substrat [10]. La couche à déposer est initialement sous forme ionique dans un bain, est soumise à une réaction électrochimique de réduction qui la porte à l'état massif. Cette réaction est provoquée à la surface du substrat à revêtir par un apport d'électrons qui est assuré par un circuit extérieur. L'opération se déroule dans une cellule d'électrolyse constituée des éléments suivants (figure I.1) : (i) une cuve contenant le bain d'électrolyse, où se trouve deux électrodes : la cathode polarisée négativement

constituée du substrat à revêtir, et d'anode constituée du matériau à déposer ; et (ii) un circuit électrique composé de conducteurs alimentant les électrodes reliées à un générateur de courant.

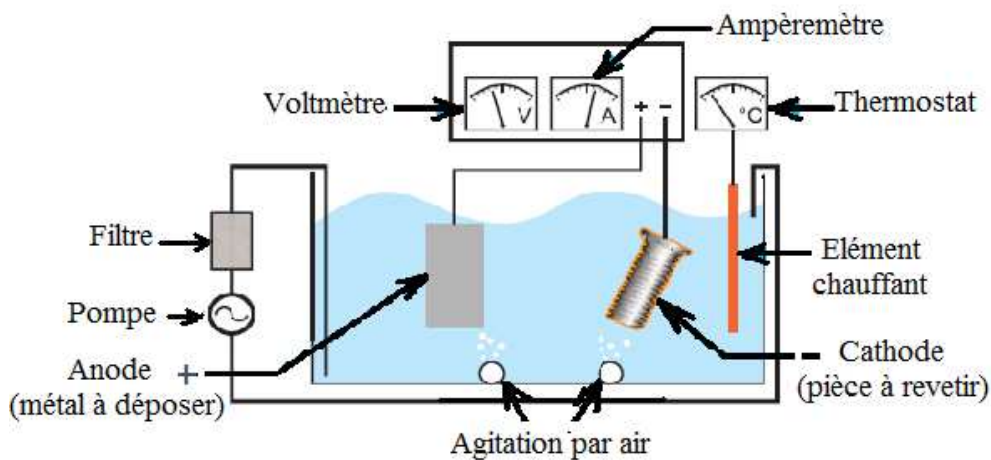


Figure I.1 Description schématique du procédé électrolytique.

f) Revêtement "CVD"

La technique probablement la plus connue est le dépôt chimique en phase vapeur "CVD" (Chemical Vapor Deposition), d'où la plupart des dépôts sont réalisés sous vide en faisant intervenir une étape d'évaporation au matériau source à déposer [11]. Les atomes du matériau source sont transportés par un gaz vecteur jusqu'à la surface du substrat où une réaction chimique entre le gaz et la surface est effectuée ; en conséquence les couches sont formées par la condensation de gaz qui réagissent ou se décomposent à la surface du substrat. Dans certains cas, l'évaporation conduit à faire transiter les atomes dans une enceinte à vide poussé, ce qui augmente rapidement le coût du procédé [12].

g) Revêtement "PVD"

La technique de dépôt sous vide, des films minces par pulvérisation nommée "PVD" (Physical Vapor Deposition), est l'un des procédés plasmas le plus utilisé dans l'industrie microélectronique, notamment pour le dépôt de couches métalliques [13, 14]. Ce procédé diffère du dépôt chimique en phase vapeur par la provenance des espèces qui vont constituer le film mince : celles-ci sont issues d'une source solide ou liquide et non d'un gaz. Le dépôt de films minces par la technique PVD consiste à extraire de manière énergétique des atomes d'une

cible solide et à les redéposer sur une surface mise sur leur trajectoire après leur extraction. Grâce à cette méthode, on peut fabriquer des métaux, des alliages ou des céramiques.

h) Revêtement "PECVD"

Contrairement à la "PVD", le procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par Plasma "PECVD" (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition,), utilise des précurseurs gazeux (représentant des gaz qui constitueront, après la réaction de dépôt, la couche mince réalisée), ou un composé liquide volatil (qui peut s'évaporer) précurseur du matériau [15]. On provoque ensuite une ou plusieurs réactions chimiques, conduisant à la formation du matériau qui va être solidifié sur la surface du substrat. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur de dépôt.

I.1.2 Dépôt sol-gel

La technique sol-gel est une contraction des termes "solution-gélification", elle représente un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse des verres, des céramiques et des composés hybrides organo-minéraux, à partir des précurseurs en solution. Le principe du procédé sol-gel, autrefois appelé "chimie douce", repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement [16, 17]. Cette technique permet également de fabriquer un polymère inorganique par des réactions chimiques simples, et à une température proche de la température ambiante qui peut aussi varier de 20 à 150°C. La synthèse est effectuée à partir d'alcooates de formule $M(OR)_n$, où M est un métal ou le silicium et R un groupement organique alkyle C_nH_{2n+1} . Un des intérêts de ce procédé est que ces précurseurs existent pour un grand nombre de métaux et non-métaux, ils sont soit liquides soit solides mais leur coût est un peu élevé. La combinaison sol-gel est constituée par deux étapes successives : (i) la phase "sol", où le matériau est en état liquide composé d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ; et (ii) la phase "gel" qu'est constituée d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui procurant un caractère rigide, non déformable (figure I.2).

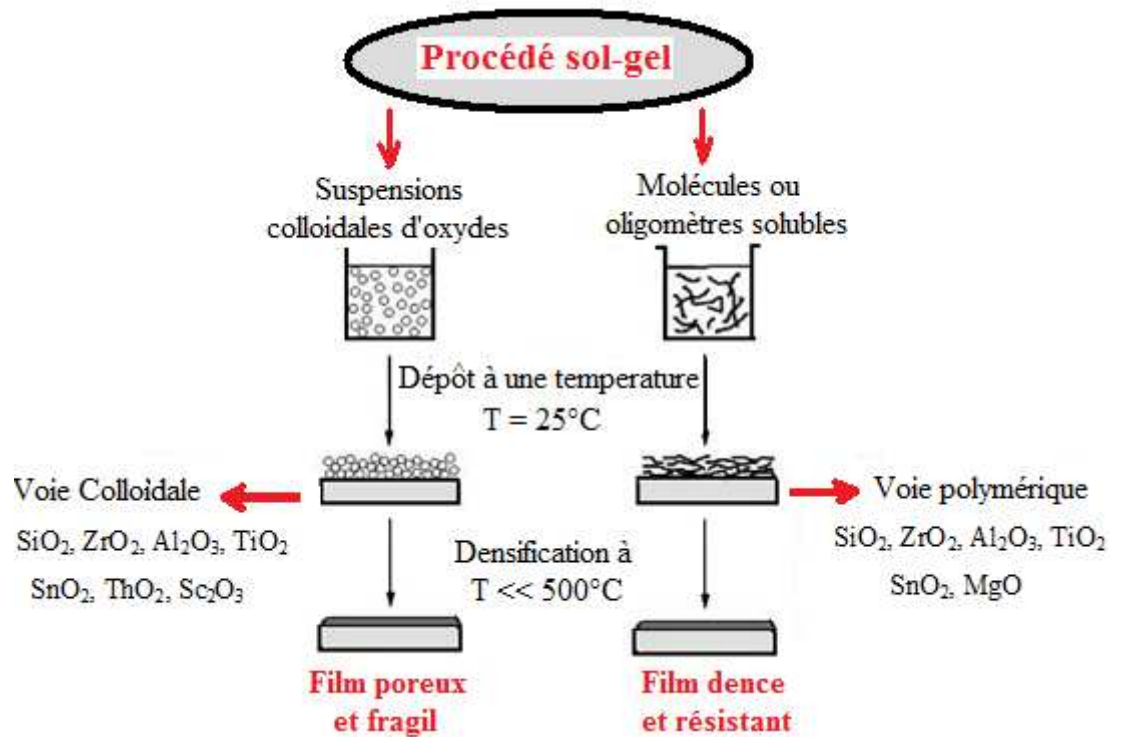


Figure I.2 Description schématique du processus sol-gel.

La souplesse du procédé sol-gel permet de mettre le matériau final sous diverses formes, parmi lesquelles les monolithes (matériaux massifs de quelques mm^3 à quelques dizaines de cm^3), et les films minces (de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres d'épaisseur). Notons que, l'étape de séchage des films minces est en général beaucoup plus courte que pour les matériaux massifs. Les deux procédés les plus connus, pour la réalisation des couches minces, sont le trempage (dip coating) et l'enduction centrifuge (spin coating). Ils sont utilisés à température ambiante et sous une pression ordinaire, et les épaisseurs des films sont contrôlées par la bonne manipulation de la vitesse de dépôt [18, 19].

c) Dip coating (le trempage)

Cette méthode représente une technique de mise en forme des couches minces (figure I.3), généralement elle est effectuée en trois étapes successives et qui sont :

✚ **Immersion** : le substrat est immergé, à une vitesse constante et préférablement sans secousses, dans une cuve contenant le matériau à produire sous forme d'une pâte liquide.

✚ **Le temps de séjour** : le substrat est laissé complètement immergé et immobile, pour permettre au liquide de bien s'y appliquer sur le substrat afin de l'enrober parfaitement.

✚ **L'extraction** : le substrat est extrait de la cuve à une vitesse constante, pour permettre au liquide de s'écouler. Notons que, la vitesse d'extraction influe sur l'épaisseur de la couche, elle est d'autant plus fine que la vitesse d'extraction du substrat est grande, mais elle dépend aussi de la concentration de soluté et du solvant.

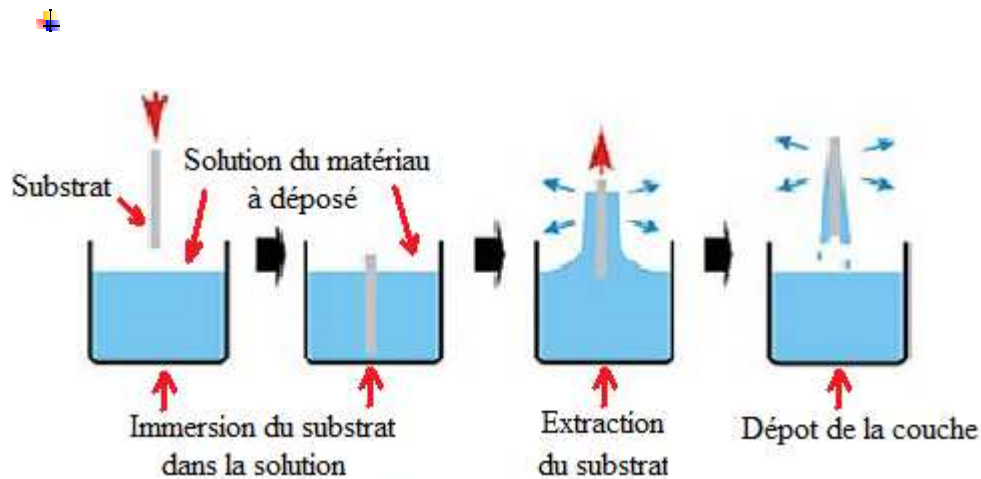


Figure I.3 Les étapes de la technique "dip coating".

d) Spin coating (L'enduction centrifuge)

Spin coating est également une technique utilisée pour la réalisation des films minces (figure I.4) ; elle consiste à faire déposer un excès de matériau en solution sur la surface d'un substrat. Ce support est sous forme d'un disque assez fin de matériau semi-conducteur appelé Wafer. À faire tourner ensuite tout le processus à haute vitesse pour bien étaler le fluide sur toute la surface selon le principe de la centrifugation. Néanmoins, la rotation continue pendant que le fluide dépasse les bords du substrat, jusqu'à ce que la couche ait une épaisseur d'une unité de grandeur souhaitée.

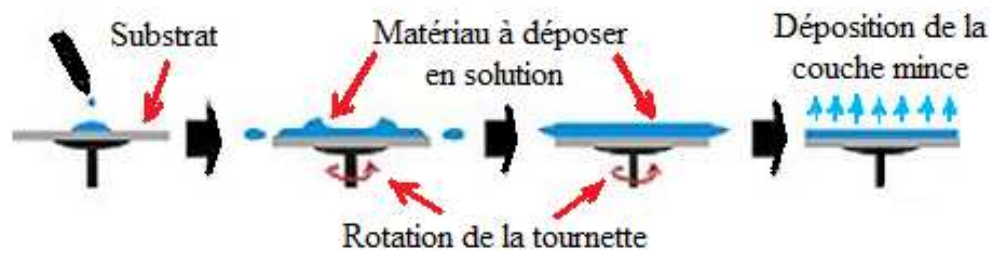


Figure I.4 Les étapes du procédé "dip coating".

Les applications des techniques sols-gels sont nombreuses, mais sa principale utilisation concerne la production de fines couches de verre de composition variée. Cependant, dans la synthèse classique des verres, les précurseurs doivent être fondus, afin d'obtenir une bonne homogénéité des mélanges. Il faut noter qu'en égard du procédé de fabrication employé, une couche mince est souvent fortement **polluée** lors de sa fabrication par les molécules gazeuses environnantes ; à tel point que sa structure juste après formation s'apparente sensiblement à celle d'une éponge, et que cela va évidemment avoir aussi une influence sur les propriétés physiques. Pour cela, il nécessite généralement de faire subir à une couche mince un traitement post-déposition destiné à améliorer sa structure, c'est à dire à éliminer au mieux les gaz occlus qui, sauf exception, n'apportent aucune caractéristique intéressante à la couche élaborée.

I.2 NANO STRUCTURATION DES NANO COUCHES

Les nanocouches sont caractérisées par des épaisseurs nanométriques, c'est-à-dire inférieure à la centaine de nanomètres [20, 21], elles sont utilisées dans la technologie de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique, la photonique, le magnétisme. Les objectifs technologiques actuels convergent vers une structuration des couches minces à une échelle nanométrique, autrement dit la volonté de structurer des films à l'échelle atomique et de réaliser des structures ordonnées à longue distance. Actuellement, tous les dispositifs existants, qu'ils soient optiques ou électroniques, sont intégrés dans des espaces de plus en plus petits ; donc les composants et les matériaux doivent être fabriqués dans des dimensions de plus en plus faibles. Diverses techniques permettent de réaliser des nanostructures avec différents degrés de qualité, on peut les regrouper en deux méthodes distinctes : top down et bottom up, actuellement il est possible de combiner ces deux approches expérimentales

I.2.1 Technique "top down"

Cette procédure issue de la microélectronique, appelée pareillement technique de lithographie ou de nanolithographie, consiste à enlever des couches de la matière pour la structuration des nanofilms,. En pratique, la lithographie se fait non seulement par le bombardement de l'échantillon par des faisceaux d'électrons, de photons ou d'ions mais aussi l'utilisation de la méthode du polissage chimique. Les récentes avancées dans ce domaine technologique permettent de produire des nanostructures en laboratoire avec une résolution inférieure à la dizaine de nanomètres [22, 23]. Cependant, le coût de ces techniques reste encore très important, puisqu'on ait contraint à utiliser des appareillages spécifiques constitués par des instruments spéciaux tels que l'utilisation des lentilles et des miroirs de haute qualité.

I.2.2 Technique "bottom up"

Grace à cette méthode, la structuration des nanocouches pouvait se faire non plus par l'enlèvement de la matière, mais par le dépôt atome par atome de cette dernière sur la surface libre d'un substrat. Cette procédure est appliquée par l'utilisation d'un microscope à effet tunnel "STM" (Scanning Tunnel Microscopy) ; d'où la première expérience à été effectuée en 1989 par Don Eigler pour positionner trente-cinq atomes de xénon un à un sur une surface de nickel [24, 25]. Aujourd'hui, cette technique utilisant la microscopie à effet tunnel reste très coûteuse, ce qu'a amené les chercheurs à introduire une autre procédure basée sur l'auto organisation où l'auto assemblage.

I.2.3 Techniques "auto assemblages"

L'auto assemblage ou l'auto organisation est l'aptitude d'un système à s'ordonner sans l'aide de forces extérieures. Elle permet la fabrication de nanostructures spécifiques et peut être induite seulement par l'utilisation des substrats gabarits (templates) [26]. L'empilement des atomes semble être dirigé principalement par des forces d'interaction élastiques internes ou encore par des modifications locales de la chimie de surface, autrement dit, les atomes des échantillons cherchent à s'organiser elle-même durant son élaboration. Cependant, les phénomènes d'auto-organisation des couches minces, induites par les contraintes d'interface, ont été largement étudiés théoriquement qu'expérimentalement depuis plus d'une décennie [27, 28]. Il a été montré que des mécanismes d'auto assemblage au sein d'une couche oxyde peuvent procurer un ordre à courte distance. Malheureusement, le problème essentiel de cette technique est de contrôler le processus d'auto organisation pour obtenir un ordre des

atomes à longue distance, afin de réaliser des nanocouches caractérisées par des orientations cristallines uniformes et moins de défauts structurales (joins de grains, dislocations...)[29].

I.3 DIFFÉRENTS TYPES DES SUBSTRATS

La caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, elle est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est élaborée. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans leurs conceptions, à savoir que le support influence très fortement leurs propriétés **structurales**. La présence d'un substrat conduit généralement à des interférences complémentaires du type orientation préférentielle des grains, macro et micro contraintes liées au processus de préparation. Il faudra donc prendre des précautions particulières sur le choix du substrat de dépôt. En pratique, les substrats peuvent être de plusieurs natures, les plus courants sont en matériaux semi-conducteurs (silicium, GaAs,...) ; mais on trouve également sous forme de céramiques, des métaux ou des verres et qui sont choisis selon les applications technologiques souhaitées. Ces supports de couches doivent posséder : un coefficient de dilatation choisi en fonction de l'utilisation du circuit intégré, un état de surface parfait et une résistivité très élevée.

I.3.1 Substrats céramiques

Les substrats céramiques, sont des matériaux inorganiques qui, en règle générale, résultent de la combinaison d'un nombre limité d'éléments métalliques (Mg ; Al, Ti, ...) avec des éléments non métalliques dont le plus courant est l'oxygène. Quoiqu'il existe d'autres combinaisons atomiques comme le carbure de tungstène (WC) ou le nitrure de silicium (Si_3N_4) [30]. Les matériaux céramiques sont caractérisés par leurs caractères réfractaires, c'est-à-dire par leurs résistances mécaniques et thermiques élevées, pour cette raison, ils sont des bons isolants électriques et thermiques. Ils sont aussi considérés comme des matériaux très durs, et sont largement utilisés comme l'abrasif [31]. Les divers types des céramiques utilisées sont classés en trois catégories différentes, chacune possède des propriétés particulières: (i) les oxydes (oxyde d'aluminium, oxyde de zircon) ; (ii) les non-oxydes comme les carbures (de type C_xX_y), nitrures (un composé chimique associant l'azote à un corps simple souvent un métal) ; et (iii) les céramiques composites (combinaison des oxydes et des non-oxydes). Ces matériaux sont dédiés aux applications industrielles dans les domaines de l'industrie et de la recherche, pour cela ils doivent avoir des propriétés physiques excellentes telles que : des dimensions géométriques bien définies, absence de fissuration et une bonne résistance à la

flexion. L'utilisation des céramiques comme support dans l'industrie technologiques sont en apport avec leurs propriétés physiques spécifiques (mécaniques ou électriques). Ils sont caractérisés par des liaisons fortes, et possèdent généralement une grande résistance mécanique, une faible densité, une forte dureté et une résistance élevée à l'usure. Il garde leur solidité même à des températures très élevées, résiste aux chocs thermiques et procède une forte résistance au vieillissement et aux agressions climatiques ou chimiques. Ces supports ont comme caractéristique électrique d'être d'excellents isolants électriques, ils sont utilisés comme isolateurs pour circuits électriques à haute tension.

I.3.2 Substrats métalliques

À température ambiante, la plupart des métaux sont des solides propres et cristallins, les plus utilisées sont le fer, l'aluminium et le cuivre. Ils sont souvent présents sous forme d'oxyde (oxyde de sodium, oxyde de magnésium), certains sont présents à l'état non-oxydé (les métaux précieux : platine, or) ou bien sous forme d'alliages. Les alliages métalliques sont en général, la combinaison de deux ou plusieurs métaux comme dans le cas des laitons (alliages de cuivre et du zinc) ; mais ils peuvent également contenir des éléments non métalliques (par exemple alliage fer-carbone). Les métaux et leurs alliages sont ordinairement très bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité et opaque à la lumière visible ; ils sont le plus souvent durs, rigides et plastiquement déformables. Notons qu'un nombre important de métaux possèdent une température de fusion très élevée, puisqu'ils ont des propriétés mécaniques relativement faibles et sont caractérisés le plus souvent par une conductivité thermique et électrique peu élevée (comme dans le cas du cuivre et l'or) [32]. De ce fait, l'utilisation des métaux comme substrat nécessite un traitement de surface spécifique selon un revêtement de leurs surfaces par des couches protectrices, qui ne doivent pas être endommagées. Pour cela, il y existe deux types de revêtements : les revêtements nobles et les revêtements sacrificiels. Les premiers utilisent leur capacité à s'oxyder beaucoup moins vite que le substrat pour le protéger, donc le dépôt doit être de très bonne qualité pour empêcher tout accès de l'environnement corrosif au substrat (par exemple le fer est protégé par du chrome, du nickel, du cuivre ou du plomb). Par contre, les revêtements sacrificiels se dissolvent dans le milieu corrosif à la place du substrat, quoique les épaisseurs du dépôt des couches protectrices doivent être suffisantes pour éviter leurs disparitions complètes. Les films ultra minces formés sur les surfaces des matériaux métalliques sont importants d'un point de vue technologique, car ils constituent une méthode efficace de protection des substrats métalliques contre la corrosion [33]. Ainsi, ces revêtements permettent d'améliorer les propriétés physico-chimiques et d'accroître de manière considérable les propriétés d'un métal. Ceci peut inclure par exemple une amélioration des

caractéristiques de dureté, de résistance à l'usure, de résistance à la corrosion. La modélisation de la formation et de la réactivité de ces couches sont importantes pour la compréhension et la validation des mécanismes mis en jeu, ainsi que la prédiction quantitative du comportement des matériaux métalliques en interaction avec l'environnement (corrosion, durabilité). Au-delà de l'enjeu scientifique, cette thématique comporte un enjeu industriel important dans différentes industries comme : l'automobile, l'aéronautique et la production d'énergie [34].

I.3.3 Substrats polymères organiques

Les polymères organiques sont des matériaux composés de molécules formant en général de longues chaînes d'atomes de carbone sur lesquels sont fixés des éléments comme l'hydrogène ou le chlore, ou bien ils sont constitués des groupements d'atomes comme la radical méthyle ($-\text{CH}_3$). Notons que, d'autres éléments (comme le soufre, l'azote, le silicium,...) peuvent intervenir également dans la composition de la chaîne. Les polymères organiques les plus connus sont : le polychlorure de vinyle (PVC), le polyéthylène (PE) et le polystyrène (PS). Les polymères organiques (verres organiques, caoutchoucs, ...) ont des propriétés physiques très diversifiées, ils sont souvent utilisés comme des isolants électriques et thermiques ; caractérisés par des faibles valeurs de la masse volumique (légers) et sont très facile à mettre en forme (souples et flexibles). Néanmoins, contrairement aux métaux, les polymères ne supportent pas des températures supérieures à 200 °C [35].

I.3.4 Substrats semiconducteurs

Les substrats peuvent être de plusieurs natures, les plus courants sont en matériaux semi-conducteurs (Silicium, GaAs, composés III-V...), mais il existe aussi des céramiques ou des verres qui supportent des motifs microélectroniques. Un semi-conducteur est un matériau qui a les caractéristiques électriques d'un isolant, mais pour lequel la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique, quoique faible, est suffisamment importante [36]. En d'autres termes, la conductivité électrique d'un semi-conducteur est intermédiaire entre celle des métaux et des isolants. La fabrication des dispositifs à semi-conducteur englobe les différentes opérations permettant l'élaboration des composants électroniques ayant pour base des matériaux semi-conducteurs. Par exemple, les diodes ou les transistors (figure I.5) sont fabriqués à partir de la mise en contact des substrats semi-conducteurs dopés différemment. En conséquence, des jonctions (PN) sont réalisées permettant ainsi de contrôler la direction et la quantité de courant qui traverse le composant électrique réalisé [37]. Commercialement, le silicium est le matériau semi-conducteur le plus utilisé, du fait de ses bonnes propriétés, sa

conductivité électrique est très inférieure à celle des métaux, néanmoins, d'autres semi-conducteurs sont utilisés comme : le germanium, l'arséniure de gallium ou le carbure de silicium [38].

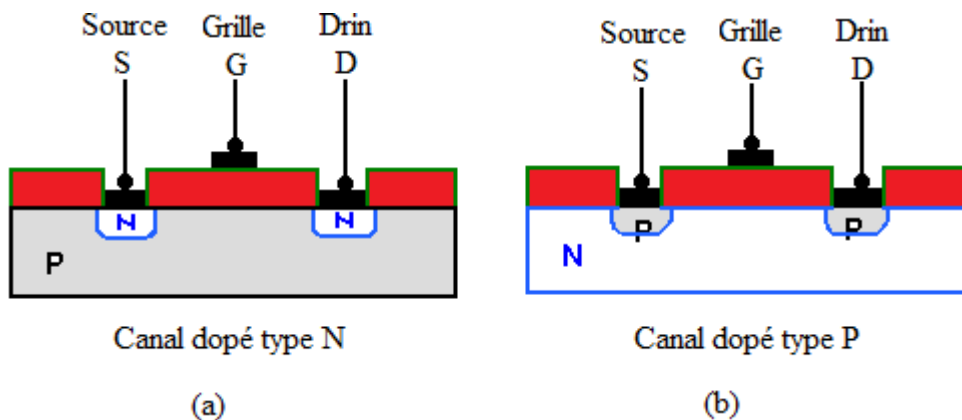


Figure I.5 Réalisations d'un transistor (MOS) : (a) type NPN et (b) type PNP.

La procédure de découpe des substrats est nécessaire à effectuer, afin de pouvoir séparer les puces après fabrication, ou d'isoler des motifs particuliers destinés à la préparation de matériel électronique. Il existe deux techniques de découpage les plus utilisées par l'industrie moderne :

✚ **Le clivage par diamant** : est une technique utilisée dans la découpe classique des verres, elle a l'avantage d'obtenir des coupes parfaites, souvent appliquées dans le cas des substrats très fins (100 μm). Cette technique devient peu à peu remplacée par une découpe laser, efficace mais coûteuse.

✚ **La découpe classique** : elle est effectuée par l'utilisation des machines de découpe (Disco, Loadpoint, Bernet, Meyer-Burger...), constituées d'un disque de découpe appelé "lame de découpe" qui tourne à vive allure (30 ktours/min). La pièce à découper est maintenue soit par un montage rigide de type cire thermodurcissable utilisées dans le cas des céramiques et matériaux durs ; soit par un film plastique adhésif (représente en quelque sorte du "Scotch" sur lequel on vient coller le substrat à découper). Cette méthode est utilisée fréquemment pour le découpage des substrats minces.

I.4 MÉTHODES DE MESURE DES ÉPAISSEURS DES COUCHES MINCES

En pratique lorsqu'une couche est tellement mince, structurellement elle peut souvent s'apparenter à une sorte d'éponge possédant ainsi de nombreux trous constitués de molécules de gaz occlus, et soit de vide (figure I.6) [39]. Presque toutes les études concernant les couches minces

impliquent la détermination de l'épaisseur, qui représente la caractéristique essentielle d'une couche puisque la majorité de ses propriétés physiques sont très fortement dépendantes de cette grandeur qui peut être de l'ordre de micromètre ou nanomètre. Lorsqu'une couche est tellement mince qu'elle n'est plus continue, on conçoit aisément que la notion d'épaisseur puisse être très ambiguë, il importera donc de connaître celle-ci avec la plus grande précision possible. La notion d'épaisseur peut être considérée sous deux aspects différents selon les applications utilisées :

✚ Les applications sont du type "électrique" : ce calcul est réalisé grâce aux méthodes de micropesée : l'épaisseur est calculée en mesurant la masse de la couche et en considérant que sa densité est celle du matériau massif [40].

✚ Les applications de la couche sont du type "optique" : on parlera donc d'épaisseur optique, calculée par l'utilisation des dispositifs optiques ; dont leurs principes de fonctionnement sont basés sur la génération de franges d'interférence entre un faisceau lumineux monochromatique incident et réfléchi par l'échantillon [41].

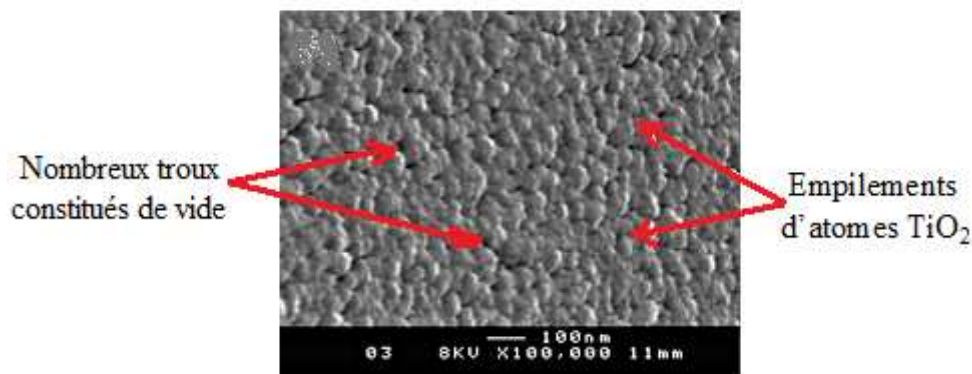


Figure I.6 Image MEB d'une surface du film dioxyde de titane (TiO_2) déposée par PECVD sur silicium.

Deux grandes familles de méthodes de mesure de l'épaisseur sont présentes :

✚ Celles qui permettent la mesure des épaisseurs en temps réel au moment de la fabrication de la structure couche/substrat, et qui présentent évidemment l'avantage de permettre de déposer des couches d'épaisseur souhaitée.

✚ Celles qui font appel à des procédés en temps différé, elles permettent de mesurer les épaisseurs des couches sans avoir à les fabriquer.

Nous allons exposer quelques méthodes expérimentales non destructives et destructives, permettant d'évaluer la mesure des épaisseurs des films minces.

I.4.1 Méthodes de mesure non destructives

Les méthodes non destructives consistent à utiliser des techniques de mesurage des épaisseurs des couches minces sans avoir à ne les abimer ni à les endommager.

a) Mesure par micropesée

Parmi les méthodes permettant de mesurer l'épaisseur, on trouve la technique de la pesée qui donne l'épaisseur h en fonction de la masse déposée m selon la relation $h = m/S\rho_{\text{Lay.}}$, où S et $\rho_{\text{Lay.}}$ sont respectivement la surface et la masse volumique de la couche mince étudiée. Les premiers chercheurs "Mayer et Behrndt" ont pu atteindre une précision satisfaisante dans la pesée des monocouches en utilisant une microbalance de torsion utilisable sous ultravide. Quoique, les difficultés d'emploi et la fragilité de ces balances ont motivé d'autres chercheurs "Sauerbrey et Lostis" au développement d'un autre procédé plus précis, sensible et robuste, à savoir la microbalance à quartz vibrant. Son principe consiste à disposer symétriquement de part et d'autre de l'évaporateur, le quartz vibrant et le support sur lequel on veut effectuer l'évaporation (figure I.7) [42].

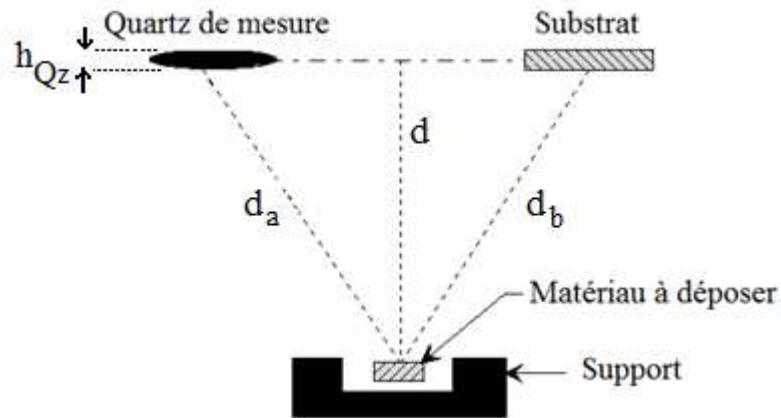


Figure I.7 Principe de la méthode micropesée.

Connaissant les surfaces des dépôts sur le quartz et le support ainsi que la variation de fréquence du quartz, l'expression de l'épaisseur de dépôt est exprimée par la relation suivante :

$$h = \frac{\Delta f}{f_0} * h_{Qz} d \left(\rho_{Qz} | \rho_{Lay.} \right) (d_a^2 | d_b^3) \quad (I.1)$$

Avec : h est l'épaisseur du matériau à déposer de densité ρ_{Lay} ; f_o est la fréquence initiale de la lame en quartz d'épaisseur h_{Qz} . Δf représente la variation de la fréquence de vibration du quartz de densité ρ_{Qz} ; d est la distance minimale entre le plan horizontal contenant le substrat et celui du matériau de dépôt. Les distances d_a et d_b représentent respectivement l'écart entre les deux dualités matériau-quartz et matériau-substrat. Notons que, la méthode de micro pesée nécessite une position symétrique entre la lame du quartz et le substrat par rapport à l'axe du matériau à déposer. Hélas, la réalisation de cette symétrie reste difficile à effectuer, par conséquent des corrections géométriques seront indispensables à réaliser pour pouvoir mesurer efficacement l'épaisseur des couches minces. Néanmoins, les procédés utilisés pour l'obtention des couches minces nécessitent la présence au voisinage du quartz d'une source de chaleur susceptible de produire une élévation de la température de ce dernier. Étant donné que, la fréquence de vibration varie avec la température, pour cela il est indispensable de maintenir la température du quartz constante durant la formation du dépôt ; si l'on veut vraiment obtenir des couches performantes et de pouvoir mesurer leurs épaisseurs avec une bonne précision. Pour y parvenir on utilisera deux procédés :

➡ Soit on maintiendra le quartz à température constante, en le refroidissant par le biais d'une circulation d'eau entourant son boîtier.

➡ Soit on emploiera une méthode plus sophistiquée, consistant à exploiter un capteur thermométrique en couche mince déposé sur la zone non vibrante du quartz et pilotant un régulateur de température. Ainsi, le quartz est gardé à une température constante.

b) Procédés optiques

Les matériaux solides se caractérisent par des propriétés optiques très diverses, ils sont intrinsèques et fonction de la constitution structurale et par l'état de surface de la matière. Chaque propriété optique varie suivant la longueur d'onde (λ), l'angle d'incidence (θ) et la polarisation du faisceau lumineux, notons qu'une lumière polarisée se caractérise par un plan de vibration suivant la direction de son champ électrique [43]. Parmi ses grandeurs optiques on peut citer : (i) le pouvoir réflecteur $R(\theta, \lambda)$ mesurant la proportion de flux lumineux réfléchi ; (ii) l'indice de réfraction $n(\theta, \lambda)$ qui exprime la réduction de la vitesse de la lumière dans le milieu par rapport au vide, cause de la réfraction ; et (iii) le facteur de transmission $T(\theta, \lambda)$ mesurant la transparence des matériaux. Selon la nature de l'interaction matière-rayonnement, il existe des matériaux opaques qui réfléchissent une part de la lumière reçue et absorbent l'autre sur une épaisseur très faible (de l'ordre de quelque dixième de mm) ; et qui sont observées que par réflexion. Ainsi que, des matériaux transparents qui transmettent presque tout le flux

lumineux incident et le réfracte à chaque interface ; et qui sont examinés que par transmission [3]. Cependant, un des problèmes majeurs pour la détermination des propriétés physiques de la couche est d'estimer son épaisseur. Si cette couche laisse passer la lumière, on peut utiliser des méthodes optiques reposant essentiellement sur l'utilisation des capteurs interférométrique ; qui sont basés principalement sur les phénomènes d'interférence du système rayonnement – matière [44]. Ces phénomènes apparaissent souvent lorsque deux ondes de même type (lumineuses, ondes électromagnétiques de différentes longueurs d'onde, ondes sonores, les neutrons, ou les rayons X) se rencontrent et s'interagissent l'une avec l'autre. Expérimentalement, il existe plusieurs dispositifs optiques permettant d'avoir des informations sur la texture de la couche mince en surface ainsi que la détermination de leurs épaisseurs tels que :

❖ Interféromètre de Michelin et de Miraud

Ces dispositifs optiques sont également utilisés pour la caractérisation des couches minces [45]; ils se distinguent par le fait qu'on évite tout contact avec l'échantillon en utilisant respectivement un prisme (P) ou un miroir diviseur (M) pour créer deux rayons, dont un est réfléchi sur la référence (R) et l'autre est réfléchi par la surface de l'échantillon (E) (figure I.8) .

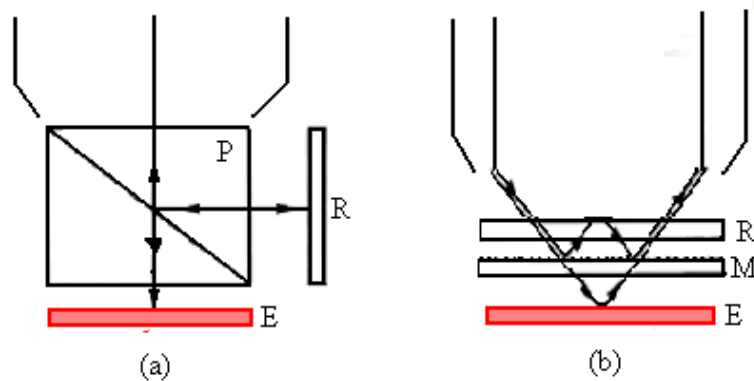


Figure I.8 Principe du dispositif : (a) de Michelin et (b) de Miraud.

L'écartement de deux franges voisines correspond, dans le cas d'une lumière réfléchie, à une différence de niveau d'une demi-longueur d'onde (figure I.9). Par conséquent, l'épaisseur de la couche est déterminée par l'équation suivante :

$$h = (x_0/n)(\lambda/2) \quad (I.2)$$

Où x_0 est le décalage relatif de frange ; λ la longueur d'onde de la lumière utilisée et n l'indice de réfraction du milieu d'immersion (dans le cas de l'air $n = 1$). Notons que, la mesure du décalage des franges et par conséquent l'épaisseur de la couche (h) se fait manuellement ou automatiquement par un système d'analyse d'image.

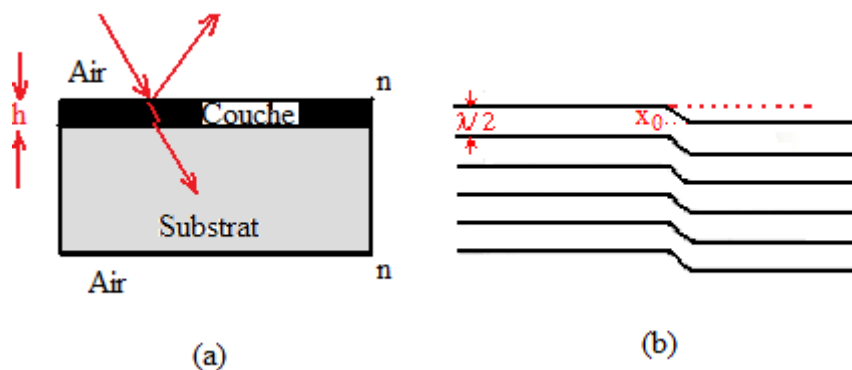


Figure I.9 (a) Réflexion d'un faisceau lumineux par la couche d'épaisseur, h .
(b) Schéma d'interférogramme de longueur d'onde λ et d'un décalage relatif x_0 .

❖ Dispositif de Tolansky

Son principe se base sur les interférences des rayons multiples formés entre une lame de réflexion et la surface de l'objet. Son avantage réside dans le fait qu'on peut obtenir un signal plus intense dû à la superposition de plusieurs rayons après réflexion. Quoique le contact de la lame avec la surface provoque des anomalies ou une distorsion des franges [45].

❖ Ellipsométrie

Ellipsométrie ou polarimètre est un instrument optique, non destructif utilisé dans l'industrie microélectronique, s'intéresse au changement de polarisation de la lumière suite à une réflexion sur un échantillon à explorer (figure I.10). Cette méthode fournit une foule de renseignements sur un matériau tels que : l'indice de réfraction, la composition chimique et la conductivité électrique. Le nom ellipsométrie vient du fait qu'après réflexion de la lumière sur la surface d'un substrat non transparent, le vecteur champ électrique (\vec{E}) est polarisé elliptiquement [46]. L'ellipsométrie détermine les indices optiques d'une couches mince, elle peut également déterminer son épaisseur, qui sont de l'ordre de quelques dixièmes de nanomètre jusqu'à quelques micromètres [47].

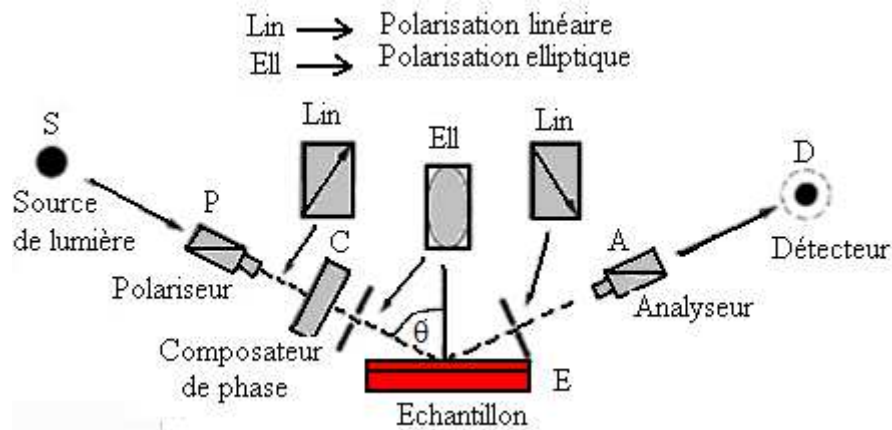


Figure I.10 Schéma décrivant un ellipsomètre d'angle d'incidence θ .

On trouve actuellement sur le marché plusieurs types d'ellipsomètres se basant sur des stratégies de mesure développées différemment tels que :

- ✚ **Ellipsométrie spectroscopique** : représente une méthode caractérisée par des logiciels les plus élaborés et les plus performants, pour satisfaire les besoins de la physique des matériaux.

- ✚ **Ellipsométrie à angle d'incidence variable** : satisfait plutôt des besoins technologiques de métrologie d'épaisseurs et de contrôle des surfaces.

- ✚ **Ellipsométrie monochromatique ou poly-chromatique** : est plutôt orientée vers la mesure des épaisseurs en temps réel, et permet de satisfaire les petits budgets.

Néanmoins, l'ellipsométrie sert aussi à mesurer les rugosités d'interface, les porosités, les contraintes. Beaucoup de ces calculs sont encore du domaine de la recherche, et ne sont pas disponibles sur les machines du commerce industriel.

c) Mesure par ultrasons

C'est dernière année la micro caractérisation acoustique s'est imposée en tant qu'une nouvelle méthode non destructive et non contaminant [48,49], elle dévoile les détails importants de la structure des matériaux à différentes profondeurs permettant ainsi, de visualiser les défauts éventuels de la technologie de préparation. Cette technique permet d'examiner et de révéler avec une très grande précision le comportement mécanique des objets étudiés (couches minces, circuits intégrés, composants à semi-conducteurs,...). Parmi les paramètres importants qui conditionnent les couches

minces est la détermination de leurs épaisseurs qui peuvent être, dans certaine application, de l'ordre de quelque distances interatomique. Cette procédure est basée sur l'émission et la réception des ondes ultrasonores, qui se propagent dans un matériau et interagissent directement avec ses propriétés élastiques [50, 51]. Le calcul des épaisseurs (h) des couches minces s'effectue grâce à la détermination des vitesses de propagation (V_R) du mode de Rayleigh (mode le plus lent, le plus dominant et le plus facile à détecter). Ces vitesses sont calculées à partir de l'analyse de la signature acoustique des matériaux $V(z)$, représentant la variation de la tension de sortie (V) en fonction de la distance de défocalisation (z), qui sépare le point focal de la lentille et la surface de l'échantillon préparée [52]. Notons que, cette signature est très sensible aux évolutions des épaisseurs des couches minces qui se traduisent par des variations remarquables de ces courbes (figure I.11). Par conséquent, les vitesses de propagation adoptent nécessairement un comportement dispersif représentant le changement des vitesses en fonction des épaisseurs (figure I.12a). L'étude de l'influence de l'effet de charge modélisé par le rapport densité des couches/densité des substrats ($\rho_{\text{Lay.}}/\rho_{\text{Sub.}}$), sur les propriétés élastiques des couches minces (figure I.12b) caractérisées par des vitesses de propagation V_{RC} inférieures aux vitesses du substrat V_{RS} ; a permis d'aboutir à la détermination d'une relation universelle à partir de laquelle les épaisseurs des couches peuvent être facilement déduites [53]. Cette expression est mise sous la forme suivante :

$$h = -1.72 \lambda_T (\Delta V_R | V_{RS}) (\rho_{\text{Sub.}} | \rho_{\text{Lay.}}) \quad (\text{I.3})$$

Avec $\Delta V_R = V_R - V_{RS}$ (I.4)

La longueur d'onde λ_T représente la longueur d'onde transversale de la couche.

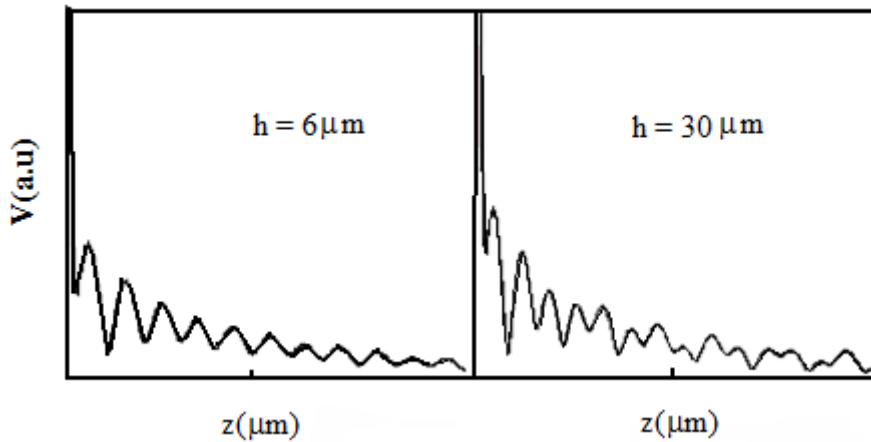


Figure I.11 Réponse acoustique $V(z)$ pour une couche SiC d'épaisseur h égale à $6\mu\text{m}$ et $30\mu\text{m}$ déposée sur Al_2O_3 .

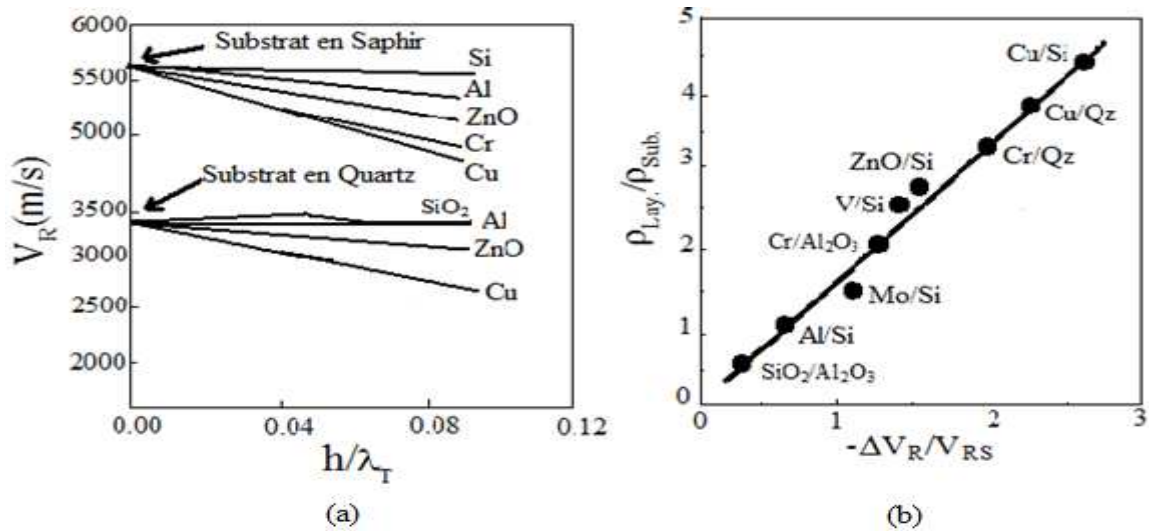


Figure 1.12 (a) Dispersion de la vitesse de Rayleigh pour des différentes couches minces déposées sur deux types de substrat (le quartz et le saphir).
(b) Variation du rapport des densité ($\rho_{Lay.}/\rho_{Sub.}$) en fonction de $\Delta V_R/V_R$.

I.4.2 Méthodes de mesure destructives

L'utilisation des techniques de mesure destructives nécessite à pratiquer des découpes, ou des entailles ou encoure des dissolutions des couches minces, afin de pouvoir calculer leurs épaisseurs. Après mesurage, les échantillons sont structurellement endommagés et ne peuvent pas être réutilisés [54].

d) Mesure par dissolution

Les techniques les plus courantes sont fondées sur la dissolution totale ou partielle de la couche mince, selon des procédés chimiques. Après détermination de la masse de revêtement mise en solution, l'épaisseur h est obtenue d'après la formule suivante :

$$h = m/\rho_{Lay.}S \quad (I.5)$$

Avec m est la masse du revêtement en solution, $\rho_{Lay.}$ sa masse volumique et S représente la surface soumise à la dissolution. Notons que, la différence de masse de l'échantillon, avant et après dissolution, est déterminée à l'aide d'une balance de précision. Néanmoins, la méthode fondée sur la pesée reste précise, seulement dans la mesure où les conditions suivantes sont respectées :

➡ La surface soumise à la dissolution doit être déterminée avec précision ; dans le cas d'une dissolution complète du revêtement, et seuls les échantillons de forme simple peuvent être examinés.

➡ Le réactif (produit chimique utilisé pour attaquer la couche) ne doit pas attaquer de façon appréciable le substrat.

➡ La masse volumique du revêtement est supposée connue.

➡ La masse à mesurer est limitée par la valeur maximale de la portée d'une balance, égale à 0.1 ou 0.2 kg.

e) Mesure par dissolution anodique

Cette méthode consiste à utiliser une dissolution électrolytique localisée sur une couche de structure métallique avec mesure de la quantité d'électricité nécessaire à la dissolution. L'essentiel de l'appareillage comprend une cellule d'électrolyse, une alimentation en courant continu avec intégrateur et dispositif à relais pour arrêter l'électrolyse en fin de dissolution (figure I.13). La cellule d'électrolyse est constituée par une cuve en acier inoxydable reliée au pôle négatif de l'alimentation, l'échantillon à contrôler est relié au pôle positif. Un joint en caoutchouc assure l'étanchéité, l'isolation électrique délimite avec précision la surface de revêtement à dissoudre et si la cellule est en matériau isolant, une cathode inattaquable doit être placée dans l'électrolyte.

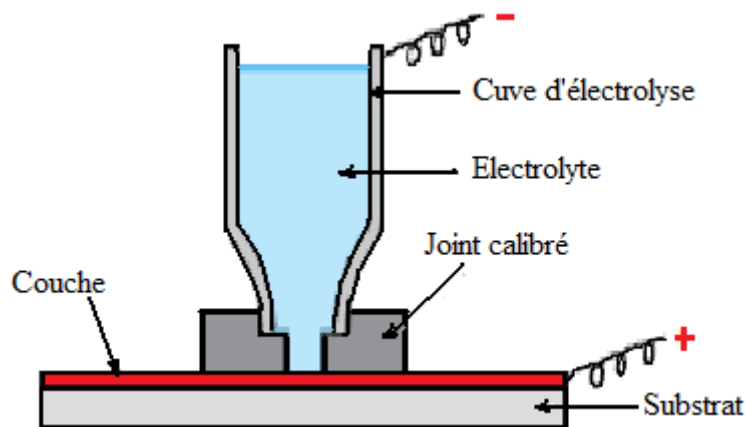


Figure I.13 Cellule d'électrolyse pour mesure d'épaisseur par dissolution anodique.

La masse de revêtement, mise en solution par électrolyse, est donnée par la loi de Faraday :

$$m = AIt/n_0F_a \quad (I.6)$$

Avec $F_a = 96\,500$ C/mol constante de Faraday, A masse atomique de la couche, n_0 degré d'oxydation de l'élément dissous, I est l'intensité du courant d'électrolyse et t représente le temps d'électrolyse. La masse du revêtement peut également s'exprimer par :

$$m = hS\rho_{\text{Layer}} \quad (\text{I.7})$$

L'épaisseur h du film mince à dissoudre est donnée par la formule suivante :

$$h = Cit \quad (\text{I.8})$$

Où $C = A/nF_aS\rho_{\text{Layer}}$, est une constante liée aux paramètres qui dépendent des propriétés de la couche. Notons que, la valeur du courant d'électrolyse est fixée par les appareils commercialisés.

f) Mesure par entaille

Le revêtement est entaillé à l'aide d'une meule de rayon connu jusqu'au substrat. L'épaisseur h est donnée par la formule :

$$h = L^2/8r \quad (\text{I.9})$$

Avec, $L(\mu\text{m})$ est la longueur de l'entaille mesurée à la surface du revêtement et $r(\mu\text{m})$ rayon de la meule. La difficulté opératoire est de limiter l'entaille juste à l'interface couche mince-substrat. Les bords de l'entaille ne sont pas francs, aussi cette technique reste destructive de plus elle permet d'atteindre la précision qui ne dépasse pas les 15 % dans les cas les plus favorables.

I.5 DOMAINES APPLICATIFS DES FILMS MINCES

De nos jours, les micro et nanotechnologies sont de plus en plus présentes dans la recherche universitaire et les applications industrielles. Les films minces possèdent un vaste champ d'applications très diverses dont certaines sont déjà bien établies (la microélectronique, l'optique, la mécanique, la chimie) et d'autres en pleine expansion (biologie, micro et nanotechnologies).

I.5.1 Application en microélectronique

La miniaturisation et la complexification des dispositifs microélectroniques contraignent les fabricants à inventer sans cesse des solutions technologiques nouvelles, pour remplacer les matériaux et procédés qui atteignent leurs limites. De nos jours, les circuits électroniques se retrouvent dans presque tous les objets qui nous entourent. Pour cela des nombreuses recherches ont été consacré à l'élaboration de composants microélectroniques constituées de couches minces, ainsi que la caractérisation des différentes étapes de fabrication de composant pour pouvoir contribuer aux développements et aux conceptions de nouveaux procédés technologique [36, 37]. L'industrie de la microélectronique est contrainte non seulement à produire des composants selon des normes très élevés de propreté et de fiabilité, puisqu'un composant défectueux ou une contamination peut sérieusement compromettre le fonctionnement d'un circuit intégré, mais également à améliorer l'adhésion de composants électroniques sur les cartes. La conception des instruments microélectroniques de haute précision sont fortement liées aux différents paramètres physico-chimiques tels que : méthode de dépôt des films, l'adhérence du système film-substrat fabriqué et la détermination des propriétés mécaniques (mesure d'élasticité, détermination de la résistance à l'usure ou bien encore la mesure de la solidité). Néanmoins, pour un bon rendement d'un composant électronique et pour la réalisation des instruments de haute précision, il est nécessaire d'appliquer des techniques d'analyse de surface puisque la composition chimique de la surface d'un matériau peut avoir un impact significatif sur ses propriétés d'adhésion, de réactivité chimique ou de biocompatibilité. Dans de nombreuses applications, il est clair qu'une connaissance approfondie de la surface d'un matériau joue un rôle clé dans la puissance du procédé industriel. Pour pouvoir fournir de précieux renseignements sur la provenance d'impuretés ou la présence de défauts durant la fabrication tels que : l'analyse de la conductivité et la topologie de surface (représente une technique analytique quantitative visant à déterminer la forme tridimensionnelle de la surface d'un matériau et également à déterminer la rugosité de surface d'un échantillon), l'optimisation d'adhésion de composants électroniques ou encore l'identification d'un contaminant [55].

I.5.2 Application en optique

Actuellement, les technologies de l'optique visent à la mise en forme et la fonctionnalisation de films minces et de nanostructures de matériaux à propriétés d'usage spécifiques, permettant l'émission, la modulation, l'amplification ou la détection de signaux optiques [17, 18]. Les matériaux envisagés sont généralement des matériaux complexes ou composites et il s'avère nécessaire d'établir un lien univoque entre leur microstructure et leurs propriétés optiques, via des études fondamentales qui font appel au contrôle de la production des films et aux lois fondamentales modélisant la propagation de la lumière dans la matière, dans un domaine spectral qui s'étend du proche UV à l'infrarouge. L'industrie

de l'optique se caractérise par un degré de précision très élevé, autant pour l'épaisseur des revêtements optiques que pour la pureté des matériaux entrant dans la fabrication de ses composants. Elle offre toute une gamme de services spécialement adaptés à produire des dispositifs performant par la mesure de différentes propriétés physiques et chimiques telles que : la détermination de l'indice de réfraction ou de l'épaisseur de revêtements optiques, l'analyse chimique de surface et la mesure de rugosité d'une lentille. Les couches minces à propriétés optiques se retrouvent aujourd'hui utilisées dans de très nombreux dispositifs optiques, afin de manipuler la lumière en jouant sur les propriétés de réfraction et de réflexion des matériaux. Les connaissances théoriques nécessaires pour appréhender les phénomènes physiques dans les couches minces permettent de traiter les propriétés de réflexion, de transmission et d'absorption pour pouvoir ainsi, examiner différentes situations : couche antireflet, empilement réfléchissant et non-absorbant, filtres interférentiels. Par exemple, les couches anti-reflet ou anti-UV, sont constituées d'empilement de divers matériaux de très faibles épaisseurs (<10 nm), ont pour but de réduire la réflexion de la lumière sur les lentilles d'instruments d'optique afin de maximiser la lumière qui entre dans l'instrument, elles sont utilisées dans les applications suivantes : la photographie, certains verres de lunettes, quelques pare-brises de voiture.

I.5.3 Application photovoltaïques

Une cellule photovoltaïque est un composant électronique qui, exposée à la lumière génère de l'électricité, ainsi un courant continu est produit d'une intensité dépendante du rayonnement solaire incident [56]. Cependant, la demande pour les sources d'énergies renouvelables croît à une vitesse exponentielle, puisque le soleil demeure notre plus grande source d'énergie propre, facilement accessible et virtuellement inépuisable. Il existe de nombreuses raisons de penser que les technologies photovoltaïques en couches minces "TFPV" (Thin Film Photovoltaïques) auront un avenir prospère devant elles. Pour cela, d'énormes ressources sont dédiées à l'optimisation des couches minces photovoltaïques pour accroître le rendement global des panneaux solaires : c'est là où les techniques d'analyse de surface peuvent fournir de précieux renseignements sur la provenance d'impuretés ou la présence de défauts. Les cellules photovoltaïques les plus répandues sont constituées de semi-conducteurs, principalement à base de silicium (Si) et plus rarement avec d'autres semi-conducteurs tels qu'arséniure de gallium (GaAs), tellure de cadmium (CdTe). Une cellule photovoltaïque est une jonction PN comprenant une couche active d'une épaisseur de l'ordre de la centaine de nm, insérée en sandwich entre deux électrodes (deux contacts métalliques), l'une d'entre elle étant semi-transparente afin de permettre la pénétration de la lumière dans la couche active. Lorsqu'une cellule est exposée au rayonnement solaire, les photons transmettent leur énergie aux atomes de la jonction ; cette énergie permet aux électrons de se libérer, générant ainsi des électrons (de charges négatives) et des trous (charges positives) [57]. Ces charges sont alors maintenues séparées par un champ électrique qui constitue une barrière de potentiel, et il suffit donc de fermer le circuit entre deux contacts pour mettre

les électrons en mouvement ; afin de créer un courant électrique (figure I.14) [58]. On trouve ses applications dans des nombreux domaines citant : l'informatique mobiles et portables, les centres de production d'électricité, l'électronique, les applications militaires et aérospatiale.

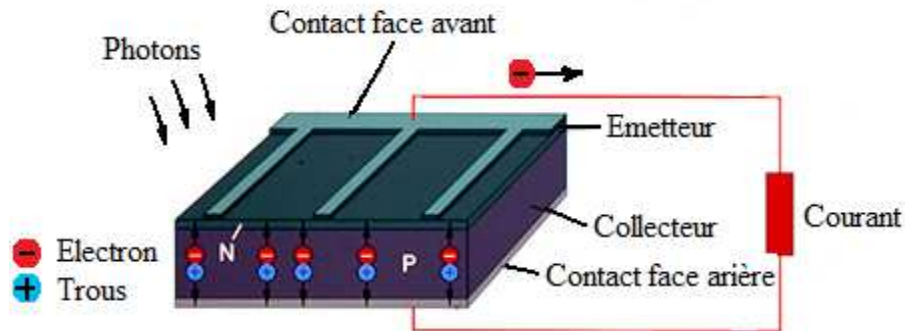


Figure I.14 Effet voltaïque d'une jonction PN.

I.5.4 Application en aérospatiale

L'industrie aérospatiale se distingue par son utilisation des composants dans des conditions extrêmes, en effet les conditions environnementales de température et d'humidité imposent aux matériaux des stress énormes. Les dépôts en couche mince peuvent aussi être employés pour des traitements de surface tels que : l'application de revêtement anticorrosion ou anti usure, permettent d'améliorer de façon considérable la durée des dispositifs utilisés en aérospatiale [59]. Néanmoins, d'autres examens sont indispensables à effectuer pour prévoir la défaillance des composants utilisés par cette industrie comme : déterminer la composition chimique de revêtement thermique sur des pales de moteurs d'avions, étudier les impuretés dans des composantes de satellite, et caractériser les contaminants dans des pièces de carbone utilisés dans les systèmes de freinage d'avions.

I.6 CONCLUSION

La connaissance des propriétés physiques des couches minces, dont l'épaisseur peut varier d'une dizaine de micromètres à quelques nanomètres, est un sujet d'importance majeure dans beaucoup de domaines, aussi bien dans le milieu industriel, ou de la science fondamentale. En premier lieu, Nous décrivons dans ce chapitre les principales méthodes physico-chimiques de revêtement et de caractérisation employées pour le dépôt des couches minces ; dont les propriétés physiques (telles que : la dureté, le module élastique, la ténacité, l'adhérence et la résistance à l'érosion) peuvent être contrôlées. Ensuite, nous nous sommes intéressés à étudier l'influence des divers types de substrat sur

les propriétés des films, ainsi que la description des procédés techniques les plus courants, permettant la mesure et le control des épaisseurs lors du dépôt afin d'assurer une meilleure réalisation des films minces. Finalement, nous avons présenté une brève description sur les divers domaines d'applications des couches minces, afin de pouvoir fabriquer de nouveaux dispositifs plus évolués et plus performants pour répondre à des besoins technologiques spécifiques

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Drapiez, "Dictionnaire Classique des Sciences Naturelles Tome 1, Ed. Melline", Cans et Compagnie, Bruxelles, (1837).
- [2] K. Randerath, "Chromatographie sur Couches Minces", Ed. Gauthier & Villars, (1964).
- [3] P. Lostis, "Contribution à l'Étude Optique des Couches Minces", Ed. S.D.I.T., Université du Wisconsin & Madison, (1968).
- [4] H. S. Nalwa, "Nanomaterials and Magnetic Thin Films", Handbook of Thin Film Materials, Vol. 5, Academic Press, (2002).
- [5] F. Payan, Optique Thin Solid Films, Vol. 18, pp. 85-89, (1973).
- [6] P. Rouard, "Propriétés Optiques des Lames Minces Solides", Ed. Gauthier & Villars, (1952).
- [7] G. Vernin, "La Chromatographie en Couche Mince: Techniques et Applications en Chimie Organique", Ed. Dunod, Université de Californie, (2008).
- [8] J.R. Arthur, "Molecular Beam Epitaxy", Surf. Sci. 500, p. 189, (2002).
- [9] K.L. Choy, "Chemical Vapour Deposition of Coatings", Prog. in Mat. Sci., Vol. 48, pp. 57, (2003).
- [10] M.P.Besland, H. D. A. AISSA, P.R.J. Barroy, S. Lafane, P.Y. Tessier, B. Angleraud, M. R. Plouet, L. Brohan and M. A. Djouadi, "Comparison of Lanthanum substituted Bismuth Titanate (BLT) Thin Films Deposited by Sputtering and Pulsed Laser Deposition", Thin Solid Films, Vol. 495, pp. 86-91, (2006).
- [11] S.A. Chambers, "Epitaxial growth and properties of thin film oxides", Surf. Sci. Rep. 39, pp. 105, (2000).
- [12] J.C. Miller, "Laser Ablation and Desorption, Academic Press", San Diego, (1998).
- [13] T.P. Niesen, M.R. De Guire, Review: "Deposition of Ceramic Thin Films at Low Temperatures from Aqueous Solutions", Sol. State Ionics, 61, pp. 15, (2002).
- [14] P. Peshev, I. Stambolava, S. Vassilev, P. Stefanov, V. Blaskov, K. Starbova, N. Starbov, "Spray Pyrolysis Deposition of Nanostructured Zirconia Thin Films", Mat. Sci. Eng. B 97, pp. 106, (2003).
- [15] A. Granier, G. Borvon, A. Bousquet, A. Gouillet, C. Leteinturier, A. Van Der Lee, "Plasma Processes and Polymers", Vol. 3, pp. 365-373, (2006).
- [16] J. Brincker, G.W. Scherer, "Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, (1990).
- [17] L.C. Klein, "Sol-gel Optics: Processing and Applications", Kluwer Academic Publishers, Boston, (1993).

BIBLIOGRAPHIE

- [18] J.P. Boilot, M. Canva, C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput, Y. Lévy, J. Zyss, "Applications des Matériaux Hybrides dans le Domaine de l'Optique, Matériaux Hybrides", Série Arago, Observatoire français des techniques avancées, Masson, 17, pp. 181, (1996).
- [19] F. Chaput, J.P. Boilot, F. Devreux, M. Canva, A. Brun et P. Georges, "Des gels pour l'optique", Pour la Science, pp. 46-53, (1993).
- [20] A. Gaudon, A. Dauger, A. Lecomte, B. Soulestin, R. Guinebretière, "Phase Separation in Sol-Gel Derived ZrO₂-SiO₂ Nanostructured Materials", J. Eur. Ceram. Soc. 25, pp. 283, (2005).
- [21] J. Brinker, G.W. Scherer, "Sol-gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-Gel processing", Academic Press, (1990).
- [22] P. Moriarty, "Nanostructured Materials", Rep. Prog. Phys. 64, p. 297, (2001).
- [23] I. Berbezier, A. Ronda, A. Portavoce, "SiGe Nanostructures: New Insights into Growth Processes", J. Phys. Condens. Matter, 14, pp. 82-83, (2002).
- [24] J.V. Barth, G. Constantini, K. Kern, "Engineering Atomic and Molecular Nanostructures at Surfaces", Nature 437, pp. 671, (2005).
- [25] V.A. Shchukin, D. Bimberg, Spontaneous Ordering of Nanostructures on Crystal Surfaces, Rev. Mod. Phys. 71, pp. 1125, (1999).
- [26] C. Teichert, "Self-organized Semiconductor Surfaces as Templates for Nanostructured Magnetic Thin Films", Appl. Phys. A 76, pp. 653, (2003).
- [27] C. Piester, M. Lannoo, "Origin of Self-Assembled Quantum Dots in Highly Mismatched Heteroepitaxy", Phys. Rev. Lett. 75, pp. 93, (1995).
- [28] J. Tersoff, C. Teichert, M.G. Lagally, "Self-Organization in Growth of Quantum Dot Superlattices", Phys. Rev. Lett. 76, pp. 1675, (1996).
- [29] H. Chik, J.M. Xu, "Nanometric Superlattices: Non-lithographic Fabrication, Materials and Prospects", Mat. Sci. Eng. R 43, pp. 103, (2004).
- [30] J. M. Haussonne and C. Carry, Céramiques et Verres : Principes et Techniques d'élaboration, PPUR presses polytechniques", (2005).
- [31] A. Houssam, "Room Temperature Tensile and Flexural Strength of Ceramics in AlN-SiC System", J. of the Eur. Cer. Soc., Vol. 15, pp. 425-434, (1995).
- [32] M. Boiret, "Réduction du Tribromure de Bore par l'Hydrogène sur Substrat Métallique : Structure des Dépôts de Bore et Phénomènes de Diffusion dans le Substrat", Ed. s. n., (1969).
- [33] A. Roche, J. Bouchet, S. Bentadjine, International Journal of Adhesion and Adhesives, n° 6, vol. 22, pp. 431, (2002).
- [34] A. Lang, H. Streckel, K. Hofmann and M. Stratmann, Corrosion Science, n°3, vol. 41, pp. 599, (1998).
- [35] A. V. Hackley, Somasundaran, and A. J. Lewis, "Polymers in Particulate Systems: Properties and Applications", surfactant science, vol. 104, Ed. Lavoisier, (2001).

BIBLIOGRAPHIE

- [36] R. H. Bube, "Optical Processes in Semiconductors", Printice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1973).
- [37] S.R. Fleeman, "Electronic Devices Discrete and Integrated", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, (1990).
- [38] Z. Hadjoub, K. Cheikh & A. Doghmane, "Low frequency Dispersion of Output Admittance in GaAs MESFETs", African Phys. Review 2 (Microelectronics) : 0022, pp. 46, (2008)
- [39] A. Bousquet, A. Granier, A. Goulet and J. P. Landesman, "Influence of Plasma Pulsing on the Deposition Kinetics and Film Structure in Low Pressure Oxygen/Hexamethyldisiloxane Radiofrequency Plasmas", Thin Solid Films, 514, pp. 45-51, (2006).
- [40] A. Helmaoui *, A. Belghachi * et A.V. Simachkevitch, "Etudes des Propriétés Electriques des Couches Minces n-CdTe : In sur ZnSe pour des Applications Photovoltaïques", Rev. Energ. Ren. : Physique Energétique, pp. 89–93, (1998).
- [41] F. Flory, L. Escoubas, "Optical properties of Nanostructured Thin Films", Prog. in Quantum Electr., 28, pp. 89, (2020).
- [42] Technologie des Couches Minces, Hit Parade, (2021).
- [43] R. A. Serway, Physique 3 : "Optique et Physique Moderne", Ed. Étude Vivante, (1992).
- [44] K. D. Mller, C. Bélorgeot, "Cours d'Optique : Simulations et Exercices Résolus", Ed. Springer, (2006).
- [45] H. J. Mathieu, E. Bergmann and René Gras, "Traité des Matériaux : Tome 4, Analyse et Technologie des Surfaces : Couches Minces et Tribologie", Ed. PPUR Presses Polytechniques, (2003).
- [46] P. Houdy, "Kinetic Ellipsometry Applied to Soft X-ray Growth Control", Rev. Phys. App., 23, pp. 1653-1659, (1988).
- [47] H. G. Tompkins, E. A. Irene, "Handbook of Ellipsometry", Materials Science and Process Technology, Ed. William Andrew, (2005).
- [48] A. Briggs "Advances in Acoustic microscopy" Ed. Plenum Press, Oxford, Vol. 1, (1995).
- [49] H. Uberal, "Physical Acoustics", Warren P. Masson, New-york and London, (1973).
- [50] I. Beldi, Z. Hadjoub, A. Doghmane & A. Gacem "Investigations of Anomalous Behaviour of Positive SAW Velocity Dispersion Curves for Water/Layers/Silicon Systems " WCU'03 Proc., pp. 777-780 : Paris, France (2003)
- [51] Z. Hadjoub, I. Beldi & A. Doghmane, "Origin and Quantification of Anomalous Behaviour in Velocity Dispersion Curves of Stiffening Layer/Substrate Configurations", C. R. Physique, 8, pp. 948–954, (2007).
- [52] C. J. R. Sheppard and T. Wilson, Appl. Phys. Lett. 38, (1981).

BIBLIOGRAPHIE

- [53] Z. Hadjoub, I. Beldi, M. Bouloudnine, A. Gacem & A. Doghmane "Thin Film Loading Effects on SAW Velocity Dispersion Curves" IEE, Electron. Lett. 34, pp. 313, (1998).
- [54] R. Levy, Contrôle d'Épaisseur, Technique de l'ingénieur, Traité Mesures et Control, R 1370, pp. 1-16.
- [55] S. Schmitt, "la Microélectronique Hybride : la Couche Épaisse", Ed. Hermès, (1990).
- [56] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, "Principes d'analyse instrumentale", de Boeck Université, (2003).
- [57] M. Wautelet, "Sciences, Technologies et Société : Questions et Réponses", Boeck Université, (2005).
- [58] Apex BP Solar, "Informations Générales sur le Photovoltaïque", (2019).
- [59] D. Sakami, "Contribution à l'Étude des Propriétés Thermiques des Couches Minces Métalliques : Effets de la Microstructure", s.n., (2022).

CHAPITRE II

PROPRIÉTÉS ET MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DES SURFACES ET INTERFACES DES NANOCOUCHEs

La physique des surfaces est une science à la fois ancienne et récente, permettant d'apporter des informations aussi bien sur la composition que sur la structure des divers types de matériaux tels que : les métaux, les polymères (plastiques), les céramiques, les semi-conducteurs. Afin de pouvoir contrôler la qualité des matériaux existants ou développer de nouveaux matériaux, qui répondent à des critères mécaniques, électriques, chimiques, souhaités [1, 2]. Dans ce chapitre, nous avons présenté de différentes techniques spectroscopique ou microscopique les plus répandues pour la caractérisation des surfaces et interfaces des objets ayant des épaisseurs de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres ou même quelques micromètres. À chacune de ces échelles, la description de la microstructure des échantillons (films minces, multicouches, interfaces,...) la plus appropriée peut être différente, et diverses techniques de caractérisation sont spécialement adaptées telles que : la technique

ultrasonore, la microscopie à effet tunnel et les spectroscopies d'ions secondaires. Ces méthodes d'analyse permettent d'apporter des informations sur le comportement mécanique des surfaces et interfaces, on se basant sur les lois de la physique des solides.

II.1 DÉFINITION D'UNE SURFACE

Une surface peut se définir comme la partie extérieure d'un solide, puisqu'elle s'agit de l'interface entre le volume et l'environnement [3]. Les propriétés d'un matériau dépendent étroitement de sa structure atomique, et la surface d'un crystal doit avoir des propriétés différentes de celle du volume [4]. Il est bien établi que tous les matériaux sont caractérisés par une composition chimique superficielle, qu'est influencée par leurs interactions avec l'environnement et la procédure de leurs élaborations. Par conséquent, des modifications dans les propriétés et la composition chimique de la surface du matériau, vont apparaitre. L'échange des atomes ou molécules entre une surface et son environnement est décrit selon la théorie cinétique des gaz développée par "D. Bernoulli". Il a démontré que, la pression P (en Pa) d'un gaz parfait est proportionnelle à la densité moléculaire N (en $1/m^3$) et à la température T (en K), sa formule est donnée par la relation suivante :

$$P = N k_B T \quad (\text{II.1})$$

k_B est la constante de Boltzmann (où $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$), cette formulation nous permet de calculer le nombre de molécules qui arrivent par seconde sur une surface. Une monocouche de molécules contient approximativement 10^{19} particules/ m^2 , supposant que le coefficient d'absorption égale à 1 (toutes les molécules arrivant en surface restent absorbées). À la température ambiante ($T = 25^\circ\text{C}$), on obtient une relation, reliant le nombre de monocouches absorbées N' sur une surface et la pression P de l'enceinte, exprimée par :

$$(N'|P) \approx 10^4 \quad (\text{II.2})$$

Si la pression est égale à 10^{-4} Pa, le temps nécessaire à la formation d'une monocouche est estimé seulement en une seconde. Donc, pour un temps d'acquisition de 15 minutes ($\sim 10^3$ seconde), une pression inférieure à 10^{-4} Pa est nécessaire pour éviter que la surface ne se couvre pas par une couche de contamination absorbée. La composition d'une couche d'atome de surface puisse différer de la composition chimique au sein de son volume. Cette composition de surface est contrôlée d'une part par le milieu (température, pression, gaz,...), et aussi par le traitement de l'échantillon. En conséquence, une connaissance détaillée des méthodes de préparation des échantillons sont extrêmement importantes pour

l'analyse de la composition physico-chimique d'une surface. Pour beaucoup d'applications et dans de nombreux secteurs, des propriétés de surface sont recherchées : couches minces de protection, anti-usure, surfaces dures ou surfaces de frottement, couches optiques réfléchissantes ou antireflet, couches pour augmenter la température d'utilisation des pièces ou pour améliorer la résistance au feu, couches antistatiques ou conductrices, etc. Une panoplie de procédés existe permettant d'offrir aux échantillons des propriétés de surface spécifiques.

II.2 MICROANALYSE DES SURFACES

La microanalyse se propose de déterminer la composition chimique élémentaire d'une surface de matière aussi petite que possible. Elle peut se faire par application de différents mécanismes d'interaction de particules primaires (électron, photon, ions, phonons), et à analyser en retour les effets de leur interaction avec les atomes du solide. L'analyse de surface est une opération mécanique, chimique, électrochimique ou physique qui a pour conséquence de modifier l'aspect ou la fonction de la surface des matériaux, afin de l'adapter à des conditions d'utilisation données. Une panoplie des méthodes d'analyses existent permettant la caractérisation des propriétés des surfaces [3, 4], elles sont adaptées en fonction de plusieurs paramètres comme : la distribution des atomes, la nature de la matière de l'échantillon (qui peut être conductrice, isolante, multicouches ou se forme de poudre) et la forme géométrique de l'échantillon [5]. Notons qu'il existe trois types de distribution d'atomes ou molécule d'un échantillon (figure II.1) : distribution en surface (figure II.1a), en volume d'un solide (figure II.1b) et par couches minces ou épaisses avec motif et interfaces internes (figure II.1c). Dans d'autre cas, l'échantillon pourrait être une combinaison des trois types de distributions atomiques [6].

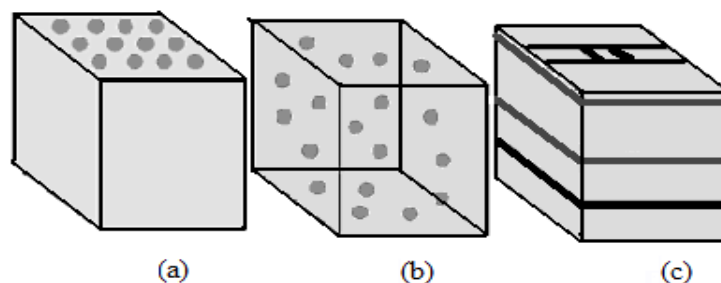


Figure II.1 Schéma de distribution d'atome : (a) monocouche ; (b) distribution en volume et (c) motifs et interfaces internes.

De plus, la caractérisation d'une surface peut-être effectuée par l'application d'un champ électrique (\vec{E}), magnétique (\vec{B}), ou de la variation de la température (T). Certains de ces mécanismes

sont très récents, d'autres sont en cours de développement ou ont fait l'objet de progrès dans de multiples domaines de la science (microélectronique, énergie, construction aéronautique et automobile,...). Les objectifs des techniques d'analyse des interfaces et couches minces sont :

- ➡ Connaître et utiliser les principales méthodes de caractérisation des matériaux adaptées, et les optimisées pour l'étude des surfaces, des interfaces et des couches minces.

- ➡ Analyser les informations accessibles par les différentes techniques physiques.

- ➡ Appréhender les potentialités et les limitations des diverses techniques.

Étant donné que, les méthodes d'analyse permettant la caractérisation des propriétés des surfaces des solides et des couches minces, sont très variées telles que : spectroscopie de photoélectron, spectroscopie d'électron Auger. Chaque type d'analyse présente ses propre spécificités et particularités selon la nature des particules utilisées durant l'analyse spectroscopiques (phonons, électrons, ions,...). Nous nous limiterons dans le présent paragraphe de décrire une seule méthode d'analyse, la plus répandus et la plus utilisées par les chercheurs, appelée spectroscopie de masse d'ions secondaires "SIMS".

II.2.1 Spectrométrie d'émission d'ions secondaires

La spectroscopie de masse d'ions secondaires "SIMS" (Secondary Ions Mass Spectrometry) est une technique d'analyse physicochimique de l'extrême surface. Elle se base sur la pulvérisation de la surface de l'échantillon par des ions primaires (éventuellement par des particules neutres monoatomiques) de basse ou grande énergie (allant de 1 à 50 keV) [7]. L'interaction du faisceau incident avec le matériau se traduit par une cascade de collisions atomiques, conduisant à la fois à l'implantation des particules primaires et à la pulvérisation de la cible sous forme de particules. La nature des ions secondaires émis, produits sous l'effet d'un bombardement d'ions incidents (ions primaires), est intimement liée à celle de la surface de l'échantillon. Ce sont ces particules chargées (ionisées au cours du processus de pulvérisation) qui sont analysés pour accéder à la composition de l'échantillon-cible. De plus, les ions secondaires ne peuvent provenir que de l'extrême surface ($\sim 10 \text{ \AA}$), ce qui fait du

"SIMS" une des techniques les plus sensibles à l'analyse de l'extrême surface des échantillons, c'est à dire les premières monocouches atomiques ou moléculaires de la surface. Les applications du "SIMS" sont nombreuses (analyse élémentaire et moléculaire, profil en profondeur, imagerie ionique, identification chimique, etc...). Elles permettent d'analyser tout type de matériaux compatibles avec l'ultravide tels que : métaux, alliages, polymères, vernis, peintures, adhésifs, cristaux, céramiques, résines, verres, bois, papiers, échantillons biologiques (ongles, cheveux, os, membranes, tissus végétaux, ...), dépôts ultra minces, couches mono moléculaires.

III. 2.2 Méthode

L'effet recherché du bombardement d'ions primaires est la pulvérisation d'atomes de la surface de l'échantillon. Lorsque l'énergie des ions primaires est supérieure à l'énergie de liaison, des atomes de la surface du matériau seront éjectés et certains entre eux seront ionisés [8]. Lors d'un bombardement de la surface de l'échantillon par des ions primaires, il y a plusieurs effets possibles (figure II. 2) :

- ➡ Réflexion de la particule primaire.
- ➡ Pulvérisation et l'émission des particules secondaires.
- ➡ Modification de la zone superficielle avec implantation éventuelle des ions primaires.

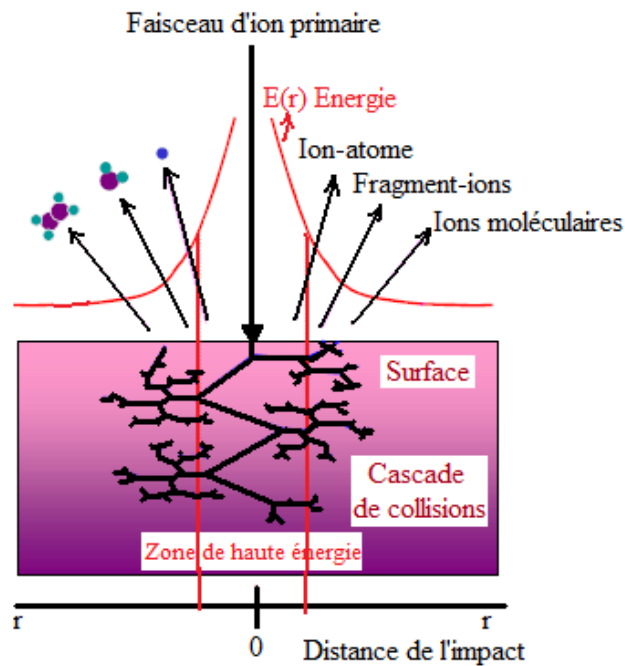


Figure II.2 Génération d'une cascade de collision atomique sous l'effet d'un bombardement d'ions primaires.

Les ions secondaires émis sont des ions positifs, négatifs ou neutres, leur rapport m/q (masse atomique/charge), permet d'identifier les éléments correspondants de l'échantillon bombardé qu'il soit conducteur ou isolant. Notons que, la densité de courant ionique primaire (I_p) et la nature des ions primaires, déterminent la profondeur analysée ; elle peut être de quelques couches atomiques ou bien de l'ordre de plusieurs microns.

II.2.3 Principe

L'impact d'un ion ou d'une molécule, possédant une énergie de quelques keV, produit l'émission de rayonnement et de particules de différentes natures comme : des photons, des électrons secondaires, des particules neutres (atomes et molécules), des ions secondaires positifs et négatifs caractéristiques de l'échantillon (figure II.3). Ces particules générées sont extraites et analysées ; Ils ne représentent qu'une fraction des particules émises tandis que les particules neutres produites sont étudiées dans d'autres techniques par post ionisation "SNMS" (Secondary Neutral Mass Spectrometry) [9].

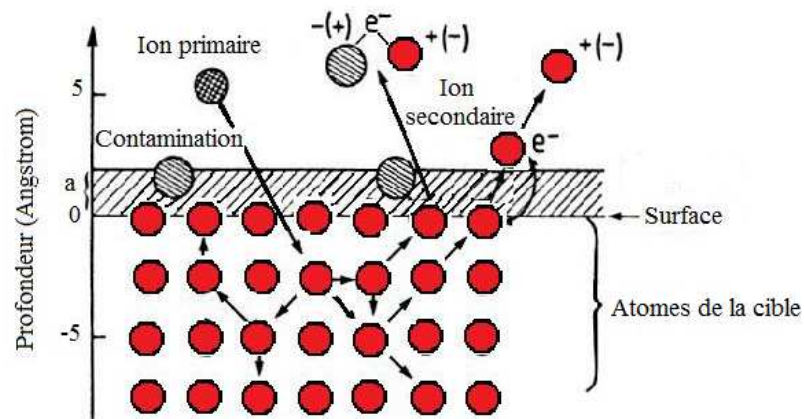


Figure II.3 Bombardements d'une surface par des ions primaires.

La profondeur de pénétration des ions primaires et le degré de perturbation de la surface, sous bombardement ionique, sont déterminés par deux paramètres principaux : la dose ionique primaire (densité de courant I_p exprimée en ions/cm²) et l'énergie des ions primaires. Dans le cas où, la surface de l'échantillon est bombardée par des ions primaires (dont leur énergie est comprise entre 0.1 keV et 50 keV), une cascade de collisions sera provoquée sur une surface de profondeur égale à plusieurs dizaines d'angström (40 Å à plus de 150 Å), selon la nature du substrat et l'énergie des ions primaires. Ce phénomène très court (de 10⁻¹¹ s à 10⁻¹² s) produit l'énergie nécessaire à la désorption des particules secondaires se trouvant dans la première couche atomique ou moléculaire de la surface.

L'intensité du faisceau des ions primaires définit deux types d'analyses "SIMS", qui permettent de mettre en évidence les molécules présentes soit en surface (première monocouche) soit en profondeur :

🚧 **Spectrométrie "SIMS" statique** : utilisant des intensités primaires faibles ($I_p < 1$ /cm²), la pulvérisation moléculaire de l'échantillon est très faible (1 Å/heure). Une fraction seulement de la première couche moléculaire (ou atomique) est consommée au cours d'une analyse. Dans ce cas, les surfaces analysées ont des profondeurs inférieures à 0.3 nm.

🚧 **Spectrométrie "SIMS" dynamique** : utilisant des intensités de courant primaire ($I_p > 1$ mA/cm²), l'abrasion de l'échantillon par pulvérisation est alors importante (> 10 µm/heure). Au cours d'une analyse, l'évolution du signal est suivie en fonction de la pénétration dans le substrat. On trace alors, pour chaque espèce détectée, un profil en profondeur qui donne l'évolution des concentrations des espèces en fonction de la profondeur. Notons que, la profondeur de pénétration des surfaces analysées varie entre 10 à 5000 nm.

II.2.4 Instrumentation

Le schéma de principe d'un instrument "SIMS" incluant les deux modes d'analyse (statique et dynamique) est illustré sur la figure II.4. Ce dernier est composé d'une source des ions primaires, l'échantillon à étudier, le spectromètre de masse des ions secondaires suivi du détecteur et du système d'acquisition des données. Grace à cette méthode, trois types de résolutions des résultats obtenus sont visualisées : spectre, profil et image ; permettant ainsi de déterminer l'évolution des éléments constituant la surface étudiée.

c) Source d'ions

Les ions secondaires sont créés par une source d'ions primaires bombardant la surface à analyser, quoique la source utilisée doit être associée à un dispositif d'extraction, d'accélération et de focalisation. Une bonne focalisation des ions utilisés ainsi que le choix des ions influent sur le rendement de pulvérisation et d'ionisation de la surface de l'objet. La nature des ions utilisés détermine les caractéristiques spécifiques de l'analyse :

- ➔ Source d'ions césium Cs^+ \leftrightarrow 10 keV pour l'analyse moléculaire.
- ➔ Source mono isotopique d'ions gallium $^{69}\text{Ga}^+$ \leftrightarrow procédant des énergies comprises entre 15 et 25 keV, utilisée pour l'analyse moléculaire et l'imagerie.
- ➔ Source impact électronique d'ion argon Ar^+ \leftrightarrow leur énergie varie de 1 à 10 keV, usée pour l'acquisition des profils de la surface des objets.

L'interdépendance des différents paramètres (tels que : l'intensité du courant primaire d'ion (I_p), le diamètre du faisceau primaire (d_p) et la densité de l'intensité du faisceau primaire (J_p)) est exprimée par :

$$J_p = \frac{I_p}{\pi(d_p^2/4)} \quad (\text{II. 1})$$

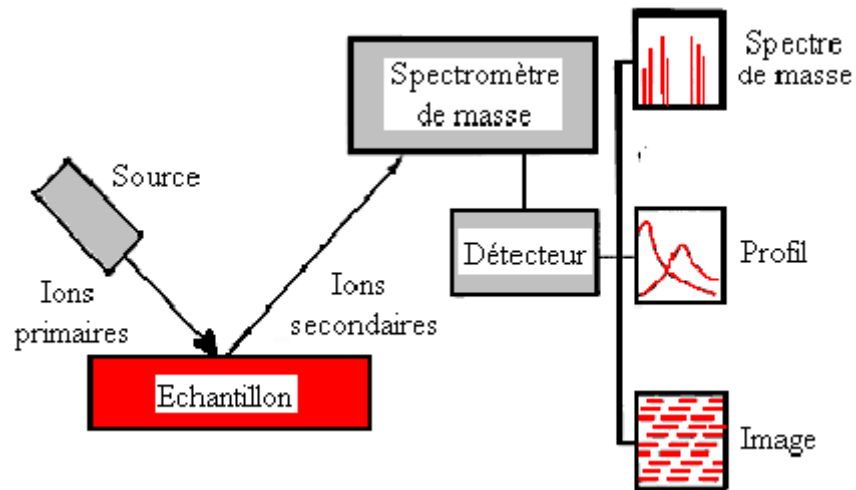


Figure II.4 Schéma de principe d'un instrument "SIMS".

d) Analyseur de masse à temps de vol

L'analyseur de masse extrait les ions secondaires créés durant le bombardement de l'échantillon par des ions primaires (Ga^+ , Ar^+ , Cs^+ ,...). Ces ions émis sont focalisés et envoyés jusqu'au détecteur avec une même énergie cinétique E_C [10]. Dans le tube de vol, se trouve deux plaques de réflexion, qui servent à délimiter le temps pendant lequel les ions sont envoyés vers le détecteur (figure II.5).

Les ions créent (positives ou négatifs) seront accélérés par un potentiel V_c , appliqués entre l'échantillon et la lentille d'entrée. L'énergie cinétique des ions secondaires est donnée par la relation suivante :

$$E_C = e V_C = \frac{m}{2} v^2 \quad (\text{II.2})$$

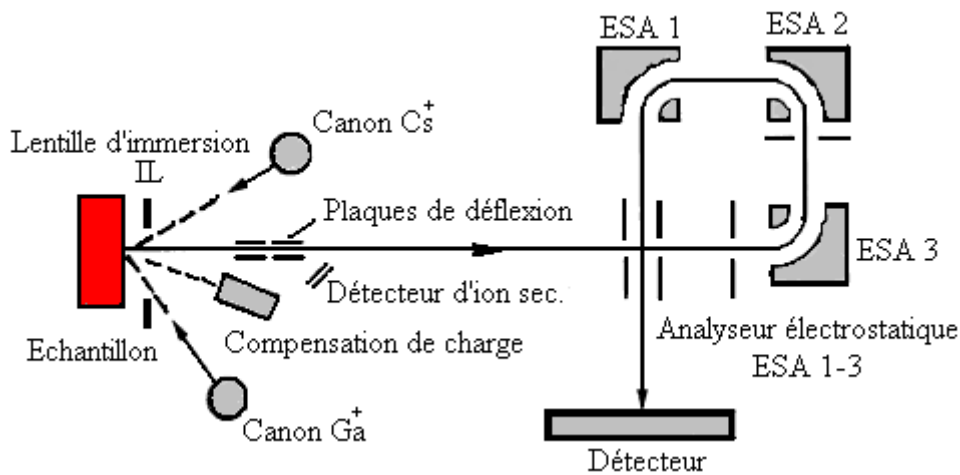


Figure II.5 Schéma d'un analyseur de masse à temps de vol.

Le temps de parcours des particules pulvérisées dans l'analyseur est proportionnel à la racine carrée de la masse de cette particule. C'est le principe physique de l'analyseur à temps de vol "TOF", caractérisé par la soustraction de la relation analytique décrivant la variation de la fonction $(m/e) = f(t^2)$. La relation entre le temps de vol (t), la distance entre l'échantillon et le détecteur (L), la vitesse d'ion (v) et sa masse (m) est donnée par :

$$t = L/v \quad (\text{II.3})$$

Puisque la variation de la vitesse d'accélération est représentée par :

$$v = \sqrt{\frac{2E_C}{m}} \quad (\text{II.4})$$

Finalement, on peut extraire la variation du rapport (m/e) en fonction de temps de vol (t) représentée par :

$$m/e = \frac{L t^2}{2\eta_H V_C} \quad (\text{II.5})$$

Où la constantes η_H représente le rapport entre la charge d'un électron et la masse d'un proton, elle est égale à $9.58 \cdot 10^7$ C/kg.

La technique "SIMS" peut être appliqué pour la mesure de la première monocouche avec une très haute résolution, permettant ainsi de distinguer les différents fragments ou molécules constituant la surface de l'échantillon à analyser. Sachant qu'un analyseur "TOF-SIMS" est un spectromètre de masse ;

il peut fournir des informations sur la nature des molécules de surface ainsi que sur leurs groupements. Par exemple, la figure II.6 nous permet d'observer la répartition des ions de chlore (Cl) aux joints de grain de la surface du Tellurium (Te).

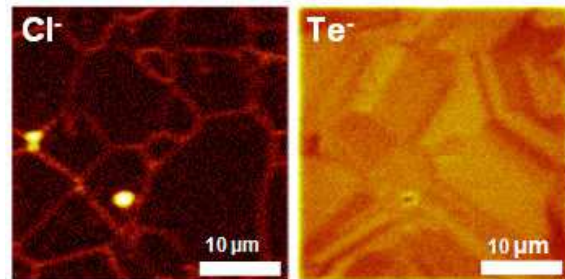


Figure II.6 Images ionique qui montrent la localisation du Chlore aux joints de grains de Te.

Cette technique de caractérisation permet également, de trier les espèces selon leur masse après les avoir mises en mouvement par une impulsion électrique (figure II.7). Cette figure représente un spectre "TOF-SIMS" en mode positif à haute résolution de masse, acquise avec le bombardement de la surface par des ions primaires de Ga^+ d'une dose ionique égale à $8.7 \cdot 10^{11}$ ions/cm². On remarque l'apparition de deux pics représentant respectivement les ions SO_4^- et le maléimide ($\text{C}_4\text{H}_2\text{NO}_2^-$), caractérisés par une différence du rapport masse/charge égale à 0.057 amu (atomic mass unit) [6].

En fonction de son utilisation, le "TOF-SIMS" permet d'établir un spectre, un profil en profondeur ou une image de la surface. En pratique, les spectres de masse sont comparés à des spectres de référence réalisés avec des échantillons d'éléments connus. Ainsi, on retrouve la nature des éléments et leur teneur dans la surface de la couche examinée. Néanmoins, des précautions sont nécessaires à prendre lors de l'analyse des échantillons pour veiller à ne pas apporter une contamination qui masquerait la surface d'intérêt. Par exemple, tout le spectromètre est sous vide ($< 10^{-7}$ Pa) pour éviter la contamination de l'échantillon pendant l'analyse ; ou encore l'échantillon peut se charger positivement sous bombardement par des ions positives primaires, cela conduit à une suppression de l'émission des ions secondaires. Pour cela, il faut prévoir la compensation de charge par l'utilisation d'une source d'électron qui sert à neutraliser les charges positives accumulées.

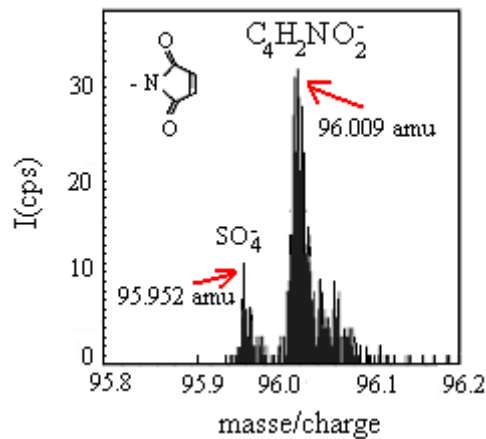


Figure II.7 Spectre "TOF-SIMS" permettant de spécifier les ions SO_4 et le $C_4H_2NO_2$ de la fonction maléimide se trouvant respectivement aux deux rais numéro 95.952 et 96.009 amu.

II.3 TECHNIQUE DE MICROSCOPIE DE SURFACE

Les techniques de microscopie à champ proche sont très récentes, puisque les premières images de microscopie de surface avec la résolution atomique datent du milieu des années 1980. Elles ont d'ailleurs valu le prix Nobel à leurs inventeurs Gerd Binnig et Heinrich Rohrer en 1986 [11]. Il existe deux grandes familles de microscopie de surface : le microscope à effet tunnel "STM" (Scanning Tunnel Microscopy) et les microscopes à force atomique "AFM" (Atomic Force Microscopy). Dans les deux cas, la technique consiste à approcher une pointe extrêmement fine à proximité de la surface, et d'utiliser comme principe physique l'interaction locale entre pointe et la surface (d'où vient le nom du champ proche) [12]. L'idée de base d'un STM et d'un AFM est la localisation et la visualisation des atomes des surfaces métalliques ou semi-conductrices sur des zones allant du micromètre à la fraction du nanomètre, c'est-à-dire à l'échelle atomique [13]. Notons que leurs principes de fonctionnement respectifs sont radicalement différents, puisque le principe de mesure du STM est électrique et le AFM est mécanique ; dont leurs fonctionnements sont démontrés dans les paragraphes ci-dessous.

II.3.1 Principe du microscope STM

Le principe de STM est de mesurer le courant tunnel entre un atome de surface et un atome d'une sonde microscopique, permettant ainsi de fournir des informations structurales de l'objet (figure II.8a) [6]. Le principe du STM est simple, on positionne une sonde en forme de pointe fine faite d'un métal réfractaire (tungstène par exemple) située à une distance de l'ordre de 1 nm de la surface de l'échantillon. Cette pointe est jointe à un tube piézo-électrique autorisant des déplacements dans les trois directions x , y et z (figure II.8b).

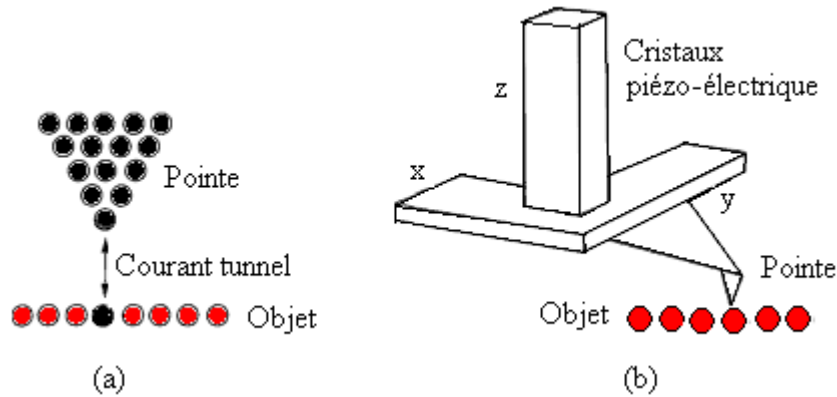


Figure II.8 (a) Transfert des électrons et du courant tunnel entre le dernier atome de la pointe et un atome de l'échantillon, et (b) balayage de la surface de l'objet par la pointe dans les trois directions (x , y , z).

En appliquant une tension de polarisation entre deux électrodes, reliées respectivement à la pointe et à la surface de l'objet, il en résulte un courant tunnel (I_t) mesuré en chaque point de la surface. Une boucle de régulation ajuste, via le tube piézo-électrique, la distance pointe-surface afin de pouvoir contrôler la distance entre la pointe et l'échantillon pendant le déplacement de la sonde. Toutes les informations requises durant l'analyse sont ensuite traitées par un ordinateur (figure II.9).

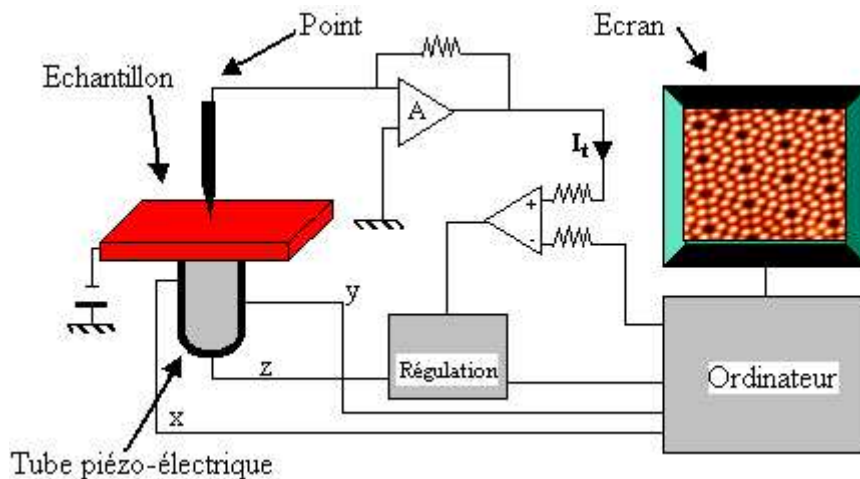


Figure II.9 Schéma fonctionnel du microscope à effet tunnel.

Remarquons que le fonctionnement d'un tel microscope impose l'utilisation d'une électronique performante capable de mesurer des intensités de courant de quelques picoampères. Quoique, la technique STM est applicable qu'à des matériaux conducteurs du courant (pas isolants) ou semiconducteurs. Elle est généralement mise en œuvre sous vide, mais ce n'est pas une condition nécessaire (par exemple en électrochimie, des expériences sont réalisées en solution).

a) Effet tunnel

L'effet fondamental, sur lequel repose ce type de microscopie, est l'effet tunnel. Lorsque deux systèmes conducteurs (ou semi-conducteurs) se trouvent séparés par de très faibles distances, les électrons qui se trouvent dans des états occupés de l'échantillon (proche du niveau d'énergie de Fermi), peuvent passer par effet tunnel dans les états vides de la pointe en traversant la barrière de potentiel. Lorsqu'un électron rencontre une barrière de potentiel, ne peut la traverser s'il possède une énergie E inférieure à celle de la barrière. Dans une première approche du fonctionnement d'un microscope à effet tunnel, on considère généralement deux électrodes polarisées correspondant aux deux travaux de sortie des électrons Φ_1 et Φ_2 , séparées par un isolant (par exemple le vide). Les niveaux de Fermi E_{F1} et E_{F2} des deux électrodes se décalent en fonction de la différence de potentiel électrique appliquée V ; ce qui amène à produire un courant tunnel qui s'établit à travers la barrière de potentiel (figure II.10) [14].

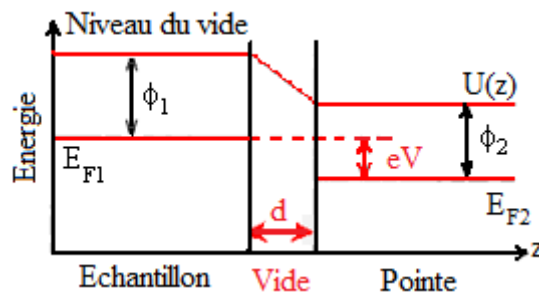


Figure II.10 Schéma en énergie de la pointe proche de la surface de l'échantillon.

b) Modélisation d'une pointe

La pointe métallique (tungstène, platine, or, ...) est positionnée à quelques angströms, est portée à un potentiel positif (ou négatif) de quelques volts par rapport à la surface de l'échantillon. En supposant que les interactions entre la pointe et l'échantillon sont négligeables, la pointe est modélisée par un puits

de potentiel sphérique, d'où l'extrémité de la pointe est représentée comme une sphère de rayon R (figure II.11a). Les fonctions d'ondes Ψ_P et $\Psi_{ech.}$, respectivement de la pointe et de l'échantillon (déterminées par l'utilisation de l'équation de Schrödinger), sont utilisées pour calculer le courant tunnel dont leur variation est représentée par la figure II.11b.

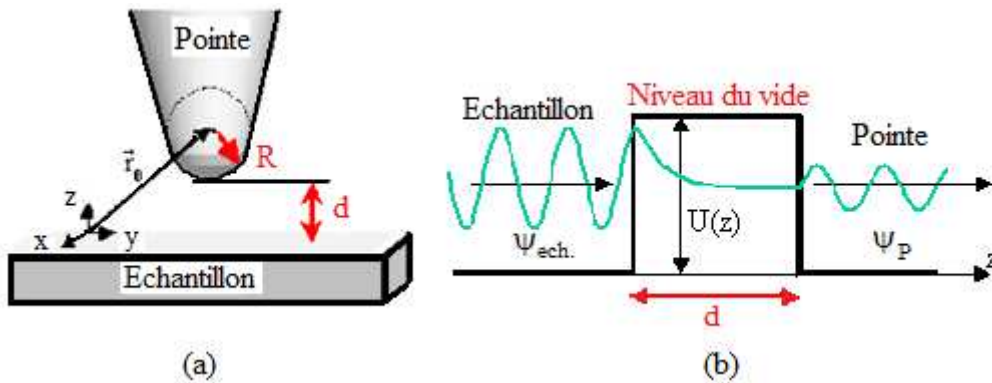


Figure II.11 (a) Géométrie sphérique d'une pointe de rayon R centrée en \vec{r}_0 .
(b) L'allure des fonctions d'onde de la pointe et de l'échantillon.

Si en considère que, les travaux d'extractions de la surface de l'échantillon (Φ_1) et la pointe (Φ_2) comme étant les mêmes, de tel sorte que : $\Phi_1 \approx \Phi_2 \approx \Phi$, d'où Φ représente le travail d'extraction du matériau ; c'est à dire l'énergie minimale nécessaire pour porter un électron de l'échantillon jusqu'au niveau du vide de sortie des électrons. Les valeurs typiques du travail d'extraction pour quelques conducteurs sont reportées dans le tableau II.1 [14].

Tableau II.1 Valeurs du travail d'extraction (Φ) sous le vide pour quelques matériaux conducteurs.

Matériaux	Graphite	Tungstène (W)	Or (Au)	Platine (Pt)
Φ (eV)	4.5 - 4.7	4.8	5.5	5.7

Le potentiel $U(z)$ entre la surface de l'échantillon et la pointe s'écrit par :

$$U(z) = -eV(z|d) + \Phi \quad (II.6)$$

Avec : $U(z = 0) = \Phi$ et $U(z = d) = \Phi - eV$

Notons que d est la distance entre la surface et l'échantillon, l'équation de Schrödinger est donnée par :

$$\frac{d^2 \Psi}{dz^2} - \frac{2mU(z)}{\hbar^2} \Psi = 0 \quad (\text{II.7})$$

Pour résoudre cette équation, on utilise l'approximation "Wentzel-Kramers-Brillouin" (WKB) [15], on obtient ainsi la solution de la fonction d'onde telle que :

$$\Psi(z) = \exp\left\{-\int_0^z \sqrt{f(z)} dz\right\}, \text{ avec } f(z) = \frac{2m}{\hbar^2} U(z) \quad (\text{II.8})$$

La probabilité $P(d)$ d'avoir un électron de l'autre côté de la barrière en d , s'écrit de la manière suivante :

$$P(d) = \exp\left\{-2\left(\frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar} d\right)\right\} \quad (\text{II.9})$$

Dans le cas où, la tension appliquée entre la pointe et l'échantillon est très faible, telle que $eV \ll \Phi$, ce que justifie de prendre en considération que les états électroniques des deux derniers atomes se trouvant au niveau de Fermi (E_F). Puisque seuls les électrons près du niveau de Fermi peuvent passer, produisant ainsi un courant tunnel passant de la surface vers la pointe. L'expression du courant tunnel mesuré, montre que I_t est proportionnel à la densité d'électrons arrivant sur la pointe $\eta(E_F)$ multipliée par la tension appliqué V et la distance pointe-échantillon d [16]:

$$I_t \propto V \eta(E_F) \exp\left\{-2\left(\frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar} d\right)\right\} \quad (\text{II.12})$$

La microscopie en champ proche "STM" a su s'imposer parmi les principales techniques d'investigation des surfaces. L'arrivée de cet instrument d'analyse a modifié complètement la connaissance des surfaces, en offrant des images locales de la topographie et de la spectroscopie avec une résolution pouvant atteindre l'échelle atomique. Dans des conditions d'ultravide, il fournit un trois dimensions de la surface qu'est très utile pour caractériser la topographie de la surface des objets (couches, matériaux massifs,). Ainsi, on peut observer les défauts de surface et déterminer la taille, l'aspect et l'empilement des molécules (figure II.12) [17, 18].

Cependant, les images en résolution atomique ont permis de mieux comprendre les mécanismes de reconstruction et de croissance des surfaces, de mesurer localement le comportement électronique, et

de confirmer des modèles structuraux obtenus par différentes techniques d'élaboration. Les informations acquises sur la morphologie de la surface, ses propriétés électroniques et sa nature chimique, donnent ainsi une image très complète de l'interface étudiée permettant ainsi, d'observer des structures non détectables et donc de mieux comprendre les mécanismes de formation d'une interface.

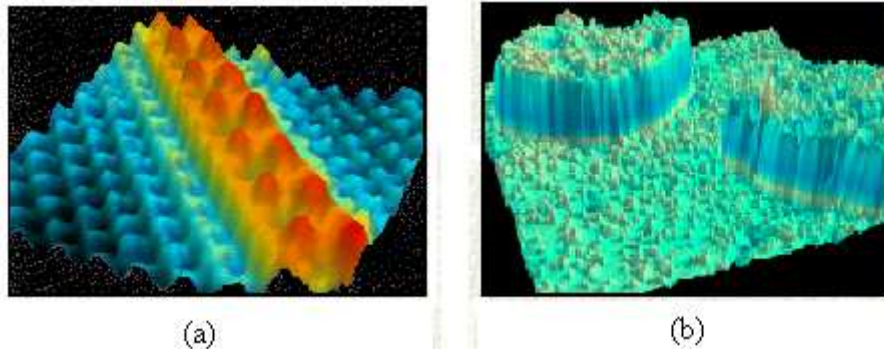


Figure II.12 (a) Image STM (7 nm x 7 nm) d'une chaîne sous forme de zigzag des atomes de césium (Cs) se trouvant sur la surface du GaAs (en bleu).
 (b) Observations à l'échelle atomique de l'interface de l'alliage Cr-Fe, l'image STM (35 nm x 35 nm) montre la distribution des atomes d'impuretés de Cr (en petites bosses) sur la surface de Fe(001).

II.3.2 Principe du microscope AFM

Le microscope à force atomique "AFM" est un instrument permettant d'analyser à l'échelle atomique le relief des objets et de mesurer de nombreuses propriétés physico-chimiques locales (telles que les modules élastiques, les propriétés d'adhésion,...). Son principe de fonctionnement consiste à approcher une pointe, qui représente l'élément principal d'un microscope, de la surface à étudier et de mesurer la force d'interaction entre atome du bout de la pointe et chacun des atomes de surface (figure II.13a) [6,18]. Le mode opératoire de L'AFM repose sur le système de mise en mouvement de sa pointe, ses mouvements sont mesurés en détectant la déflexion d'un faisceau laser placé au dos de la pointe (figure II.13b). La précision du système repose en grande partie sur la qualité et le rayon de courbure de la pointe : plus elle est fine, plus elle sera sensible aux détails de la surface.

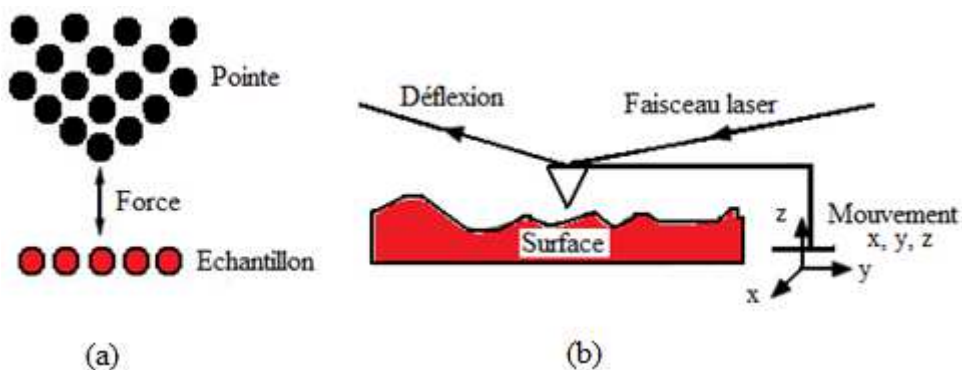
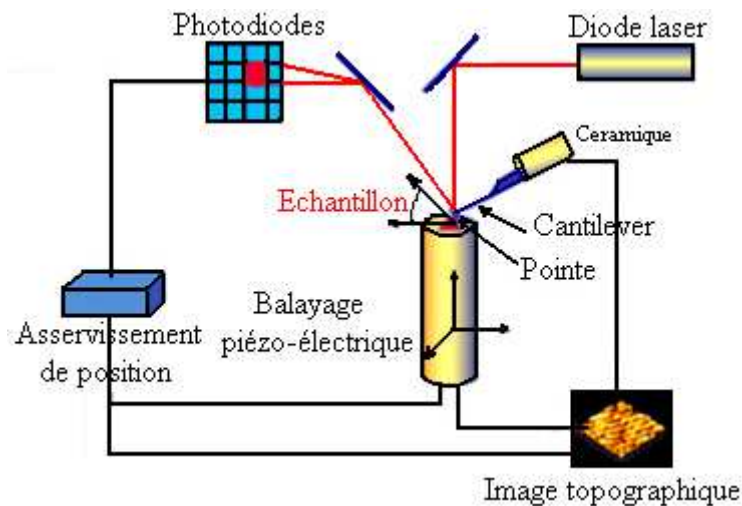


Figure II.13 Détail de la zone d'interaction pointe-échantillon.**II.3.3 Mode de fonctionnement du AFM**

Le fonctionnement du AFM est basé sur la détection des forces interatomiques entre la pointe et l'échantillon étudiée [19-21]. L'échantillon est fixé sur un dispositif composé de céramiques piézoélectriques, permettant des déplacements dans les trois directions de l'espace (x , y , z). La pointe constituée de diamant, du tungstène ou de nitrure de silicium, est intégrée à l'extrémité d'un microlevier flexible (appelé le cantilever) et sensible à des forces plus faibles que les forces interatomiques. L'AFM enregistre et mesure ces forces d'interactions, entre les atomes de la pointe et ceux de la surface à analyser. Ces forces provoquent des déplacements de la pointe, entraînant des déviations du levier qui sont enregistrées et traitées par ordinateur (figure II.14).

**Figure II.14** Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM).

Les forces d'interaction modifient la déflexion ou la torsion statique ou oscillante du cantilever. La façon la plus simple de modéliser le cantilever est de le considérer comme un "ressort" muni d'une pointe [6]. La mesure des déformations du cantilever dans les microscopes de force actuels s'effectue, le plus souvent, grâce à la déviation d'un faisceau lumineux (diode laser) réfléchi par l'extrémité du cantilever, méthode proposée dès 1988 par G. Meyer et N. Amer [23]. La mesure de la déflexion du bras de levier est reliée à la force d'interaction (F_N) à l'interface pointe – surface, elle donnée selon la loi de Hooke :

$$F_N = -k_N \Delta z \quad (\text{II.13})$$

Où k_N est la constante de raideur du ressort, et Δz la variation de la distance entre la pointe et la surface. Donc on peut définir la constante k_N par :

$$k_N = \left| \frac{k_N}{\Delta z} \right| \frac{Eb}{4} \left(\frac{h}{L} \right)^3 \quad (\text{II.14})$$

Où E est la constante d'Young ; b , h et L représentent respectivement la largeur, épaisseur et la longueur du levier (figure II.15). les valeurs typique de la constante de raideur varient entre 0.05 et 1 Nm^{-1} .

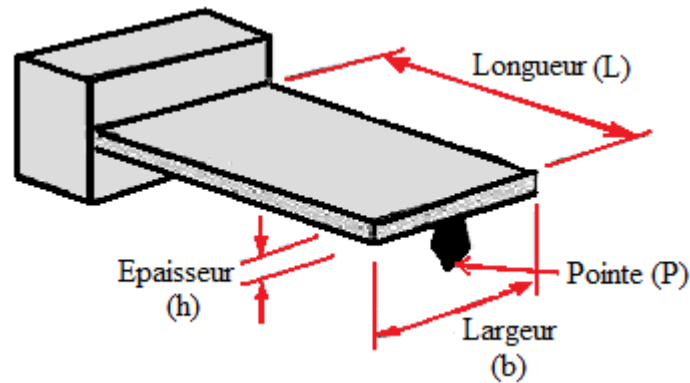


Figure II.15 Schéma d'un cantilever d'un microscope à force atomique.

Ces dernières années, L'AFM est devenue un instrument d'analyse des surfaces de plus en plus performant, capable de donner des informations concernant certaines propriétés physiques des surfaces étudiées. Sa mise au point a suivi celle du STM, d'où leurs performances topographiques (imagerie) sont très similaires. Toutefois, le gros avantage du AFM vient du fait qu'on peut travailler facilement dans n'importe quelle atmosphère (air, eau, solution chimique), et sur n'importe quel type de surface (semi-conducteur, métallique ou isolante) [24]. Les images recherchées par l'application de l'AFM, sont acquises en balayant la pointe (qui subit des déplacements suivant oz) selon une direction (ox) sur la surface de l'échantillon, puis on se décale perpendiculairement d'un cran suivant l'axe (oy) et on balaie de nouveau suivant (ox). On observe ainsi des images indiquant la topographie des surfaces étudiées à l'échelle atomique, qui sont très différentes selon l'échelle microscopique utilisée durant l'analyse (figure II.16) [25]. L'utilisation de cette technique est universelle puisqu'on peut étudier différents types d'échantillons, malgré cela sa résolution reste usuellement plus faible à comparer avec un microscope à effet tunnel "STM" (nécessitant un échantillon conducteur).

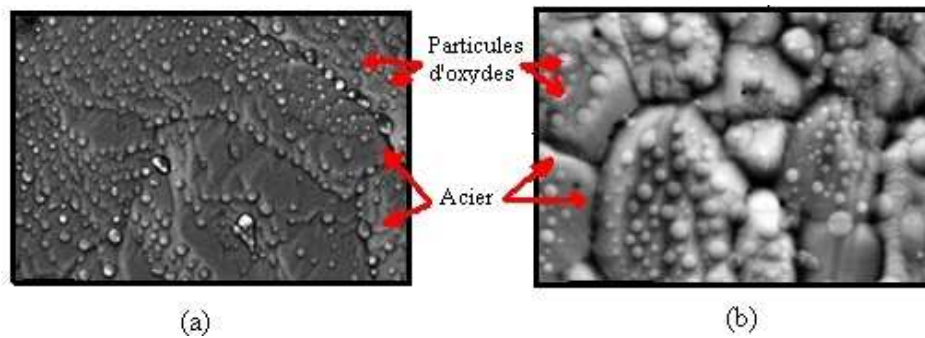


Figure II.16 Image AFM d'une surface d'acier recouverte d'une multitude de particules d'oxydes : (a) à l'échelle de $1\mu\text{m}$ et (b) à l'échelle 200 nm .

II.4 MÉTHODES ULTRASONORES POUR LE CONTRÔLE DES INTERFACES

Par définition, une interface est une surface due à l'assemblage des matériaux et des pièces formant ainsi des structures de couche mince ou de multicouches. Selon les domaines d'application, il existe plusieurs techniques pour l'assemblage des matériaux (citons par exemple : le soudage, le collage, le dépôt sous vide, ...). Notons que, la technologie de dépôt des films minces permet une liberté de choix des matériaux (métaux, cramiques, isolants) en tant que constituants de couche afin de produire des échantillons présentant des propriétés physiques différentes à l'échelle nanométrique. Depuis plusieurs dizaines d'années, les spécialistes cherchent à mettre au point des dispositifs permettant la visualisation et le control des interfaces dans différentes structures, constituées de film ou multicouches [26, 27] ; parmi ses techniques ont peut citer la radiographie et la microscopie acoustique. La première est à l'origine d'absorption des rayons X, elle est utilisée seulement pour la caractérisation des couches de quelques micromètres d'épaisseur [28]. Tandis que, la microscopie acoustique représente une méthode non destructive, utilisée pour le control et la caractérisation des interfaces en se basant sur l'interprétation des phénomènes d'interférence, engendrés durant l'interaction onde ultrasonore et l'échantillon étudiée. En jouant sur les fréquences (f) des ondes ultrasonores, on peut avoir des informations structurales concernant des couches avec des résolutions allant de quelques micromètres, pour des fréquences allant de 100 à 500 MHz. Si en utilise des hautes fréquences, qui peut dépasser quelque GHz, dans ce cas la résolution est de quelques nanomètres, et par conséquent de nombreuses propriétés concernant les nanocouches peuvent être déduites (vitesses de propagations, constantes élastiques, épaisseurs, ...) [29-31].

II.4.1 Microcaractérisation qualitative

La formation des images en acoustique représente le changement des vitesses de propagation des ondes acoustiques à l'interface séparant deux milieux de matériaux différents, cette variation est due aux inhomogénéités des propriétés acoustiques entre deux milieux de matériaux distincts (figure II.17). L'imagerie acoustique s'effectue grâce un balayage bidimensionnel (x, y) dans un plan perpendiculaire à la direction de propagation des ultrasons, permettant de mesurer et de localiser en surface (ou en volume) des défauts éventuels dans un échantillon (fissures, porosités...). La présence de ces défauts engendre une variation du coefficient de réflexion (ou de transmission) traduite par l'apparition des contrastes sur des images acquissent durant l'analyse.

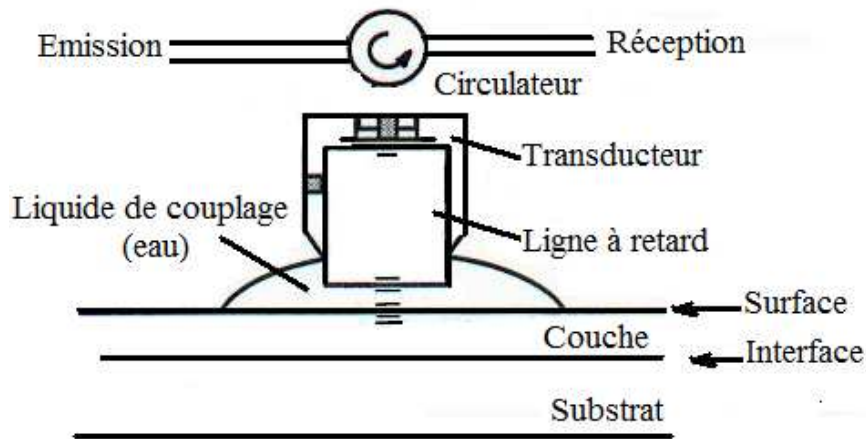


Figure II.17 Méthode acoustique pour la caractérisation des structures couches minces déposées sur substrats.

À noter que, l'imagerie acoustique des structures plus complexes (nanocouches ou multicouche nanostructurées) se heurte aux problèmes de l'inhomogénéité des impédances acoustiques (Z), entraînant des réflexions de l'énergie importante aux surfaces et interfaces des objets. Cela empêche, d'une part, la pénétration de l'onde au plus profond de la structure et d'autre part, engendre des réflexions multiples qui compliquent le diagramme du spectre obtenu [32-34].

II.4.2 micro caractérisation quantitative

Il a été montré que le microscope acoustique peut fournir d'excellent contraste sur les images, ces contrastes varient aussi selon la distance de défocalisation (z) ente la lentille et l'échantillon [35, 36].

Si on déplace l'échantillon vers la lentille, les phénomènes d'interférences dues à l'interaction onde et la matière, donnent lieu aux courbes, appelées signature acoustique, représentant la variation de la tension électrique V aux bornes du transducteur en fonction de la distance z . L'évolution des courbes de la signature acoustique $V(z)$, dépend des propriétés élastiques des matériaux (impédance acoustique, vitesse de propagation, module d'Young...) [37, 38]. La méthode $V(z)$ est utilisée non seulement pour expliquer les contrastes observés en imagerie, mais également pour mesurer quantitativement les paramètres acoustiques caractéristiques des surfaces et interfaces, qui sont fortement liées aux fréquences utilisées et aux épaisseurs des films minces étudiées [39]. La caractérisation ultrasonore des interfaces, des structures couches déposées sur substrats, repose sur l'analyse quantitative de la réflexion (ou de la transmission) des ondes acoustiques à la traversée de la surface ou l'interface séparatif. Ainsi, cette analyse nous permet la détermination des vitesses des ondes de surface (ou de volume) le long de l'interface, à partir desquelles plusieurs paramètres élastiques, caractérisant les surfaces et l'interfaces des structures, seront déduits [40, 41].

II.4.3 Modélisation mécanique d'une interface

Pour la modélisation d'une interface entre deux matériaux en contact, un modèle masse – ressort a été mis en évidence permettant de décrire plusieurs aspects physiques reliées aux phénomènes d'adhésions [42]. À l'échelle microscopique, la résistance d'une interface peut être expliquée par les liaisons particulières (liaisons atomiques ou moléculaires) aux surfaces de contact entre deux milieux [43]. Pour modéliser une interface, on considère deux matériaux désignés par 1 et 2, constitués de particules de masse m_1 et m_2 leur distance interatomique moyenne sont respectivement r_1 et r_2 (figure II.18).

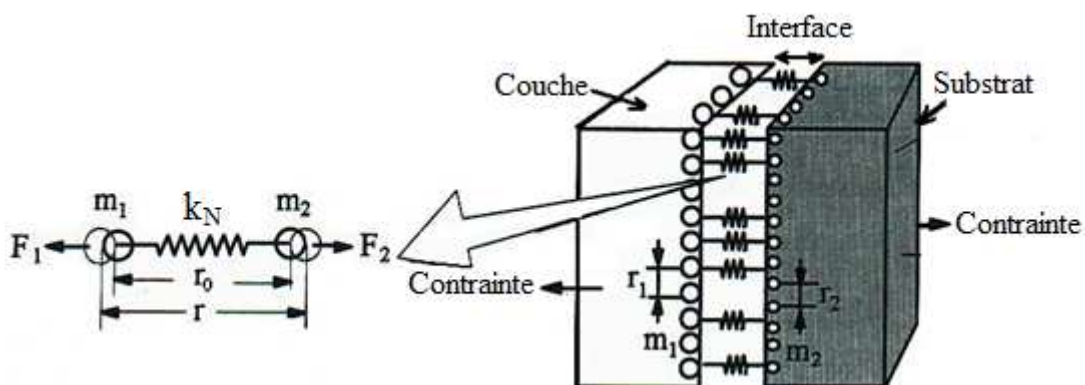


Figure II.18 Modèle masse - ressort d'une interface.

L'interface joue le rôle d'un ressort de raideur k_N , qui relie les deux masses m_1 et m_2 . Lorsqu'on applique une perturbation mécanique, l'équation de mouvement pour chaque masse-ressort est donnée par :

$$\checkmark \text{ Masse } (m_1)\text{-ressort : } F_1 - F = -m_1 \frac{d^2 u_1}{dt^2} \quad (\text{II.15})$$

$$\checkmark \text{ Masse } (m_2)\text{-ressort : } F - F_2 = -m_2 \frac{d^2 u_2}{dt^2} \quad (\text{II.16})$$

$$\checkmark \text{ Ressort : } F = k_N(u_1 - u_2) \quad (\text{II.17})$$

Avec F_1 , F_2 et F représentent respectivement les forces interatomiques des deux matériaux de masses m_1 , m_2 et celle de l'interface (ressort). Grâce à ce modèle proposé, il a été démontré que l'équation de continuité au niveau de l'interface, dépendent des masses volumiques (ρ_1 , ρ_2) et des modules élastiques (E_1 , E_2) des deux milieux, mais aussi aux raideurs élastiques des deux matériaux (k_1 , k_2) qui sont liés aux conditions microscopiques des deux milieux en contact (liaison interatomiques ou intermoléculaires de la matière à l'état condensé). L'expression de l'équation peut être définie par :

$$-\left[m_1 \left(\frac{1}{r_1^2} \right) + m_2 \left(\frac{1}{r_2^2} \right) \right] = -\left[\rho_1 \left(\frac{k_1}{E_1} \right) + \rho_2 \left(\frac{k_2}{E_2} \right) \right] \quad (\text{II.18})$$

Néanmoins, peu de résultats expérimentaux existent pour appuyer le modèle proposé simulant l'interface entre deux matériaux en contact. Cela peut être dû au fait qu'il est difficile de relier les grandeurs physiques mesurables (constantes élastiques, forces interatomiques...) aux paramètres liés aux phénomènes microscopiques d'adhérence, puisqu'il apparaît très difficile de préciser quantitativement les interactions atomiques ou moléculaires responsables de cette adhérence.

II.5 CONCLUSION

Les matériaux nanostructurés ont déclenché rapidement un intérêt croissant lors de la dernière décennie, car ils présentent la possibilité d'étudier et de contrôler le concept structural des matériaux au niveau atomique, afin de les adapter à des buts et à des applications spécifiques. En fait, dans nombreuses d'applications, on souhaite non seulement de décrire la topographie (imagerie) de la surface mais aussi connaître l'épaisseur d'une couche déposée, sa nature chimique et celle de l'interface du système couche/substrat. Notons que dans certains cas, la couche superficielle à laquelle on s'intéresse est la première couche atomique ; cela correspond à des épaisseurs de l'ordre du nanomètre. Ainsi, plusieurs de ses propriétés locales

telles que l'orientation du réseau cristallin, la composition chimique et la densité atomique varient à l'échelle nanométrique. Dans ce contexte, et vue l'importance majeure que porte la densité volumiques des couches, ayant des épaisseurs allant du micromètre au nanomètre, nous nous sommes intéressés dans notre recherche, à étudier les modifications introduites dans la variation des densités des films minces en fonction de leurs épaisseurs. Ce travail représente une étape essentielle, qui permet la détermination de divers paramètres élastiques (impédance, modules d'élasticité...) des structures couches déposées sur substrats.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Cornet, J. P. Deville, "Physique et Ingénierie des Surfaces, Monographie de Matérialogie", Vol. **3**, Ed. EDP Sciences, 1998.
- [2] T. Reïs, "Introduction à la Chimie-Physique des Surfaces", Vol. **1**, Ed. Dunod, (1952).
- [3] F. Levy, "Physique et Technologie des Semiconducteurs, Traité des matériaux", Vol. **18**, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Ed. Lausanne, (1995).
- [4] C. Kittel, "Physique de l'État Solide", 5^{ème} éd., Ed. Dunod, (1990).
- [5] D. C. Giancoli, "Physique Générale 1, Mécanique et thermodynamique", Vol. **1**, De Boeck Université, Montréal, (1997).
- [6] H. J. Mathieu, E. Bergmann, R. Gras, "Analyse et Technologie des Surfaces : Couches Minces et Tribologie, Traité des Matériaux", Vol. **4**, Ed. PPUR Presses Polytechniques, (2003).
- [7] J. P. Eberhart, "Analyse structural et Chimique des Matériaux", Ed. Dunod, Paris, (1989).
- [8] A. Benninghoven, F. G. Rudenauer and H. W. Werner, "Secondary Ion Mass Spectroscopy Basic Concepts, Instrumental Aspect, applications and Trends", Ed. John & Sons, New York, (1987).
- [9] P. Sigmund, Sputter Theory I, Phys. Rev., **184**, pp. 383, (1969).
- [10] J. Rivière, "Surface Analytical Techniques", Ed. Clarendon Press, Oxford, (1990).
- [11] H. S. Nalwa, "Nanomaterials and Magnetic Thin Films", Handbook of Thin Film Materials, Vol. **5**, Ed. Academic Press, (2002).
- [12] F. Rosei, "Nanostructured Surfaces: Challenges and Frontiers in Nanotechnology", J. Phys. Condens. Matter, **16**, pp. 1373, (2004).
- [13] S. Andrieu, P. Müller, "Les Surfaces Solides : Concepts et Méthodes", Ed. EDP Sciences, (2005).
- [14] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, "Mécanique Quantique I", Ed. Hermann.
- [15] R. Holm, B. Kirschstein, Z. Tech. Physiq., **16**, pp. 488, (1935).
- [16] J. G. Simmons, J. Appl. Phys. **34**, pp. 1793, (1963).
- [17] A. Davies, J. A. Stroschio, D.T. Pierce, and R.J. Celotta, Phys. Rev. Lett. **76**, pp. 4175, (1996).
- [18] L. J. Whitman, J. A. Stroschio, R.A. Dragoset, and R.J. Celotta, Phys. Rev. Lett. **66**, pp. 1338, (1991).
- [19] G. Binnig, C.F. Quate, and Ch. Gerber, "Atomic Force Microscope", Phys. Rev. Lett., **56**, pp. 930-933, (1986).
- [20] D. Tabor and F.R.S. Winterton, "The Direct Measurement of Normal and Retarded Van der Waals Forces", Proc. R. Soc., **312**, pp. 435, (1969).
- [21] J. N. Israelachvili and D. Tabor, "The Measurement of Van der Waals Dispersion Forces in the Range of 1.5 to 130 nm", Proc. R. Soc. Lond., **331** pp. 19, (1972).

BIBLIOGRAPHIE

- [22] J.N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface forces", Ed. Academic Press, London, (1992).
- [23] G. Meyer and N. M. Amer, "Novel Optical Approach to Atomic Force Microscopy", Appl. Phys. Lett., **53**, pp. 1045-1047, (1988).
- [24] C. M. Mate, G.M. McClelland, R. Erlandsson, and S. Chiang, "Atomic-Scale Friction of a Tungsten tip on a Graphite Surface", Phys. Rev. Lett., **59**, pp. 1942, (1987).
- [25] F.F. Abraham, I.P. Batra, and S. Ciraci, "Effect of Tip Profile on Atomic-Force Microscope Images: A Model Study", Phys. Rev. Lett., **60**, pp. 1314, (1988).
- [26] E. Segal and S. Keng, "Acceptance Criteria for Nanodestructive Evaluation of Adhively Bounded structure", Materials Evaluation, **47**, pp. 921-927, (1989).
- [27] J. S. Heyman, "NDE in Aerospace- Requirements for Science", IEEE Tran. Ultra. Ferro. Freq. Contr., **36**, pp. 581-586, (1989).
- [28] C. Chaussin, G. Hilly, "Metallurgie", Tom. **1**, Ed. Dunod, (1976).
- [29] A. Doghmane & Z. Hadjoub, J. Phys, **30**, pp. 2777, (1997).
- [30] J. Kushibiki, K. Horii and N. Chubachi, Electron. Lett, **19**, p 359, (1983).
- [31] M. Doghmane , F. Hadjoub , A. Doghmane & Z. Hadjoub, " Approaches for Evaluating Young's and Shear Modulus in Terms of a Single SAW Velocity via the SAM Technique", Materials Letters, **61**, pp 813–816, (2007).
- [32] A. Gacem, I. Beldi, F. Hadjoub, A. Doghmane & Z. Hadjoub, "Détermination des Épaisseurs des Couches Minces par Contrôle Non-Destructif" SNAS'99 Proc. p. 365 Annaba, Algeria, (1999).
- [33] P. V. Zinin, " in Handbook of: Elastic Properties of Solids, Liquids and Gases", Ed. M. Levy, H. E. Bass and R. R. Stern, Academic Press, New York, pp. 187, (2001).
- [34] F. Hadjoub, Z. Hadjoub, A. Gacem, I. Beldi & A. Doghmane "Surface Tilting Effects on Elastic Constants in Acoustic Microscopy Investigations" IEE, Electron. Lett. **34**, pp. 1797, (1998).
- [35] S. I. Rokhlin and W. Huang, "Ultrasonic Wave Interaction with a Thin Anisotropic Layer between Two Anisotropic Solids", J. Acoust. Soc. Am., **92**, pp. 1729-1742, (1992).
- [36] G. Despau, L. Robert, J. Attal, P. Girard, Z. Hadjoub, A. Doghmane, "Scanning Acoustic Microscopy: Reliability in Processing High Power Semiconductor Devices", ISTFA'91, Proc. of the 17th International Symposium for Testing and Failure Analysis, Los Angeles, pp. 119-124, (1991).
- [37] M. Doghmane, F. Hadjoub, Z. Hadjoub & A. Doghmane "Prediction of Elastic Moduli via simple expression derivation of Single Mode SAW Velocity" J. Phys. IV, vol. **124**, pp. 341, (2005).
- [38] A. Doghmane, G. Despau, Z. Hadjoub L. Robert, and R. J. M. Dafonseca "Recent Progress in Acoustic Imaging and Microanalysis of New Materials and Devices by Scanning Acoustic

BIBLIOGRAPHIE

- Microscopy in 'Acoustic Imaging and Sensing". Conf. Pbl. N° 369, pp. 206, (IEE, london, UK 1993).
- [39] H. A. Crostock, U. Beller, H. D. Steffens, and K. Reichel, "Use of Scanning Acoustic Microscopy CrN Films". Ed. EXNER. H. E and Schumacher, (1990).
- [40] G. J. Kuhn and A. Lutsh, "Elastic Wave Mode Conversion at a solid-Solid Boundary with Transverse Slip", J. Acoust. Soc. Am., **33**, pp. 949-954, (1961).
- [41] M. Schoenberg, "Elastic Wave Behavior across Linear Slip Interfaces", J. Acoust. Soc. Am., **65**, pp. 1516-1521, (1980).
- [42] J. M. Baik and R. B. Thompson, "Ultrasonic Scattering from Imperfect Interface: A Quasi-Static Model", J. Nondestruct. Eval., **4**, pp. 177-196, (1984).
- [43] F. J. Mergetan, R. B. Thompson and T. A. Gray, "Interfacial Spring Model for Ultrasonic Interactions with imperfect Interface", J. Nondestruct. Eval., **7**, pp. 131-152, (1988).

CHAPITRE III

CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES ET ELECTRIQUES

L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé chimique réalisé à partir de zinc et d'oxygène. Le zinc, de symbole Zn et de numéro atomique 30, est un métal de couleur bleu-gris. Il recouvre environ 0,02% de la lithosphère, c'est le 24ème élément le plus abondant dans l'écorce terrestre. On le trouve à l'état naturel sous forme de minerais tels que le sulfure de zinc (ZnS), la franklinite ($ZnFe_2O_4$), la willemite (Zn_2SiO_4), l'oxyde de zinc (ZnO). Le zinc est recyclable à l'infini sans perte de ses propriétés physiques et chimiques. Du point de vue de la chimie, le zinc est un matériau très réducteur et se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux. Il réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène. Le zinc peut réagir avec les éléments ambiants tels que l'humidité, l'oxygène, le dioxyde de carbone, *etc.* Exposé à l'air par exemple,

il forme en surface une couche mince d'oxyde imperméable, appelée rouille blanche. La principale utilisation du zinc est la galvanisation des aciers : le dépôt d'une couche mince de zinc en surface de l'acier le protège de la corrosion [1]. Il existe deux grands types de protection anti-corrosion : les protections organiques (peintures, revêtements) et les protections métalliques (zinc, cuivre, aluminium). Parmi les protections métalliques, le zinc a sans conteste une position dominante. Dans le monde, près de 3,5 millions de tonnes de zinc métallique sont utilisées chaque année pour protéger l'acier. Le zinc est également utilisé dans la fabrication d'alliages comme le laiton, et dans le secteur des laminés pour la fabrication de piles électriques [2].

L'oxyde de zinc, est une substance insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide et l'alcali. On le trouve sous forme de cristaux hexagonaux blancs ou de poudres blanches. Il est largement utilisé comme additif chimique dans l'industrie du caoutchouc, des céramiques, de la peinture, ou des lubrifiants. Il s'agit d'un matériau biocompatible ce qui lui vaut de pouvoir entrer dans la composition de médicaments et de nombreux produits cosmétiques. Concernant ses propriétés électriques, l'oxyde de zinc est un semi-conducteur à grande bande interdite (3,37 eV) [3] correspondant à une transition dans le proche ultraviolet (UV). Il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge et est considéré comme un matériau "jumeau" du nitrure de gallium ce qui lui vaut un intérêt pour des applications potentielles dans les domaines du photovoltaïque, des diodes électroluminescentes pour l'éclairage, les oxydes transparents conducteurs, la photonique ou encore des capteurs. Il possède en plus des

III.1 Propriétés du ZnO

Les premières études cristallographiques de l'oxyde de zinc remontent aux années 30 [3]. Ce matériau se cristallise en un réseau hexagonal de type wurtzite, dans lequel les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène. Un exemple de la structure hexagonale du ZnO en poudre est montré dans la Figure III.1. Les paramètres de maille a et c correspondent aux paramètres de maille et ont pour valeur 0.3249 nm et 0.5206 nm respectivement (JCPDS "International Center for Diffraction Data") [3]. L'oxyde de zinc est un semi-conducteur qui se cristallise sous trois structures : Wurtzite, Zinc blende et Rocksalt. Cependant la structure la plus stable thermodynamiquement est l'hexagonal de type Wurtzite. Elle possède une maille élémentaire avec des paramètres $a =$

$b = 3.25 \text{ \AA}$ séparés par un angle de 120° et l'axe $c = 5,2 \text{ \AA}$ qui est perpendiculaire au plan formé par a et b .

Elle appartient au groupe d'espace $p63mc$, dans lequel les atomes de zinc sont dans une coordination tétraédrique avec quatre atomes d'oxygène. Cette structure conduit à l'alternance de plan d'atome de zinc et de plan d'atome d'oxygène. Cette particularité confère au ZnO une polarité selon l'axe c qui est notamment responsable du caractère piézoélectrique de ZnO. De plus cette propriété va entraîner une croissance préférentielle du ZnO selon ce même axe c

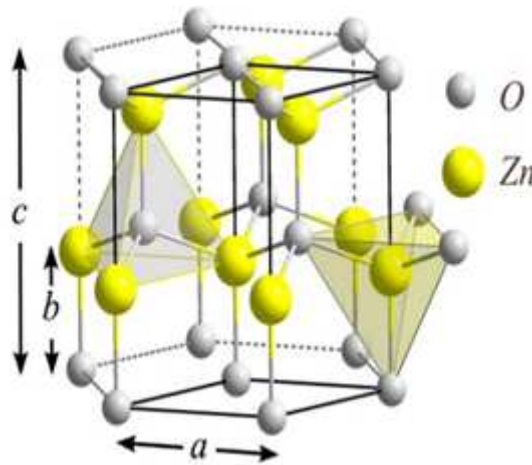


Figure III. 1 Structure hexagonale du ZnO.

D'une manière générale, l'oxyde de zinc non dopé est considéré comme un semiconducteur de type n . Il est possible de modifier la résistivité électrique de l'oxyde de zinc par dopage, en introduisant des atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou en créant des lacunes d'oxygène. Ces interstitiels de zinc et ces lacunes d'oxygène ainsi créés, se comportent comme des donneurs d'électrons, et conduisent à une diminution de la résistivité électrique du matériau [4]. Les valeurs de la résistivité électrique de l'oxyde de zinc en couche mince se situent dans une gamme de 10^{-4} - 10^9 Wcm [5-10]. Ces valeurs sont très dépendantes des paramètres technologiques et en particulier des traitements thermiques.

III.2 APPLICATION DU ZnO

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc ont été dans les industries chimiques et pharmaceutiques. En effet, c'est un matériau relativement facile à déposer sur des substrats et surtout il fait partie des matériaux les plus intéressants car il

possède un ensemble de propriétés électromécaniques fondamentales attractives par rapport aux autres matériaux [11-14]. Grâce à ses propriétés semi-conductrices, optiques et piézoélectriques, l'oxyde de zinc (ZnO) en couches minces offre de nombreuses possibilités d'applications. Actuellement, de nouvelles voies de recherche en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples : conductivité thermique élevée, capacité calorifique élevée, constante diélectrique moyenne, résistivité élevée, faible absorption d'eau [6]. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement le rayonnement ultraviolet. Sa grande largeur de bande interdite de 3.37 eV en raison de leurs propriétés piézoélectriques élevées égales à 1.2 C/m^2 , les couches minces de ZnO peuvent être utilisées comme détecteurs de pression ou de gaz. Aussi, peut être utilisés dans les dispositifs à ondes acoustiques, ou dans les dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres ou encore les résonateurs pour les radiocommunications et le traitement d'images [15-17]. Il est bien établi que la microstructure des couches minces est extrêmement sensible aux propriétés chimiques et physiques de tout matériau mis en jeu lors de sa croissance, ainsi qu'aux conditions physiques de dépôt à chaque stade d'évolution de la couche mince.

Comme présenté dans le paragraphe précédent, l'oxyde de zinc présente de grands intérêts pour des applications industrielles et joue un rôle de plus en plus important dans notre vie quotidienne. L'étude de ce matériau est nécessaire pour bien maîtriser ses propriétés liées aux modes de préparation. On appelle couche mince, un matériau dont l'épaisseur est très petite devant les deux autres dimensions (largeur et longueur). En pratique une couche est considérée mince lorsque son épaisseur est inférieure à quelques 100 nm. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne des modifications des propriétés physiques selon cette dimension. L'intérêt des couches minces provient de la particularité des propriétés physico-chimiques acquises par le matériau selon cette direction [18,19]. C'est pourquoi les couches minces jouent un rôle de plus en plus important en nanotechnologie et connaissent un développement de plus en plus accéléré depuis ces deux dernières décennies [10]. Selon la nature du processus, les techniques utilisées pour la synthèse de couches minces de ZnO peuvent être divisées en deux groupes : les processus chimiques et les processus physique.

III. 3 DÉTAIL EXPÉRIMENTAL

Différents procédés technologiques peuvent être utilisés pour déposer le ZnO en couches minces, tels que les procédés chimiques qui consistent à élaborer la matière par réaction chimique ou décomposition de molécules, et les procédés physiques qui consistent à élaborer le film par extraction de la matière provenant d'une cible [20-24]. Les exemples incluent : l'ablation au laser, la pulvérisation magnétron RF, le dépôt en phase vapeur, la pyrolyse par pulvérisation et le procédé sol-gel [25-27]. Bien que, selon les conditions d'élaboration, ce matériau cristallise en deux types de structure cubique de zinc-blende et de wurtzite hexagonale [28, 29]. Cependant, la structure wurtzite ne possède pas de centre de symétrie ce qui conduit à l'apparition d'une polarité cristallographique selon le plan (002) parallèle à l'axe c [3.-32]. En conséquence, des propriétés telles que l'incorporation de défauts et la piézoélectricité dépendent de la croissance anisotrope de ZnO le long de l'axe c [21-25]. Nous disposons dans notre laboratoire d'un bâti de pulvérisation cathodique ("Plassys MEP300") en continue (Figure III.2). Il permet de déposer des couches de ZnO à partir d'une cible commerciale ("Goodfellow") d'oxyde de zinc (diamètre : 75 mm ; pureté : 99.999 %). Les couches peuvent être déposées à différentes températures comprises entre l'ambiante et 600 °C. Par rapport aux autres méthodes présentées dans le premier chapitre, cette technique présente l'avantage d'être simple et de bien contrôler la formation du dépôt [33]. Le processus du dépôt peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible par des atomes ionisés d'un gaz neutre et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat. Ce processus se déroule dans une enceinte à vide où sont placés la cible et le substrat. Les ions de bombardement sont créés à partir d'un gaz neutre comme l'argon (Figure III.3). Ce bâti permet également de déposer des contacts métalliques sur la surface des échantillons par évaporation thermique pour les caractérisations électriques. Le métal utilisé peut être de l'or, de l'aluminium ou du chrome. La métallisation s'effectue sous vide en chauffant le métal par effet joule en injectant un courant élevé. L'épaisseur déposée est mesurée par une balance à quartz placée dans l'enceinte. Dans notre travail, les couches minces d'oxyde de zinc non dopé ont été élaborées sur des substrats de verre sous un plasma d'argon. La distance de la cible au substrat a été fixée à 4 cm. La pression du dépôt a été maintenue à 10^{-1} Pa. Avant chaque dépôt, une durée de 30 min de pré-pulvérisation a été effectuée pour éliminer les impuretés dans le vide. Pendant la durée de dépôt, la vitesse d'injection du plasma créé par de l'argon a été contrôlée à 50 cm³/min et la couleur du plasma était d'une couleur violette. Au final nous avons obtenu des couches de ZnO transparentes et

d'épaisseurs comprises entre 400 nm (1 h 30 de dépôt) et 850 nm environ (4 h de dépôt). La puissance du plasma et la durée du dépôt ont été évaluées en fonction de l'épaisseur des films souhaitée. Les dépôts ont été effectués à des températures comprises entre 20 °C et 600 °C afin d'en étudier les conséquences sur la structure cristalline et ses propriétés électriques. Enfin, nous avons obtenu des couches transparentes de ZnO à différentes épaisseurs entre 55 nm (presque 15 min de dépôt) et 600 nm (environ 4 h de dépôt).



Figure III.2 Bâti de pulvérisation cathodique en continu.

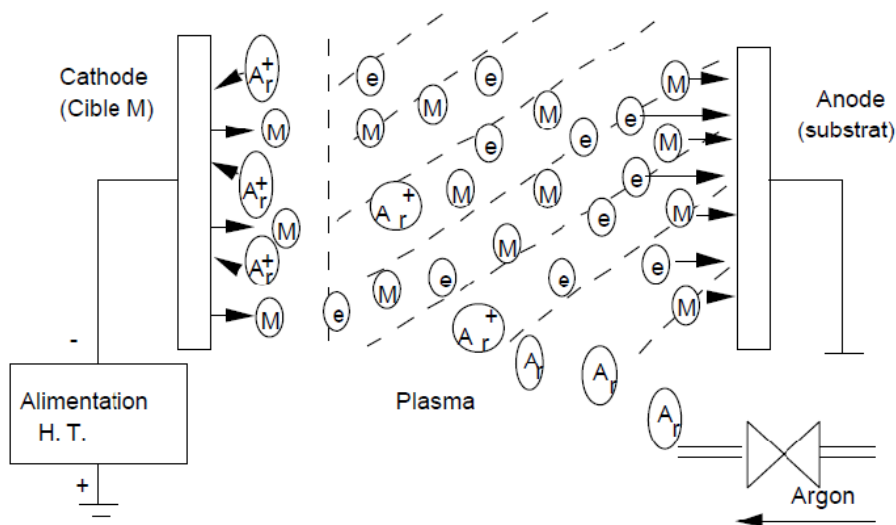


Figure III.3 Schéma de principe de la pulvérisation cathodique en courant continu.

Dans notre travail, les couches minces d'oxyde de zinc non dopé ont été élaborées sur des substrats de verre sous un plasma d'argon. La distance de la cible au substrat a été fixée à 4 cm. La pression du dépôt a été maintenue à 10^{-1} Pa. Avant chaque dépôt, une durée de 30 min de pré-pulvérisation a été effectuée pour éliminer les impuretés dans le vide. Pendant la durée de dépôt, la vitesse d'injection du plasma créé par de l'argon a été contrôlée à $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ et la couleur du plasma était d'une couleur violette. Au final nous avons obtenu des couches de ZnO transparentes et d'épaisseurs comprises entre 400 nm (1 h 30 de dépôt) et 850 nm environ (4 h de dépôt). La puissance du plasma et la durée du dépôt ont été évaluées en fonction de l'épaisseur des films souhaitée. Les dépôts ont été effectués à des températures comprises entre $20 \text{ }^\circ\text{C}$ et $600 \text{ }^\circ\text{C}$ afin d'en étudier les conséquences sur la structure cristalline et ses propriétés électriques. Enfin, nous avons obtenu des couches transparentes de ZnO à différentes épaisseurs entre 55 nm (presque 15 min de dépôt) et 600 nm (environ 4 h de dépôt).

Dans cette étude, deux techniques de caractérisation sont utilisées : (i) la microscopie à force atomique (AFM) pour la détermination de la morphologie de surface ; et (ii) l'utilisation d'un diffractomètre à rayons X (XRD) où les rayons X ont été produits à partir d'une source de rayonnement Cu-K α ($\lambda = 0.154056 \text{ nm}$), afin d'obtenir des informations sur les directions de croissance cristallographique des couches déposées et pour déterminer les paramètres de maille (c), la taille des grains (D) et les micro-contraintes (σ). Il faut noter que, les principaux paramètres expérimentaux de réalisation des échantillons tels que la pression, la durée du dépôt, la distance entre le substrat et la cible, le débit de gaz et la puissance de pulvérisation sont maintenus constants et sont exposés dans (tableau 1).

Tableau III.1 Conditions expérimentales utilisées pour l'élaboration des films de ZnO déposés sur le verre.

Gaz induit	Argon
Distance entre les électrodes (mm)	40
Puissance (W)	15
Débit de gaz (cm^3/min)	40
Pression (Pa)	10^{-1}
Durée de dépôt (h)	0.25 to 4

III.4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

III. 4.1 Propriétés topologiques

La morphologie de surface des films de ZnO est déterminée en utilisant la microscopie à force atomique (AFM). Les images AFM sont présentées sur la figure 1. On peut facilement distinguer que la surface est formée de dômes (grains), bien adhérents au substrat de verre et la taille des granules change d'apparence en fonction de la température de dépôt allant de RT à 600 °C. Aussi, on peut observer que, pour $T \leq 400$ °C, la surface des films de ZnO a un aspect rugueux dans lequel la dimension de la taille des grains augmente (figure III.4a-d). De plus, pour $T > 400$ °C, la taille des grains diminue, la disparition des pores et la formation d'une surface homogène, moins rugueuse et moins dense (figure III.4e-g).

La figure III.5 représente l'évolution de la rugosité de surface mesurée par AFM avec différentes températures de dépôt dans la plage de 28 à 600 °C. La rugosité des films de ZnO déposés à 28 °C, 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C et 600 °C était de 5.14 nm, 5.51 nm, 5.72 nm, 6.85 nm, 9.12 nm, 8.20 nm et 7.18 respectivement. Il montre clairement que le film mince de ZnO déposé à 400 °C possède une valeur élevée de rugosité égale à 9.12 nm. Alors que pour $T > 400$ °C, les valeurs de rugosité des films de ZnO ont lentement diminué, cela pourrait s'expliquer en termes de croissance importante des grains qui entraîne une diminution de la rugosité de surface [34]. À titre de comparaison, nous avons également déterminé la rugosité de surface des substrats seuls sans dépôt de ZnO. La valeur de rugosité du substrat de verre est d'environ 2.5 nm en moyenne. Ainsi, les valeurs de rugosité obtenues pour les films de ZnO sont toujours supérieures à celle du substrat de verre. Afin de mieux comprendre ces phénomènes, une analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX) est nécessaire.

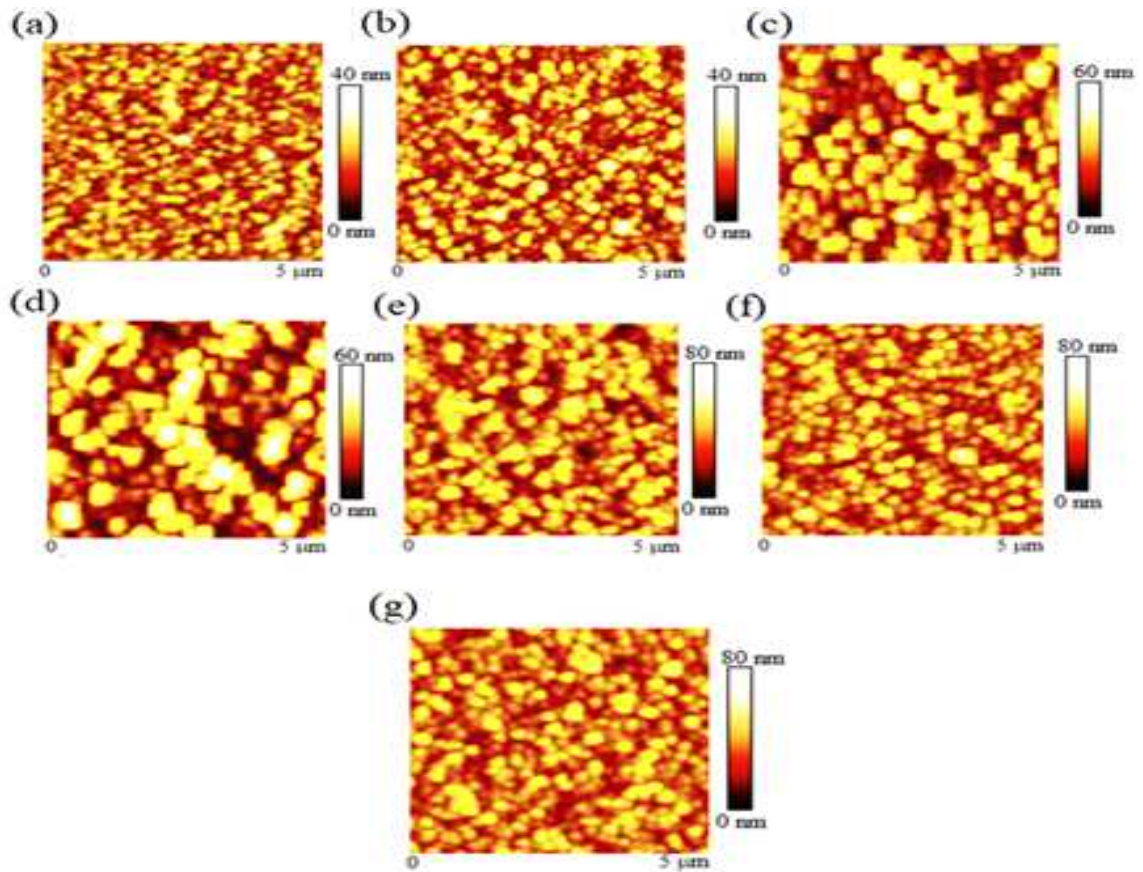


Figure III.4 Images AFM des films de ZnO d'épaisseur 300 nm déposée sur le verre à différentes températures de dépôts: (a) 28°C (b) 100°C (c) 200°C (d) 300°C (e) 400°C (f) 500°C and (g) 600°C.

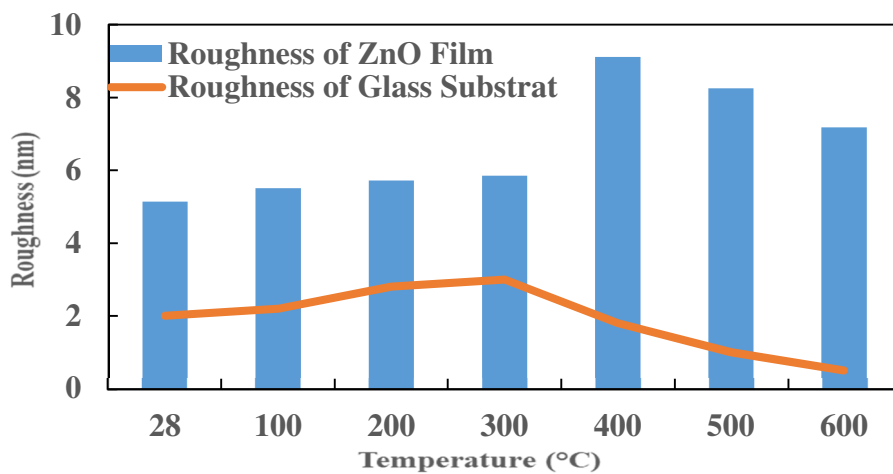


Figure III.5 Évolution de la rugosité des surfaces des films de ZnO et du substrat de verre en fonction de la température de dépôt.

III.4.2 Propriétés structurales

La figure 3 représente les spectres de diffraction des rayons X de films de ZnO de différentes épaisseurs ($h = 55, 100, 150, 200, 300, 450$ et 600 nm) déposés sur des substrats de verre à différentes températures de 28 à 600 °C. Les caractéristiques structurales ont été étudiées à des températures T_s allant de 28 °C à 600 °C. Comme présenté dans la Figure II-14, tous les diffractogrammes présentent un pic principal situé autour de 34.5° . Ce pic met en évidence une orientation privilégiée de la croissance de la structure selon l'axe cristallographique c (002), c'est-à-dire une croissance qui est perpendiculaire au substrat (Figure III.6).

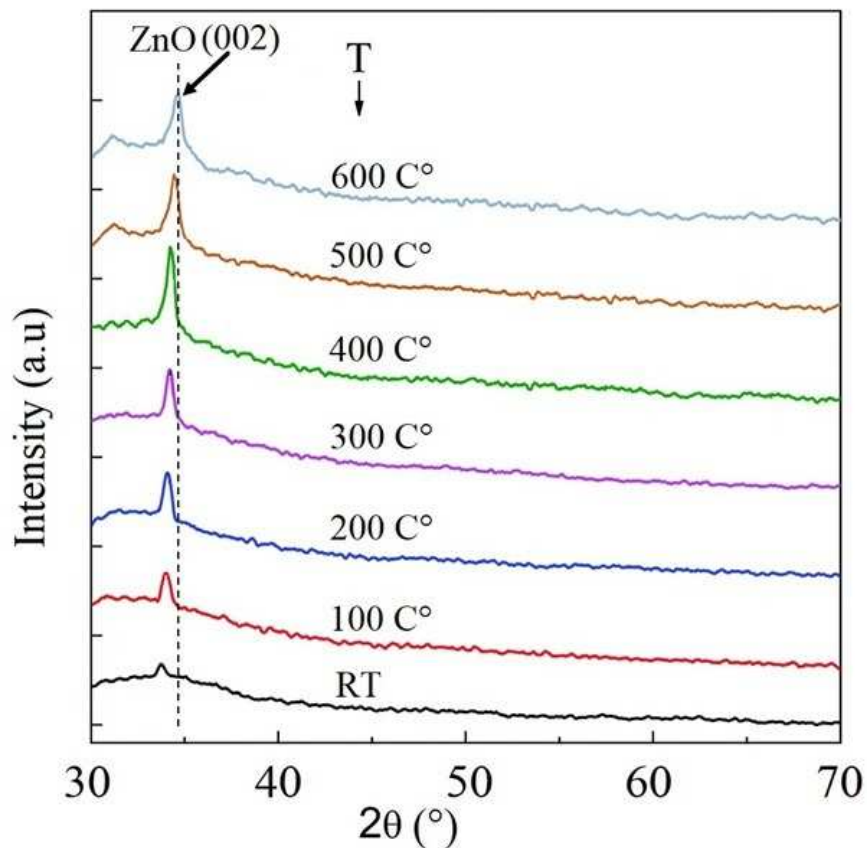


Figure III.6 Diffractogrammes des échantillons ZnO/verre déposés à différentes températures allant de 28 à 600 °C.

Lorsque la température de dépôt augmente, les cristallites s'orientent plus facilement selon l'axe c et l'amplitude du pic (002) augmente (figure III.7a). Lorsque la température de dépôt augmente, nous constatons une augmentation de la position 2θ du pic (002). D'après la

littérature [35, 36], la position du pic (002) pour ZnO en poudre est donnée par une valeur de 2θ égale à 34.42° . En comparant à cette valeur, nous pouvons observer un décalage du pic (002) par rapport à celles enregistrées pour nos échantillons. Cette différence peut s'expliquer par une contrainte subie par le ZnO dans les couches produites lors du dépôt ou le recuit [19]. Pour l'échantillon déposé à l'ambiante, une valeur de 2θ à 34.27° est relevée. Le même phénomène est observé sur le paramètre de maille c , déterminé à partir de la formule de Bragg [37] :

$$c = \lambda / \sin \theta_{(002)} \quad (\text{III.1})$$

Où λ correspond à la longueur d'onde de la radiation utilisée ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$). Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.7b en termes de paramètre de réseau c en fonction de la température de dépôt et de l'épaisseur du nanofilm de ZnO. On remarque clairement que, ces courbes sont caractérisées par deux régions : région de décroissance à pentes négatives lorsque la température $T \leq 400^\circ\text{C}$ et une région croissante à pente positive quand $T \geq 400^\circ\text{C}$.

Cette variation provient de l'assemblage des cristallites et de la réduction des joints de grains et de la nature des contraintes résiduelles. Cependant, pour $h = 600 \text{ nm}$ et $T = 400^\circ\text{C}$, on distingue la valeur du paramètre de maille c égale à celle de la poudre non contrainte, soit 5.206 \AA [38]. Le tableau 1 montre les valeurs des propriétés structurales des films de ZnO avec différentes températures de dépôt.

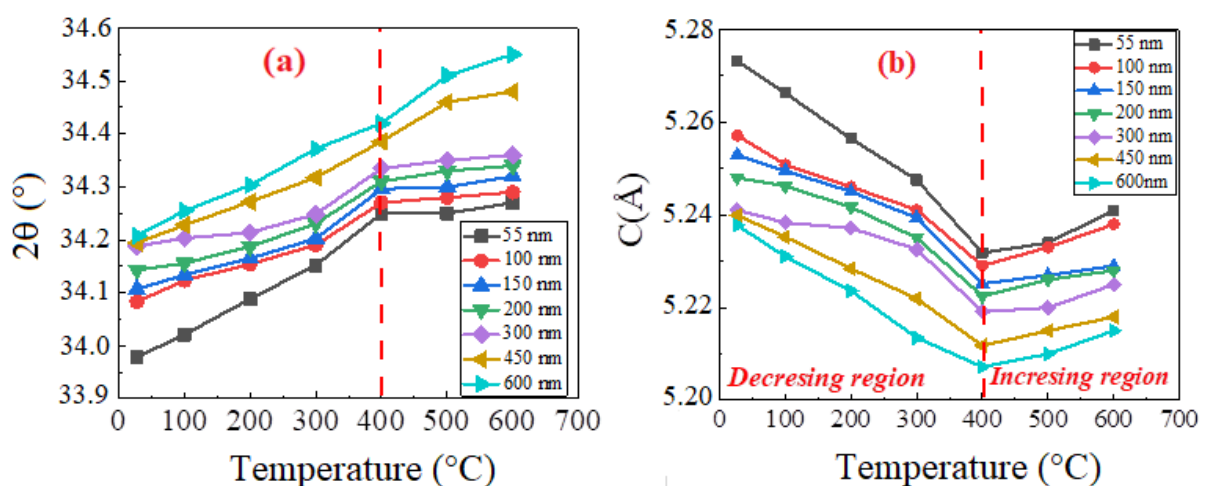


Figure III.7 Paramètres analysés par DRX de couches minces d'oxyde de zinc à différentes épaisseurs en fonction de la température de dépôt : (a) la position de l'angle 2θ et (b) la constante de maille c

Tableau III.2 Position du pic (002), paramètre de réseau *c*, taille des cristallites et contrainte des films de ZnO d'épaisseurs 200 nm avec température de dépôt calculée par DRX.

T (°C)	2θ (°)	c (Å)	D (nm)	σ (GPa)
RT	34.188	5.2410	24.299	-3.01
100	34.203	5.2383	26.152	-2.72
200	34.213	5.2371	27.412	-2.20
300	34.248	5.2326	29.433	-1.60
400	34.335	5.2191	3.045	-1.01
500	34.351	5.2210	28.012	-0.52
600	34.363	5.2250	25.041	0.04

III.4.3. Taille des grains

La figure III.8 montre l'effet de la température de dépôt (T) sur l'évolution de la taille des grains (D) des films d'oxyde de zinc à différentes épaisseurs (égales à 55 nm, 100 nm, 200 nm, 300 nm, 400 nm et 600 nm). Où, le paramètre D est donné par l'expression de Scherrer [39] :

$$D = 0.9 (\beta \cos \theta)^{-1} \quad (\text{III.2})$$



Où β est la valeur de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (002). Les variations observées dans les courbes indiquent clairement que les particules pulvérisées sur la surface du substrat ont besoin d'une certaine énergie pour cristalliser correctement. Cette énergie dépend de température de dépôt qui joue un rôle fondamental dans la croissance des couches tel que présenté par le modèle de Thornton illustré schématiquement par le tableau III.3 [40]. D'une manière générale la structure de la couche pulvérisée dépend fortement des paramètres du dépôt. Cette corrélation entre les paramètres de pulvérisation et la croissance structurale de couches métalliques épaisses a été discutée pour la première fois par B.A. Movchan *et al.* En 1969 [41-44], puis reprise et complétée par J.A. Thornton plus tard [45- 48]. À l'origine le

modèle a été appliqué à des couches métalliques (Mo, Cr, Ti, Fe, Cu et alliage Al) déposées par pulvérisation sous certaines conditions de dépôt. Ce modèle montre le lien entre la morphologie des couches obtenues et la pression d'argon utilisée, ou encore du rapport de la température du dépôt T sur la température de fusion du matériau pulvérisé T_f .

➡ **Zone 1** ($T/T_f < 0.1$) : la structure forme des colonnes, la surface est rugueuse en forme de dômes séparés par des vides inters colonnaires, la diffusion de surface est très limitée, on observe une haute densité de dislocation.

➡ **Zone T** ($T/T_f = 0.1 - 0.3$) : zone de transition entre la zone 1 et la zone 2, la structure se trouve sous forme de fibres, la surface est relativement lisse.

Tableau III.3 Microstructure des films de ZnO déposés sur substrat de verre par traitement thermique.

Zone	(T/T_f)	Surface des films de ZnO	Surface topographique
I	$T/T_f < 0.1$	La surface est rugueuse en forme de dômes séparés par des vides inters colonnaires	
T	$0.1 < T/T_f < 0.3$	La structure se trouve sous forme de fibres, la surface est relativement lisse.	

Les courbes montrent que la taille des grains varie linéairement avec l'augmentation de la température (figure III.8). Selon le modèle de Thornton, on distingue deux ensembles de dépendances qui changent d'aspect selon les valeurs de la température de dépôt :

Lorsque $28\text{ °C} \leq T \leq 400\text{ °C}$ (zone I) la taille des grains augmente linéairement avec l'augmentation de la température de dépôt et la variation linéaire prend la forme :

$$D(\text{ZnO}) = 0.02 T + D_0 \quad (\text{III.3})$$

Par contre, si $400\text{ °C} \leq T \leq 600\text{ °C}$ (Zone T), la taille des grains des cristallites décroît linéairement, donc la dépendance linéaire prend la forme :

$$D(\text{ZnO}) = -0.04 T + D'_0 \quad (\text{III.4})$$

Où D_0 et D'_0 sont des valeurs caractéristiques mesurées à partir des courbes $D(T)$ pour chaque structure ZnO/verre, et qui dépendent fortement des épaisseurs des films. Les figures III.9 a et b montrent clairement que chaque augmentation de h génère une croissance linéaire de D_0 et D'_0 respectivement. L'optimisation des données a révélé l'équation suivante :

$$D_0 = 11.81 + 0.02 h \quad (\text{III.5})$$

$$D'_0 = 42.51 + 0.04 h \quad (\text{III.6})$$

Par conséquent, en remplaçant D_0 et D'_0 dans Eq.5 et Eq.6 respectivement, Eq.3 et 4 expressions prennent les formes suivantes:

$$\Rightarrow \text{Zone (I):} \quad D(\text{ZnO}) = 0.02 (h + T) + 11.81 \quad (\text{III.7})$$

$$\Rightarrow \text{Zone (I):} \quad D(\text{ZnO}) = 0.04 (h - T) + 42.5 \quad (\text{III.8})$$

En effet, Ce travail a permis de modéliser et de quantifier la variation des taille des grains en fonction des températures de dépôt et des épaisseurs de couches minces de ZnO déposées sur des substrats en verre. Par conséquent, plus la température de dépôt est grande, plus l'effet des épaisseurs est négligeable, ce qui implique que la croissance de ZnO est liée essentiellement au choix des températures de dépôt. De plus, il a été établi qu'une température de 400°C constitue une température idéale pour que le ZnO passe d'un film dense et compact (zone I) à un réseau de colonnes (zone T). En particulier, il a été rapporté que des températures inférieures à 400°C favorisent la croissance de ZnO selon le plan (002), conduisant à la formation de grains allongés (zone I). Au-delà de 400°C, l'augmentation de la température, les films de ZnO cristallisent également selon le plan (002), entraînant ainsi une diminution de la taille des grains (zone T). Ces résultats sont en parfait accord avec ceux déjà trouvés par d'autres chercheurs [49, 50].

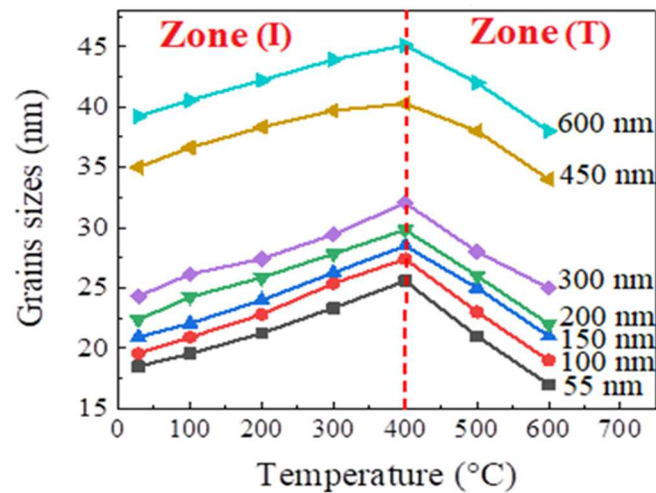


Figure III.8 Variation de la taille des grains en fonction de la température de ZnO ZnO à différentes épaisseurs.

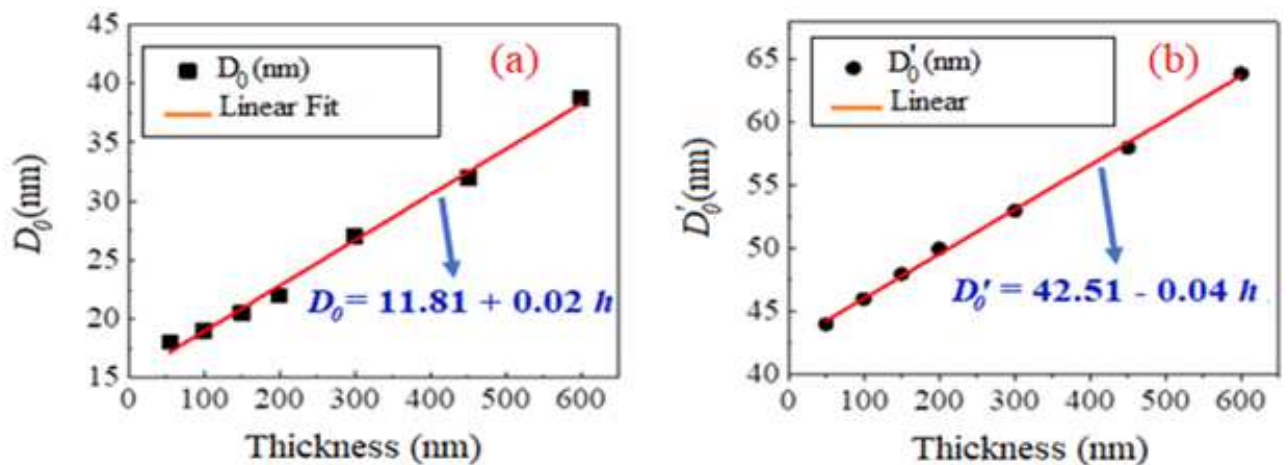


Figure III.9 D_0 et D'_0 en fonction des épaisseurs de films de ZnO sur verre.

III.4.4 Contraintes

Les contraintes sont les forces internes des matériaux. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on aura alors la juxtaposition de pics voisins qui se chevauchent. Si ces forces induisent des déformations du réseau cristallin (déformation élastique), elles vont faire varier les distances inter-réticulaires d , et donc déplacer la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. L'état de contrainte dans la couche peut être déterminé par analyse DRX, selon le modèle de contrainte

biaxiale, la déformation σ le long de l'axe c perpendiculaire au plan du substrat est calculée à partir du paramètre de réseau c . La déformation du film est donnée par [51]:

$$\varepsilon(\%) = \left(\frac{c - c_0}{c_0} \right) 100 \quad (\text{III.9})$$

Où c représente la constante de réseau de la couche pulvérisée et c_0 est la constante de réseau du film non contraint ($c_0 = 5.206 \text{ \AA}$) [52]. La contrainte résiduelle σ parallèle à la surface du film et satisfait la relation suivante [53, 54] :

$$\sigma(\text{GPa}) = -233 \varepsilon \quad (\text{III.10})$$

Lorsque la température de dépôt T augmente, on peut observer sur la figure 7 que les contraintes des films sont soit compressives ($\sigma < 0$) ou de traction ($\sigma > 0$). On peut également remarquer que, pour les faibles épaisseurs de films $h \leq 200 \text{ nm}$, les contraintes résiduelles σ présentent un signe négatif, indiquant que les matériaux sont sous des contraintes de compression perpendiculaire à l'axe c . En revanche, si $h > 200 \text{ nm}$ et pour des températures égales à $500 \text{ }^\circ\text{C}$, $600 \text{ }^\circ\text{C}$ et $700 \text{ }^\circ\text{C}$, le signe des contraintes résiduelles devient positif signifiant que les matériaux sont sous un état de traction perpendiculaire à l'axe c , c'est-à-dire un état de compression le long de l'axe c . Ces résultats sont en parfait accord avec la variation de c et l'angle 2θ étudiés. En effet, nous pouvons remarquer que toutes les valeurs de la contrainte résiduelle s des films recuits présentent un signe positif, indiquant que les matériaux sont sous des contraintes de traction perpendiculaires à l'axe c . Ces résultats sont en parfait accord avec la variation du paramètre de maille c et l'angle 2θ étudiés précédemment. Ainsi, selon les valeurs positives ou négatives des contraintes, on remarque l'augmentation ou la diminution de la taille des grains des films de ZnO. A noter que toutes les couches ont été déposées sur un même type de substrat amorphe en verre et l'influence de la contrainte de cohérence entre les matériaux contactés n'a pas été prise en compte. Lorsqu'une couche est déposée à une température donnée, il apparaît des contraintes de croissance et des contraintes thermiques qui peuvent soit s'ajouter soit se compenser. Ces dernières sont insuffisantes pour annihiler les contraintes intrinsèques et on peut les négliger [55-57]. La figure III.10 illustre les résultats obtenus en termes de la variation des contraintes du système ZnO/verre en fonction des températures de dépôts. Les courbes montrent que la contrainte augmente linéairement avec l'augmentation de T . Cependant, nous distinguons deux ensembles de dépendances linéaires où la corrélation linéaire est de la forme :

$$\sigma(\text{ZnO}) = 0.006 T - \sigma_0 \quad (\text{III.11})$$

Par conséquent, toutes les courbes ont la même pente, et qui varie selon les épaisseurs des films de ZnO. Les valeurs de σ_0 sont illustrées sur la figure III.11. L'optimisation des données a révélé les équations suivantes :

Alors que pour $h \leq 200$ nm :

$$\sigma_0 = -5.65 + 0.01 h \quad (\text{III.12})$$

De plus, pour $h \geq 200$ nm :

$$\sigma_0 = -4.18 + 0.003 h \quad (\text{III.13})$$

◆ Zone de compression : pour $T \leq 400^\circ\text{C}$ et $h \leq 200$ nm, les valeurs de σ sont négatives ($\sigma < 0$: contrainte de compression). La dépendance linéaire prend la forme :

$$\sigma(\text{ZnO}) = -5.65 + 0.01(h + 0.6T) \quad (\text{III.14})$$

◆ Région de traction : lorsque $T > 400^\circ\text{C}$ et $h > 200$ nm ; les valeurs de σ sont positives ($\sigma > 0$: contrainte de traction). La corrélation linéaire est de la forme :

$$\sigma(\text{ZnO}) = -4.18 + 0.003(h + 2T) \quad (\text{III.15})$$

Cette microanalyse a révélé des informations très intéressantes sur la dépendance des contraintes avec l'épaisseur et la température de dépôt. Autrement dit, pour une épaisseur de la couche donnée, en connaissant les températures de dépôt. Les valeurs des contraintes des films de ZnO et leurs natures (compressives ou tractives) seront facilement déduites suivant l'Eq. III.14 ou Eq.III.15.

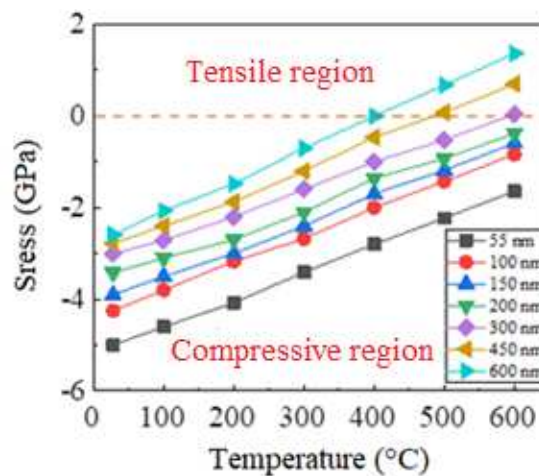


Figure III.10 Contraintes des films ZnO à différentes épaisseurs en fonction de la température de dépôt de 28 °C à 600 °C.

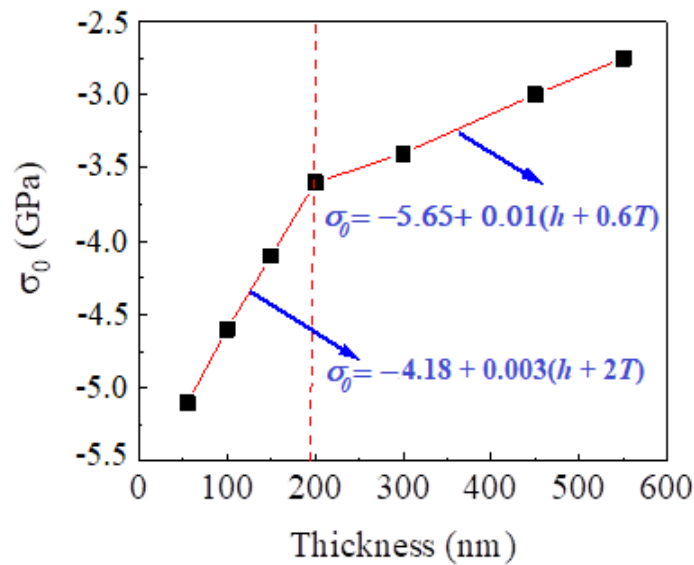


Figure III.11 Contrainte initiale σ_0 en fonction des épaisseurs de ZnO/verre

III.4.5 Résistivité électrique

Sur la figure III.12, nous avons rapporté la variation de la résistivité électrique qui représente tous les deux un comportement inverse par rapport à la température du dépôt. À partir de cette figure on remarque que la résistivité électrique décroît avec l'augmentation de T. On remarque aussi, que pour les hautes températures et spécifiquement pour $T = 400$ °C, cette diminution apparaît très appréciable. Par conséquent, la diffusion des porteurs de charge par les joints de grains diminue, ce qui augmente leur mobilité et réduit la résistivité [58,59]. On note également que, pour des températures élevées pour $T \geq 400$ °C, cette diminution apparaît très importante. Cela peut être dû au fait que le nombre de défauts diminue avec l'augmentation de la température de dépôt, ce qui a pour effet de réduire la résistivité [60, 61]. Il est à noter que la surface lisse présente de bonnes caractéristiques d'interface et pourrait efficacement inhiber la formation de pièges de charge d'interface et réduire le centre de diffusion des porteurs, obtenant ainsi une mobilité élevée et une faible résistivité [62].

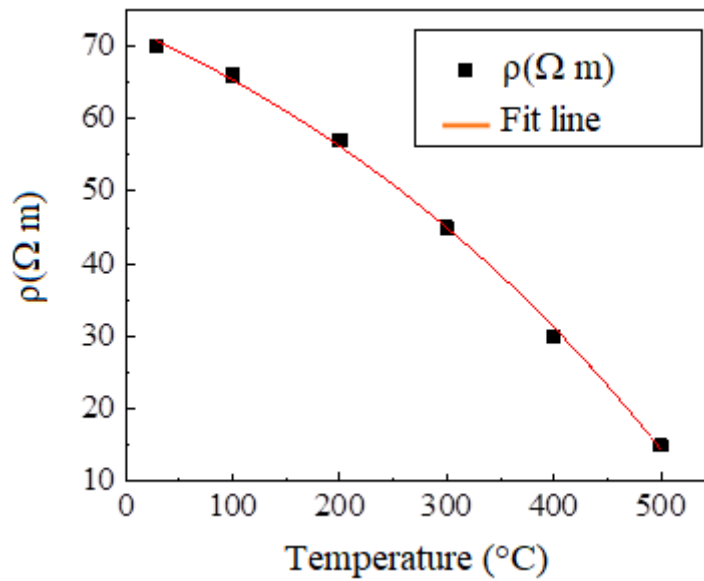


Figure III.12 Résistivité électrique des films de ZnO déposés à diverses températures de dépôt de 28°C à 500°C.

III.5 CONCLUSION

En résumé, nous avons étudié des couches minces de ZnO déposées sur des substrats de verre par pulvérisation radiofréquence à effet magnétron afin d'optimiser la qualité des couches minces de ce matériau d'une part et afin de voir l'influence de la température du dépôt sur les propriétés des films de ZnO. Les caractérisations structurales montrent que toutes les couches déposées ont une orientation de croissance privilégiée selon l'axe c (002) perpendiculaire au plan du substrat. Les images AFM des couches ont révélé une morphologie similaire constituée de particules presque identiques. Concernant les échantillons. À partir de ces micrographies et selon le modèle de Thornton, on remarque que la surface des films déposés à basse température (< 400 °C) a un aspect rugueux. Notez également que la surface des films contient des pores avec une distribution inhomogène, et ce dernier peut être causé par l'exo diffusion d'oxygène (zone I) [10]. Mais, avec l'augmentation des températures de dépôt (> 400 °C), on constate la disparition de ces pores et la formation d'une surface homogène, moins rugueuse et dense (zone T). Ceci s'explique par l'interaction entre l'oxygène de l'air et la couche superficielle au moment du dépôt. Cette interaction conduit à une diminution des défauts liés à l'oxygène dans le film, réduit la taille des grains et améliore ainsi la structure cristalline du matériau.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. R. Islam, M. Rahman, S. F. U. Farhad, and J. Podder, Structural, optical and photocatalysis properties of sol-gel deposited Al-doped ZnO thin films, *Surf. Interfaces* 16, 120 (2019).
- [2] P. B. Lihitkar, S. Violet, M. Shirolkar, J. Singh, O. N. Srivastava, R. H. Naik, and S. K. Kulkarni, Confinement of zinc oxide nanoparticles in ordered mesoporous silica MCM-41, *Mater. Chem. Phys.*, 133, 850 (2012).
- [3] H. Kumar and R. Rani, Structural and optical characterization of ZnO nanoparticles synthesized by microemulsion route, *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, 14, 26 (2013).
- [4] E. Rauwel, A. Galeckas, M. R. Soares, and P. Rauwel, Influence of the interface on the photoluminescence properties in ZnO carbon-based nanohybrids, *The Journal of Physical Chemistry C*, 121, 14879 (2017).
- [5] T. Aoki, Y. Hatanaka, and D. C. Look, ZnO diode fabricated by excimer-laser doping, *Appl. Phys. Lett.*, 76, 3257 (2000).
- [6] D. Li, J. She, S. Xu, and S. Deng, Zinc oxide nanowire lateral field emission devices and its application as display pixel structures, *IEEE Trans. Electron Devices*, 60, 2924 (2013).
- [7] X. W. Sun, J. Z. Huang, J. X. Wang, and Z. Xu, A ZnO nanorod inorganic/ organic heterostructure light-emitting diode emitting at 342 nm, *Nano Lett.*, 8, 1219 (2008).
- [8] L. E. Greene, B. D. Yuhas, M. Law, D. Zitoun, and P. Yang, Solution-grown zinc oxide nanowires, *Inorg. Chem.*, 45, 7535 (2006).
- [9] Z. L. Wang, Splendid one-dimensional nanostructures of zinc oxide: a new nanomaterial family for nanotechnology, *Acs Nano*, 2, 1987 (2008).
- [10] M. Chaari and A. Matoussi, Electrical conduction and dielectric studies of ZnO pellets, *Physica B*, 407, 3441 (2012).
- [11] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, and A. H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.*, 98, 041301 (2005).

- [12] S. Bhattacharyya and A. Gedanken, A template-free, sonochemical route to porous ZnO nano-disks, *Mesoporous Mater.*, 110, 553 (2008).
- [13] B. Ludi and M. Niederberger, Zinc oxide nanoparticles: chemical mechanisms and classical and non-classical crystallization, *Dalton Trans.*, 42, 12554 (2013).
- [14] N. A. Samat and R. M. Nor, Sol-gel synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Citrus aurantifolia* extracts, *Ceram. Int.*, 39, S545 (2013).
- [15] S. Soltani, U. Rashid, S. I. Al-Resayes, and I. A. Nehdi, Sulfonated mesoporous ZnO catalyst for methyl esters production, *J. Clean. Prod.*, vol. 144, 482 (2017).
- [16] N. Wiesmann, M. Klueker, P. Demuth, W. Brenner, W. Tremel, and J. Brieger, Zinc overload mediated by zinc oxide nanoparticles as innovative anti-tumor agent, *J. Trace Elem. Med. Biol.*, vol. 51, 226 (2019).
- [17] J. Xing et al., Mesoporous Carbon-Templated synthesis of mesoporous ZnO by a nanocasting route for NO₂ sensing, *Mater. Lett.*, vol. 244, 182 (2019).
- [18] A. H. Abdullah, R. Mat, S. Somderam, A. S. Abd Aziz, and A. Mohamed, Hydrogen sulfide adsorption by zinc oxide-impregnated zeolite (synthesized from Malaysian kaolin) for biogas desulfurization, *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 65, 334 (2018).
- [19] P. Singh and A. Nanda, Enhanced sun protection of nano-sized metal oxide particles over conventional metal oxide particles: An in vitro comparative study, *Int. J. Cosmet. Sci.*, vol. 36, no. 3, 273 (2014).
- [20] A. Kolodziejczak-Radzimska and T. Jesionowski, Zinc oxide-from synthesis to application: A review, *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 4, 2833 (2014).
- [21] S. Kumar, W. Ahlawat, R. Kumar, and N. Dilbaghi, Author's Accepted Manuscript, *Biosens. Bioelectron.*, (2015).
- [22] B. Abarna, T. Preethi, A. Karunanithi, and G. R. Rajarajeswari, Influence of jute template on the surface, optical and photocatalytic properties of sol-gel derived mesoporous zinc oxide, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 56, no. August, 243 (2016).
- [23] Y. Su et al., Zinc-Based Biomaterials for Regeneration and Therapy, *Trends Biotechnol.*, vol. 37, no. 4, 428 (2019).

- [24] J. Miao and B. Liu, Cadmium selenide-sensitized upright-standing mesoporous zinc oxide nanosheets for efficient photoelectrochemical H₂ production, *J. Energy Chem.*, vol. 25, no. 3, 371 (2016).
- [25] M. Liu, X.Q. Wei, Z.G. Zhang, G. Sun, C.S. Chen, C.S. Xue, H.Z. Zhuang, B.Y. Man, Effect of temperature on pulsed laser deposition of ZnO films, *Appl. Surf. Sci.* 252- 4326 (2006).
- [26] J. Pooralhossini, M. Ghaedi, M. A. Zanjanchi, and A. Asfaram, Ultrasonically assisted removal of Congo Red, Phloxine B and Fast green FCF in ternary mixture using novel nanocomposite following their simultaneous analysis by derivative spectrophotometry, *Ultrason. Sonochem.*, vol. 37, 452 (2017).
- [27] M. Rustan, Subaer, and Irhamsyah, Studi tentang pengaruh nanopartikel zno (seng oksida) terhadap kuat tekan geopolimer berbahan dasar metakaolin, *J. Sains dan Pendidik. Fis.*, vol. I Nomor 3, no. 1858–330X, 286 (2015).
- [28] P. B. Lihitkar et al., Confinement of zinc oxide nanoparticles in ordered mesoporous silica MCM-41, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 133, no. 2–3, 850 (2012).
- [29] C. Amirthavalli, A. Manikandan, and A. A. M. Prince, Effect of zinc precursor ratio on morphology and luminescent properties of ZnO nanoparticles synthesized in CTAB medium, *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 13, 15290 (2018).
- [30] T. Yang, S. Oliver, Y. Chen, C. Boyer, and R. Chandrawati, Tuning crystallization and morphology of zinc oxide with polyvinylpyrrolidone: Formation mechanisms and antimicrobial activity, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 546, 43 (2019).
- [31] A. Sharmin, S. Tabassum, M. S. Bashar, and Z. H. Mahmood, Depositions and characterization of sol-gel processed Al-doped ZnO (AZO) as transparent conducting oxide (TCO) for solar cell applications, *J. Theor. Appl. Phys.* 13, 123 (2019).
- [32] G. J. Owens et al., Sol–gel-based materials for biomedical applications, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 77, 1 (2016).
- [33] J. W. Rasmussen, E. Martinez, P. Louka, and D. G. Wingett, Zinc oxide nanoparticles for selective destruction of tumor cells and potential for drug delivery applications, *Expert Opinion on Drug Delivery*, 7, 1063 (2010).

- [34] H. M. Xiong, ZnO nanoparticles applied to bioimaging and drug delivery, *Adv. Mater.*, 25, 5329 (2013).
- [35] A. Ouhaibi, M. Ghamnia, M. A. Dahamni, V. Heresanu, C. Fauquet, and D. Tonneau, The effect of strontium doping on structural and morphological properties of ZnO nanofilms synthesized by ultrasonic spray pyrolysis method, *J. Sci.: Adv. Mater. Devices* 3, 29 (2018).
- [36] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, and D. C. Paine, Transparent conducting oxides for photovoltaics, *MRS Bulletin*, 32(3), 242 (2007).
- [37] B. Bayraktaroglu, K. Leedy, and R. Bedford, High temperature stability of post growth annealed transparent and conductive ZnO:Al films, *Applied Physics Letter*, 93(2) (2008).
- [38] E. Y. Muslih and B. Munir, Fabrication of ZnO thin film through chemical preparations, *Emerging Solar Energy Materials Intech*, Open Limited, London, 45 (2018).
- [39] A K. Jazmati and B. Abdallah, Optical and structural study of ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering at different thicknesses: A comparison with single crystals, *Mater. Res.* 21 (2018).
- [40] G. Wisz, I. Virt, P. Sagan, P. Potera, and R. Yavorskyi, Structural, optical and electrical properties of zinc oxide layers produced by pulsed laser deposition method, *Nanoscale Res. Lett.* 12, 1 (2017).
- [41] H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, U. Özgür, and H. Morkoc, Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices, *Superlattices and Microstructures* 48(5), 458 (2010).
- [42] V. I. Kondratiev, I. Kink, and A. E. Romanov, Low temperature sol-gel technique for processing Al-doped zinc oxide films, *Materials Physics and Mechanics* 17, 38 (2013).
- [43] G. Mo Nam and M. S. Kwon, Al-doped ZnO via sol-gel spin-coating as a transparent conducting thin film, *Journal of Information Display* 10(1) (2009).
- [44] J. Li, D. Yang, and X. Zhu, Effects of aging time and annealing temperature on structural and optical properties of sol-gel ZnO thin films, *AIP Adv.* 7, 065213 (2017).
- [45] P. L. Gareso, N. Rauf, E. Juarlin, Sugianto, and A. Maddu, Characterization of nanocrystalline ZnO:Al films by sol-gel spin coating method, *Journal of Applied Physics* 1617(1), 60 (2014).

- [46] F. Wang, M. Z. Wu, Y. Y. Wang, Y. M. Yu, X. M. Wu, and L. J. Zhuge, Influence of thickness and annealing temperature on the electrical, optical and structural properties of AZO thin films, *Vacuum* 89, 127 (2013).
- [47] T. Srinivasulu, K. Saritha, and K. R. Reddy, Synthesis and characterization of Fe-doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis, *Mod. Electron. Mater.* 3, 76 (2017).
- [48] B. Z. Dong and G. J. Fang, Effect of thickness on structural, electrical, and optical properties of ZnO:Al films deposited by pulsed laser deposition, *Journal of Applied Physics* 101(3), 033713 (2007).
- [49] J.A. Thornton, Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings, *J. Vac. Sci. Technol.* 11 (1974) pp. 666-670.
- [50] J.A. Thornton, High Rate Thick Film Growth, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 7 pp. 239-260 (1977).
- [51] G. Balakrishnan, S. Vivek, P. P. Yogesh, K. Manoj, R. J. Renjith, J. H. Hussain, M. B. Khalid, E. H. Raslan, Structural and optical properties of ZnO thin film prepared by sol-gel spin coating, *Mater. Sci-Poland.* 38, 17 (2020).
- [52] K. Dai, J. Lian, M. J. Miller, J. Wang, Y. Shi, Y. Liu, H. Song, and X. Wang, Optical properties of VO₂ thin films deposited on different glass substrates, *Opt. Mater. Express* 9, 663 (2019).
- [53] Y. Nie, Y. Xie, Y. Zheng, Y. Luo, J. Zhang, Z. Yi, F. Zheng, L. Liu, X. Chen, P. Cai, and P. Wu, Preparation of ZnO/Bi₂O₃ composites as heterogeneous thin film materials with high photoelectric performance on FTO base, *Coatings* 11, 1140 (2021).
- [54] M. Al-Fori, S. Dobretsov, M. T. Z. Myint, and J. Dutta, Antifouling properties of zinc oxide nanorod coatings, *Biofouling*, 30, 871 (2014).
- [55] G. Haacke, New figure of merit for transparent conductors, *Journal of Applied Physics* 47(9), 4086 (1976).
- [56] S. H. Sabeeh and R. H. Jassam, The effect of annealing temperature and Al dopant on characterization of ZnO thin films prepared by sol-gel method, *Results Phys.* 10, 212 (2018).

- [57] T. Amakali, L. Daniel, V. Uahengo, N. Y. Dzade, and N. H. De Leeuw, Structural and optical properties of ZnO thin films prepared by molecular precursor and sol–gel methods, *Crystals* 10, 132 (2020).
- [58] X.L. Xu, S.P. Lau, J.S. Chen, Z.Sun, B.K. Tay, J.W. Chai, Dependence of electrical and optical properties of ZnO films on substrate temperature, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 4, 617 (2001).
- [59] M. Bouderbala, S. Hamzaoui, M. Adnane, T. Sahraoui, M. Zerdali, Annealing effect on properties of transparent and conducting ZnO thin films, *Thin Solid Films* 517,1572-(2009).
- [60] C. Guillén, J. Herrero, Optical, electrical and structural characteristics of Al:ZnO thin films with various thicknesses deposited by DC sputtering at room temperature and annealed in air or vacuum, *Vacuum* 84, pp. 924 (2010).
- [61] R. Al Asmar, G. Ferblantier, F. Mailly, P. Gall-Borrut, A. Foucaran, Effect of annealing on the electrical and optical properties of electron beam evaporated ZnO thin films, *Thin Solid Films* 473, 49 (2005).
- [62] R. Shabannia, Effect of annealing temperature on the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films grown chemically on PS substrate, *J Mater Sci: Mater Electron* **27**, 6418(2016)

CONCLUSION GÉNÉRALE

La compréhension des propriétés des films minces nécessite une caractérisation précise de leur structure et de leur morphologie, ainsi que d'étudier les effets dus aux contraintes mécaniques et aux dimensions réduites des épaisseurs. Le travail présenté dans ce mémoire a porté sur l'élaboration de couches minces d'oxyde de zinc et d'étudier les propriétés microstructurales. Pour la réalisation des couches, nous avons choisi la technique de pulvérisation cathodique en continu à partir d'une cible de ZnO (pureté 99,999%) sous un plasma d'argon. Cette technique nous permet d'obtenir des couches ayant différentes propriétés qui dépendent des paramètres de dépôt. Aussi nous avons systématiquement cherché à comprendre l'impact de ces paramètres de dépôt sur les propriétés physiques et électriques des couches élaborées.

Nous avons étudié l'impact du traitement Thermique et du type du substrat sur les propriétés morphologiques et structurales de nos échantillons. Les caractérisations structurales montrent que toutes les couches déposées présentent une orientation de croissance privilégiée selon l'axe c (002) perpendiculaire au plan du substrat. Les images AFM des couches ont toutes fait apparaître une morphologie similaire constituée de particules plus ou moins identiques. Concernant les échantillons réalisés à partir de substrats de verre, la meilleure cristallisation de la phase hexagonale du ZnO a été obtenue pour des couches déposées à 400 °C. Au-dessous de 400 °C, la taille des cristallites se réduit avec la température de dépôt. À partir de cette température critique, nous avons observé que la taille des cristallites continue à augmenter en fonction de la température de recuit, alors qu'elle diminue légèrement avec la température de dépôt. Ceci a été expliqué par l'interaction entre l'oxygène de l'air et la couche en surface au moment du recuit. Cette interaction engendre une diminution des défauts liés à l'oxygène dans le film, augmente la taille des cristallites et améliore ainsi la structure cristalline du matériau. D'une manière générale, la température de dépôt a montré une influence plus marquée sur les propriétés structurales et électriques.

