



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

N° :D02P2120...M

Université 20 août 1955-Skikda

Faculté des Sciences

Département de Physique

Mémoire de Master

Filière : Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Thème

**Étude du comportement dispersif de la densité volumique de
masse des films minces via la microscopie acoustique SAM**

Présenté par :

Ibtissam BOULAININE

Soutenu le : 04 /07/2022... devant le jury composé de :

S. Boulkhessaim	MCB	Université de Skikda	Président
A. Gacem	MCA	Université de Skikda	Rapporteuse
L. Bali	MAA	Université de Skikda	Examinatrice

Année Universitaire : 2021/2022



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.

IBTISSAM.....

صلى الله على صاحب الشفاعة سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم

أما بعد:

أهدي ثمرة جهدي هذا إلى من تربيت على يديه , إلى من لا ينفصل اسمي عن اسمه , إلى من حصد
الاشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم , حبيبي ها هي صغيرتك تخرجت وتكتب إهداء تخرجها إليك ,
أسأل الله أن يسكنك فسيح جناته

أبي الغالي

إلى من الجنة تحت قدميها , إلى من أفنت عمرها لتراني في أعلى المراتب وكانت لي أما وأبا

أمي الحبيبة

إلى أخي وحيدتي وضلعي التابث الذي لا يميل

إلى من قضيت معهم أجمل أيام حياتي أخواتي , وكتوكتي التي لم تلدها أمي , عبير حنان ونام بشرى
وبسمة حفظهن الله عزوجل

إلى زوجي العزيز ووالده أطل الله عمره وإلى عائلته

إلى قطعة من أمي ورمز للشرف والكرامة خالي عزوز

إلى صديقتي الغالية رحمة وكل أصدقائي

RÉSUMÉ

Les technologies basées sur l'exploitation des propriétés spécifiques des couches dites minces se sont fortement développées à la fin du 20^{ème} siècle, et sont devenues l'une des voies les plus importantes de progrès tant en ce qui concerne la miniaturisation que le développement de nouveaux capteurs ; dont la réalisation ne pourrait se faire sans cette technologie. Les mécanismes microscopiques, à la base de la relation structure-propriétés physiques des films minces nanostructurés, connues par ses faibles épaisseurs (de l'ordre de nm), sont encore très mal identifiées pour un grand nombre de systèmes métal/métal, métal/céramique, métal/semiconducteurs, oxyde/ semiconducteur ou oxyde/métal. L'approche de ce délicat problème commence par le contrôle de la croissance des films minces, qui nécessite une optimisation de la technique de dépôt et donc une très bonne connaissance de l'influence des paramètres expérimentaux qui sont souvent nombreux et interdépendants. Les nano couches peuvent avoir des propriétés très différentes de celles des matériaux massifs, la compréhension des propriétés de ces systèmes 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. Dans ce contexte et à la différence des travaux déjà consacrés à l'étude de la dispersion des vitesses de propagation des ondes acoustiques (de volumes ou de surface), nous exposons les effets des épaisseurs de couche (h) sur la densité (ρ). Plusieurs structures couches minces (Al, AlN, Cr, Cu, SiC, SiO₂, Si₃N₄ and ZnO) déposées sur différents substrats (quartz, acier inoxydable, Si, Al₂O₃, Cuivre et MgO) ont été considérées. Le calcul, l'analyse et la quantification des résultats ont mené non seulement à évoluer le comportement dispersif (positive ou négative) de la densité, mais également la détermination d'une relation universelle, décrivant la variation densité-épaisseur. Ainsi, elles seraient de grande importance dans la prévision et la détermination des paramètres élastiques de plusieurs couches appartenant à divers types de matériaux.

Mots Clés : Couche mince, Densité volumique de masse, Ultrasons, Modules élastiques.

ABSTRACT

Thin films and coatings, which are characterized by small thicknesses that could vary from few atomic layers to some micrometers, could greatly modify substrate properties over which they are deposited. Significant efforts have been devoted to the development of and characterization of coatings and thin film systems that could possess distinct properties from their bulk material. Microscopic mechanisms based on the relation structure-physical properties of layers are not well understood for a great number of systems: metal/metal, metal/ceramics, metal/semiconductor, oxide/semiconductor, or oxide/metal. Elastic parameters (density, wave velocities, mechanical constants, etc.) of layers and coatings, which are of great importance in several modern applications, are difficult to investigate by traditional destructive methods. In this work, we report an extensive study of mass density variations with increasing thickness of many films (Al, AlN, Cr, Cu, SiC, SiO₂, Si₃N₄ and ZnO) deposited on several substrates (quartz, stainless steel, Si, Al₂O₃, copper and MgO). From the analysis and the quantification of results, it was found that the mass-density showed dispersive behaviours: increasing layer thickness leads to initial increase (or decrease) of the density (according to layer/substrate combination) followed by a saturation region. Moreover, we determined analytical density-thickness relations that could be used to determine the mass density of the layer by just knowing its thickness and the bulk density. Thus, they would be of great importance in the determination of elastic parameters of films systems.

Keywords: Thin films, Mass density, Ultrasonics, Elastic modulus.

ملخص

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 نانومترية للكشف عن جميع خصائصها الكهربائية، الضوئية والميكانيكية. تبقى الآليات المجهرية، التي تتركز 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 سمك الطبقات (h) على تغيرات الكثافة الحجمية (ρ) وذلك باستعمال المراقبة الغير هدامة عن طريق الأمواج فوق الصوتية لمجموعة كبيرة من الطبقات الرقيقة ($Al, AlN, Cr, Cu, SiC, SiO_2, Si_3N_4, ZnO$) المرسبة على مساند مختلفة (كوارتز، فلاذ غير قابل للأكسدة، نحاس، Si, Al_2O_3, MgO). حيث أن الدراسة الكمية والنوعية للنتائج المحصلة عليها سمحت لنا بالكشف عن وجود نوعين من تبدد للكثافة الحجمية : الموجب والسالب. كما تمكننا من استخلاص علاقة عامة وشاملة تربط بين الثنائية (كثافة حجمية-سمك) والتي من خلالها نستطيع تعيين أي كثافة حجمية (ρ) للطبقات الرقيقة، كما تتيح لنا إمكانية حساب ثوابت مرونتها كمعامل يونغ، ثابت القص ومعامل الإنضغاطية .

الكلمات المفتاحية : الطبقات الرقيقة، الكثافة الحجمية، الأمواج فوق الصوتية، معاملات المرونة.

LISTE DES FIGURES

<i>Chapitre I</i>		
Figure I.1	<i>Description schématique du procédé électrolytique.</i>	06
Figure I.2	<i>Description schématique du processus sol-gel.</i>	08
Figure I.3	<i>Les étapes de la technique "dip coating".</i>	09
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

<i>Chapitre II</i>		
Figure II.1	<i>Les dimensions simples d'un échantillon de surface (S) et d'épaisseur (h) : (a) cas d'une surface cubique et (b) pour une surface cylindrique.</i>	20
Figure II.2	<i>Principe de la méthode de la pesée hydrostatique.</i>	21
Figure II.3	<i>Dispositif d'imbibition.</i>	22
Figure II.4	<i>(a) Réponse $V(z)$ d'un échantillon et (b) Analyse spectral par FFT.</i>	24
Figure II.5	<i>Spectres des FFT de la couche SiC déposée sur le saphir (Al_2O_3) à différentes valeurs de l'épaisseur de la couche (h) : (a) $h = 0$ (substrat nu), (b) $h = 0.2\lambda_T$ et (c) $h = 0.6\lambda_T$.</i>	26
Figure II.6	<i>Influence du rapport des épaisseurs des films minces sur les vitesses de phases V_P telles que : V_L (●), V_T (■) et V_R (▲) des deux structures : (a) AlN/cuivre et (b) Al/quartz.</i>	27

Chapitre III		
Figure III.1	<i>Dispersion de la densité en fonction de la normale h/λ_T : (a) dispersion négative pour différentes structures Al/Cu, Al_2O_3/Cu, ZnO/Cu, Cr/Cu et AlN/Cu, et (b) dispersion positive pour plusieurs couches minces : Al, Al_2O_3, ZnO, Cr et Cu déposées sur le même substrat en quartz.</i>	34
Figure III.2	<i>Dispersion de la densité des films (Cr, ZnO, Cu, Si, Si_3N_4 et SiO_2) déposées sur Al_2O_3 en fonction de la normale h/λ_T : (a) dispersion négative et (b) dispersion positive.</i>	37
Figure III.3	<i>Variation de la densité en fonction de l'épaisseur normalisée :(a) pour différentes structures : Cu/Si (▼), Cr/Si (▼), ZnO/Si (■), Al_2O_3/Si (●) et Al/Si (▲) et (b) Agrandissement de la région variable de Al_2O_3/Si. La ligne (—) représente l'ajustement du programme numérique.</i>	39
Figure III.4	<i>Variation de la densité en fonction de l'épaisseur normalisée : (a) Pour différentes structures déposées sur MgO : Cu (◆), Cr (■), TiN (●), SiC (▲) et VN (●) et (b) Agrandissement de la région variable des deux structures TiN/MgO(●) et VN/MgO(●). La ligne (—) représente l'ajustement du programme numérique.</i>	40
Figure III.5	<i>Variation de la densité en fonction de l'épaisseur normalisée :(a) Pour différentes structures : SiC/ss (■), SiO_2/ss (▲) et PP/ss (●) et (b) Agrandissement de la région variable de PP/ss. La ligne (—) représente l'ajustement du programme numérique.</i>	41
Figure III.6	<i>Variation du facteur β en fonction du rapport de densité $\rho_{Lay}/\rho_{Sub.}$ pour différents types de substrats : Si (■), Al_2O_3 (●), quartz (▲), acier inoxydable (ss) (▼) MgO (◆) et Cu (■).</i>	43
Figure III.7	<i>Variation de la pente β' (●) en fonction de la densité du substrat $\rho_{Sub.}$. La ligne (—) représente le calcul numérique optimisé.</i>	44

LISTE DES TABLEAUX

<i>Chapitre III</i>		
<i>Tableau III. 1</i>	<i>Les propriétés acoustiques des structures couches minces/substrats.</i>	32
<i>Tableau III.2</i>	<i>Différentes valeurs des paramètres ρ_0, β et α pour plusieurs couches minces (Al, SiO₂, AlN, Cr, ZnO, Al₂O₃) déposées sur le quartz ou le cuivre.</i>	36
<i>Tableau III.3</i>	<i>Différentes valeurs des facteurs pré-exponentiels β, α et le rapport des densité $\rho_{lay.}/\rho_{sub.}$, pour diverses structures couches/substrats.</i>	42
<i>Tableau III.4</i>	<i>Les valeurs expérimentales de la densité et l'épaisseur des structures Al₂O₃/Si, TiN/MgO, VN/MgO et PP/Steel</i>	43
<i>Tableau III.5</i>	<i>Valeurs du coefficient α pour les différents substrats utilisés.</i>	45

LISTE DES SYMBOLES

α	Facteur pré-exponentiel
β	Coefficient pré-exponentiel
β'	Pente
ϕ	Travail de sortie
η_H	Rapport entre la masse d'électron et celle du proton
λ	Longueur d'onde
λ_T	Longueur d'onde transversale
μ	Micron (10^{-6})
θ_C	Angle critique
θ_R	Angle critique de Rayleigh
ρ	Densité d'un matériau
$\rho_{\text{Liq.}}$	Densité du liquide
$\rho_{\text{Lay.}}$	Densité de la couche
$\rho_{\text{Sub.}}$	Densité du substrat
$\rho_{\text{Lay.}} / \rho_{\text{Sub.}}$	Rapport des densités
σ	Contrainte
ψ	Fonction d'onde
Å	Angstrom (10^{-10})
a_0	Distance interatomique
Δa	Allongement absolu

Étude du comportement dispersif de la densité volumique de masse via SAM

b	Largeur
d	Distance
FFT	Transformée de Fourier rapide
f	Fréquence
h	Épaisseur
h/λ_T	Épaisseur normalisée
I_p	Densité de courant primaire
I_t	Courant tunnel
k_B	Constante de Boltzmann
L	Longueur
m	Masse
N	Nombre
n	Indice de réfraction
n_0	Degré d'oxydation
q	Charge
$R(\theta)$	Coefficient de réflexion
S	Surface
T	Température
T_v	Température de vaporisation
t	Temps
$V(z)$	Signature acoustique
V_p	Vitesse de phase
V_{PC}	Vitesse de phase de la couche
V_{PS}	Vitesse de phase du substrat
V_L	Vitesse longitudinale
V_{LC}	Vitesse longitudinale de la couche

Étude du comportement dispersif de la densité volumique de masse via SAM

V_{LS}	Vitesse longitudinale du substrat
V_{Liq}	Vitesse du liquide de couplage
V_R	Vitesse de Rayleigh
V_{RC}	Vitesse de Rayleigh de la couche
V_{RS}	Vitesse de Rayleigh du substrat
V_T	Vitesse transversale
V_{TC}	Vitesse transversale de la couche
V_{TS}	Vitesse transversale du substrat
ΔV	Variation de volume
SAM	Microscope acoustique à balayage
SAW	Onde acoustique de surface
Z	Impédance acoustique
z	Distance de défocalisation
Δz	Périodicité

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES SYMBOLES

INTRODUCTION GÉNÉRALE01

CHAPITRE I : CARACTÉRISATION ET TECHNIQUES D'ÉLABORATIONS DES COUCHES MINCES NANOSTRUCTURÉES03

I.1 INTRODUCTION..... 04

I.1 TECHNIQUES DE DÉPÔT LES PLUS EMPLOYÉES04

I.1.1 Classification des revêtements05

a) Revêtements électrolytique.....05

b) Revêtements CVD06

c) Revêtements "PVD"06

d) Revêtement "PECVD"07

I.1.2 Dépôt par voie chimique (procédure sol-gel)07

a) Dip coating (le trempage)08

b) Spin coating (L'enduction centrifuge)09

I.3 NANOSTRUCTURATION DES NANOCOUCHEs10

I.2.1 Technique "top down"11

I.2.2 Technique "bottom up"11

I.2.3 Techniques "auto assemblages"11

I.4 DIFFÉRENTS TYPES DES SUBSTRAT12

I.4.1 Substrats céramiques12

I.4.2	Substrats métalliques.....	13
I.4.3	Substrats polymères organiques.....	14
I.4.4	Substrats semiconducteurs.....	15
I.5	CONCLUSION	16
CHAPITRE II : DENSITÉS VOLUMIQUES DE MASSES DES COUCHES MINCES.....		
	MINCES.....	17
II. 1	INTRODUCTION.....	18
II.2	PHÉNOMÈNES PHYSIQUES LIÉS AU DIMENSIONS NANOMÉTRIQUES	18
II.3	DÉFINITION DE LA DENSITÉ	19
II.4	MÉTHODES PRATIQUES POUR LA MESURE DE LA DENSIT.....	20
III.4.1	Méthode géométrique	20
III.4.2	Méthode par pesée hydrostatique	20
III.4.3	Technique d'imbibition	22
II.5	DISSECTION DU PHÉNOMÈNE DE DISPERSION PAR LE CONTROL NON DESTRUCTIF.....	23
III.4.1	Principe physique associé à la méthode microscopique	24
III.4.2	Dispersion des vitesses de propagation	25
II.6	CONCLUSION.....	28
CHAPITRE III : DÉTERMINATION DES DENSITÉS DES COUCHES MINCES EN FONCTION DES ÉPAISSEURS PAR CONTROL NON DESTRUCTIF...29		
III.1	INTRODUCTION.....	30
III.2	METHODOLOGIES.....	30
III.3	DESCRIPTION DES ÉCHANTILLONS.....	31
III.4	COMPORTEMENT DISPERSIF DE LA DENSITÉ.....	32
III.5	DISPERSION DE LA DENSITE DES STRUCTURES COUCHES/SAPHIR.....	36
III.6	RÉSULTATS POUR DIFFÉRENTS SUBSTRATS	38
III.7	QUANTIFICATION DES RÉSULTATS	43
III.8	CONCLUSION	45
	CONCLUSION GÉNÉRALE	46

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....48

INTRODUCTION GÉNÉRALE

De nos jours, il apparait 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 [1-3]. 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 [4-7]. 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 puisqu'elle représente la caractéristique essentielle d'une couche, il importera donc de connaître cette interdépendance avec la plus grande précision possible [8-10].

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 [11-14]. L'étude théorique de ces propriétés nécessite une bonne maitrise 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 utilisées. Pour cela, nous nous sommes contraints de passer de la nano à la micro échelle pour pouvoir étudier les propriétés des couches minces.

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 présenterons une étude complète sur l'influence des épaisseurs des films minces sur la variation de la densité volumique de masse. Nous exposerons les principales étapes de calcul ayant conduit au développement des relations analytique, qui nous ont permis de quantifier la variation épaisseur-densité dont de nombreuses propriétés physiques dépendent.

Chapitre I

**CARACTÉRISATION ET TECHNIQUES
D'ÉLABORATIONS DES COUCHES
MINCES NANOSTRUCTURÉES**

I.1 INTRODUCTION

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.2 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 leurs 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.2.1 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 :

a) 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.

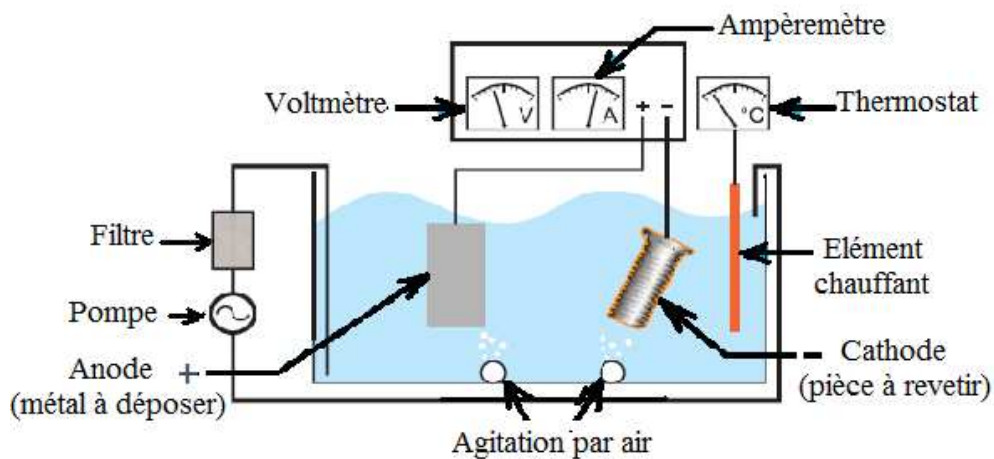


Figure I.1 Description schématique du procédé électrolytique.

b) 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].

c) 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.

d) 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.2.2 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).

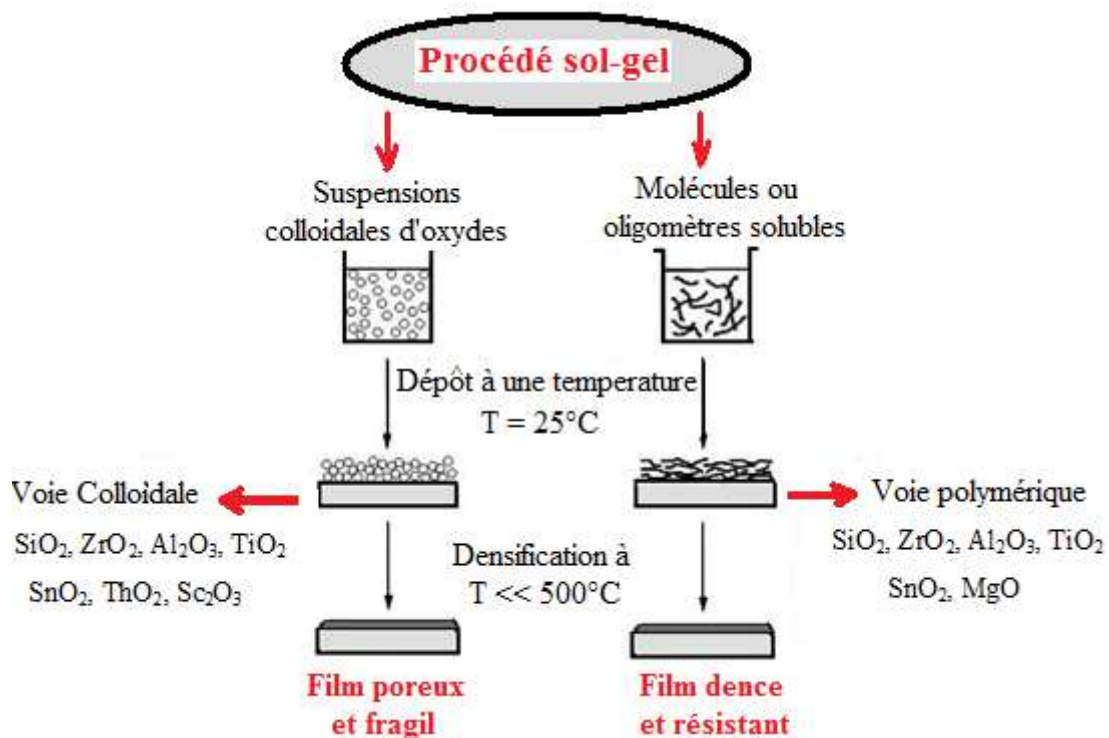


Figure I.2 Description schématique du processus sol-gel.

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].

a) 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.

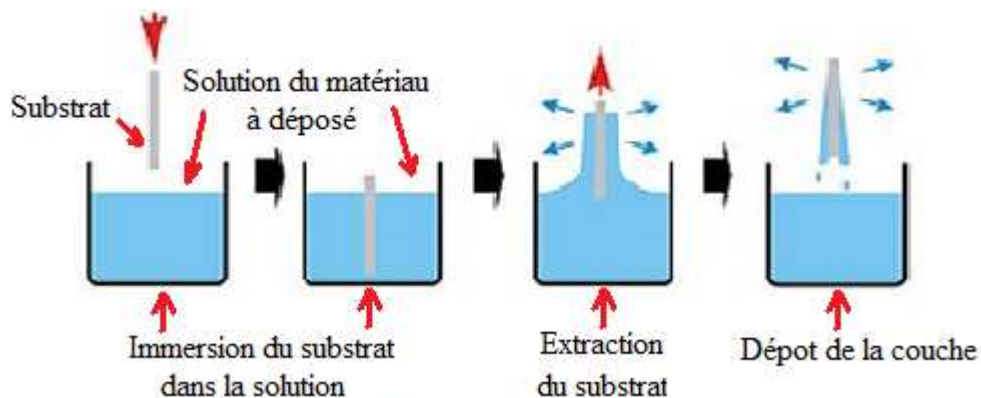


Figure I.3 Les étapes de la technique "dip coating".

b) 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.

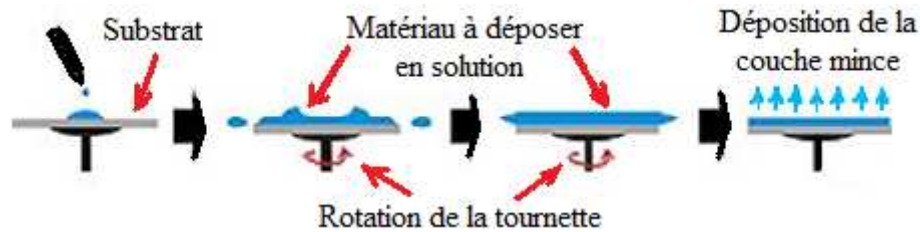


Figure I.4 Les étapes du procédé "dip coating".

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.3 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.3.1 Technique "top down"

Cette procédure issue de la microélectronique, appelée pareillement technique de lithographie ou de nano lithographie, 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 a été contraint à utiliser des appareillages spécifiques constitués par des instruments spéciaux tels que l'utilisation des lentilles et des miroirs de haute qualité.

I.3.2 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 a 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.3.3 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 structuraux (joints de grains, dislocations,...)[29].

I.4 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 les 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.4.1 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 utilisées 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.4.2 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.4.3 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 le radical méthyle ($-CH_3$). 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.4.4 Substrats semi-conducteurs

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].

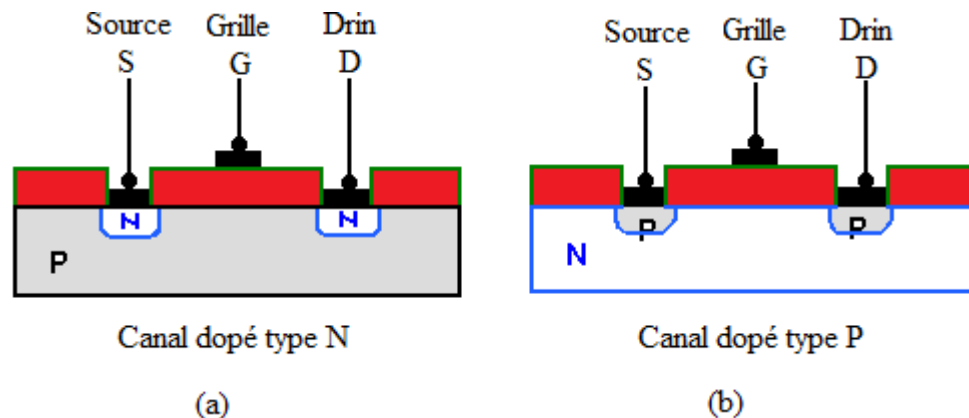


Figure I.5 Réalisations d'un transistor (MOS) : (a) type NPN et (b) type PNP.

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.5 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.

CHAPITRE II

DENSITÉS VOLUMIQUES DE MASSES DES COUCHES MINCES

II.1 INTRODUCTION

Les mécanismes microscopiques, à la base de la relation structure-propriétés physiques des films minces nanostructurés, connues par ses faibles épaisseurs de l'ordre de nanomètre (nm), sont encore très mal identifiés pour un grand nombre de systèmes métal/métal, métal/céramique, métal/semiconducteur, oxyde/ semiconducteur ou oxyde/métal [1, 2]. L'approche de ce délicat problème commence par le contrôle de la croissance des films minces, qui nécessite une très bonne connaissance de l'influence des paramètres expérimentaux qui sont souvent nombreux et interdépendants. Les couches minces peuvent avoir des propriétés très différentes de celles des matériaux massifs, la compréhension des propriétés de ces systèmes 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.

II.2 PHÉNOMÈNES PHYSIQUES LIÉS AUX DIMENSIONS NANOMÉTRIQUES

Les phénomènes de base, liés aux dimensions nanométriques, reposent sur la mécanique quantique qui a prédit le caractère ondulatoire des électrons et des interférences entre les faisceaux d'électrons dans le vide [3, 4]. Quoique, les processus physiques qui expliquent ces phénomènes ne sont pas encore complètement compris. On pense généralement que la réduction de la taille des particules entraîne des modifications dans les liens atomiques, basés sur la répartition des électrons qui seraient à l'origine de ses phénomènes [5]. 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 utilisées. 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), qui constituent un pont incontournable entre les nanotechnologies et les applications macroscopiques, 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. Vue 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 couches/substrats. Afin de pouvoir déterminer leurs densités et d'extraire des relations analytiques dévoilant l'interdépendance de la dualité densité/épaisseur.

II.3 DÉFINITION DE LA DENSITÉ

La densité d'un matériau, appelée également la masse volumique, est une grandeur physique caractéristique d'un corps solide, elle est définie comme le rapport entre la masse totale de la matière considérée et le volume qu'elle occupe. Quoiqu'une des caractéristiques les plus évidentes de la matière est que les différents matériaux n'ont pas la même densité ; un kilogramme de plomb possède un volume beaucoup plus petit que celui d'un kilogramme de plumes. Pour cela, pour étudier les propriétés globales des matériaux, il est souvent plus commande d'employer des quantités qui sont indépendantes du volume [6]. Ainsi nous définissons la masse volumique (ρ), d'un matériau comme la masse (m) par unité de volume(V), exprimée par :

$$\rho = \frac{\text{masse}}{\text{volume}} = \frac{m}{V} \quad (\text{II.1})$$

Notons que, la densité est l'une des propriétés intensives d'un matériau, c'est-à-dire des propriétés liées à la nature de la matière. Par exemple, la densité de l'or vaudra toujours 19281 kg/m³ soit qu'il procède une masse égale à 5 g ou 5 kg.

Par contre, les deux grandeurs masse et volume sont des propriétés extensives, ils sont directement proportionnels à la quantité de la matière. Si cette quantité est doublé, il s'ensuit que sa masse et son volume seront aussi doublé, par contre la valeur de la densité restera interchangeable [7]. En fait, lorsque la valeur de la densité est élevée ou faible, on peut dire qu'un matériau est lourd ou léger.

II.4 MÉTHODES PRATIQUES UTILISÉES POUR LA MESURE DE LA DENSITÉ

Il existe une variété des techniques de mesure de la masse volumique, le choix des méthodes dépend généralement de leurs caractéristiques liées relativement au type d'échantillon considéré, de la précision exigée et de la commodité de la technique pratique employée.

II.4.1 Méthode géométrique

Cette procédure de mesure représente la méthode la plus simple et la plus rapide pour déterminer la densité d'un matériau solide, caractérisé par des dimensions simples tels que : l'épaisseur h et la surface S (figure II.1). Sa précision dépend de l'exactitude de la balance utilisée et de l'appareil de mesure des dimensions comme le pied à coulisse, le balmer, etc. L'expression de la densité est donnée par :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{hS} \quad (\text{II.2})$$

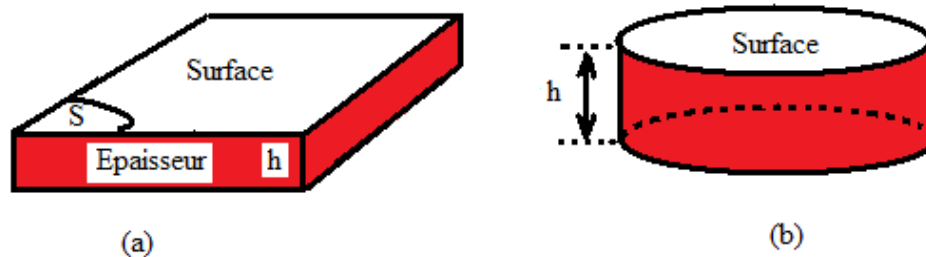


Figure II.1 Les dimension simples d'un échantillon de surface (S) et d'épaisseur (h) : (a) cas d'une surface cubique et (b) pour une surface cylindrique.

II.4.2 Méthode par pesée hydrostatique

Cette technique de mesure est constituée d'une cuve d'immersion d'où se trouve un support d'échantillon suspendu par un fil (figure II.2). Elle est basée sur l'utilisation des balances pour les pesées dans l'air (caractérisé par une densité ρ_{air}) et dans l'eau (de densité $\rho_{Liq.}$) [8]. Ainsi la masse volumique est donnée par :

$$\rho = u(m) (\rho_{eau} - \rho_{air}) + \rho_{air} \quad (II.3)$$

Le facteur $u(m)$ est le rapport de masse, exprimé par :

$$u(m) = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \quad (II.4)$$

Avec : m_1 est la masse de l'échantillon pesée dans l'air (figure II.2a), m_2 représente la masse du système : cuve, support de l'échantillon et le fil de suspension (figure II.2b), et m_3 désigne la masse de tout le système (figure II.2c).

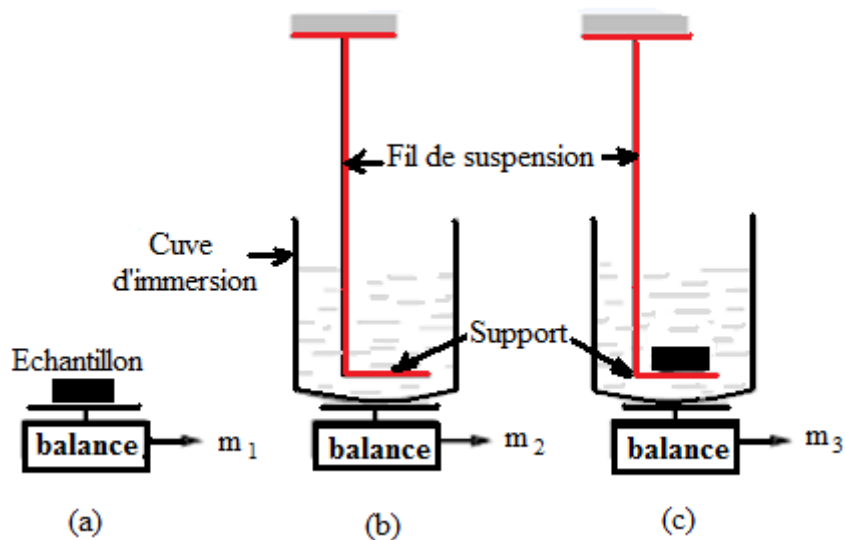


Figure II.2 Principe de la méthode de la pesée hydrostatique.

Cette méthode donne des meilleurs résultats à comparer avec la méthode géométrique, mais elle est aussi relativement peu précise. Puisque, la tension de surface, créée entre le fil de suspension et la surface du liquide, génère certaines bulles d'air aux alentours de l'échantillon. Ainsi pour des mesures plus efficaces, il faut désaérer complètement l'échantillon. Cependant certain type d'échantillon, l'eau peut s'avérer ne pas être le meilleur milieu liquide, d'autres liquides tels que l'alcool peuvent être utilisés. Leurs masses volumiques doivent être déterminées au moment de la mesure, soit expérimentalement soit à partir des tableaux de référence.

II.4.3 Technique d'imbibition

Cette technique est un peu longue, elle consiste à introduire un échantillon, de masse m et de volume V , dans un récipient à sec qui doit être remplis d'eau distillée par un entonnoir jusqu'au niveau 1 (figure II.3). Lorsque le niveau de l'eau est au-dessus du niveau 2, on prélève l'échantillon imbibé d'eau et on effectue deux pesées pour mesurer la masse : une à l'air (m_1) et l'autre dans l'eau (m_2) [9].

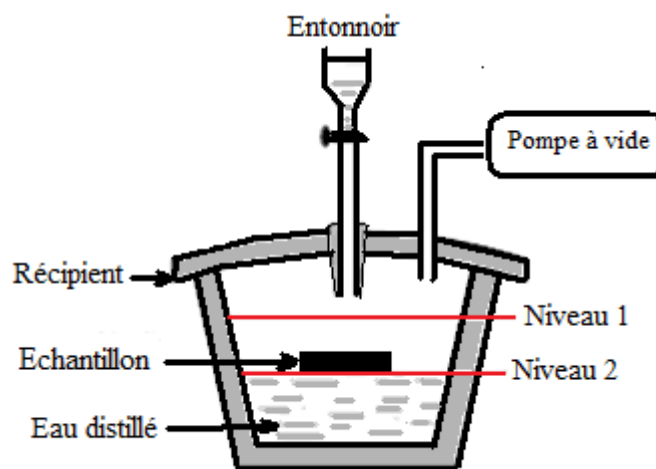


Figure II.3 Dispositif d'imbibition.

L'expérience s'effectue sous vide par l'utilisation d'une pompe à vide, afin d'empêcher la génération des bulles d'air au tour de l'échantillon. La relation de la densité ρ de l'échantillon est ensuite calculée à partir de la relation :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m \rho_{Liq.}}{m_1 - m_2} \quad (II.5)$$

Il est à noter que, des erreurs de mesure peuvent résulter de l'évaporation de l'eau, lorsque l'écart de temps entre le moment où on sort l'échantillon et le moment d'effectuer la pesée est grand. Cependant, il existe également d'autres méthodes pour mesurer la densité volumique de masse telles que méthode par immersion, celle du tube à gradient de densité, procédé Archimède et gamma densimètre, qui reposent essentiellement sur la connaissance

des lois de la chimie et de la physique [10-12]. Mais dans certain cas, elles manquent souvent de précision et deviennent impossible à appliquer en raison des formes complexes des échantillons, ou à cause des grandeurs infiniment petites des films minces (de l'ordre de nanomètres) [13]. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à étudier la variation de la densité des films minces en fonction des épaisseurs ; afin de pouvoir prédire et quantifier le changement des densités due à l'augmentation des valeurs des épaisseurs d'une couche mince. Cela est effectué par la mise en œuvre des relations analytiques traduisant l'interdépendance épaisseur-densité.

II.5 DISSECTION DU PHÉNOMÈNE DE DISPERSION PAR LE CONTROL NON DESTRUCTIF

Les contrôles non destructifs permettent de caractériser et d'observer l'état des solides au voisinage de leur surface ou en profondeur, sans avoir à les ne dégrader ni à les abimer. Ils ont pour but de détecter les défauts d'homogénéité dans les matériaux et leur besoin s'est développé dans les secteurs industriels où la fiabilité est capitale [27]. Parmi les nombreuses méthodes existantes, le contrôle par ultrasons est l'une les plus utilisées du fait de sa grande sensibilité à exploiter les propriétés des couches minces par l'utilisation des modes de surfaces [14-17]. Ceux-ci présentent l'avantage de se propager à la surface de différents types de matériaux, tels qu'ils soient des films minces, des multicouches, des plaques ou sous forme de substrats, dont leur propagation est perturbée par des obstacles (fissures, trous, ...) ou des modifications des propriétés du matériau (hétérogénéités, interfaces) [18].

Puisque, la caractéristique fondamentale des ondes ultrasonores est que leurs vitesses de propagation sont en rapport avec leur longueur d'onde et donc avec la fréquence employée. Cette fréquence détermine la résolution de la méthode ultrasonore, elle peut passer de quelques micromètres à quelques nanomètres pour une gamme de fréquence allant de 100 MHz à quelque GHz. Rappelons que, la longueur d'onde λ est reliée à la vitesse de phase V_P et à la fréquence f par la relation :

$$\lambda = f / V_P \quad (\text{II.6})$$

II.5.1 Principe physique associé à la méthode microscopique

Principe physique essentiel de la technique de la microscopie acoustique est de déterminer les vitesses de propagation des ondes acoustiques au voisinage de la surface d'un échantillon (principalement la vitesse de l'onde de Rayleigh). Cela est effectué à partir d'une mesure appelée $V(z)$ ou signature acoustique des matériaux, en utilisant une lentille caractérisée par une ouverture angulaire θ_R proche de 50° [30]. Le $V(z)$ correspond à la tension électrique V recueillie aux bornes du transducteur en fonction de la distance de focalisation z entre la lentille et l'échantillon. Il est sous forme d'une série d'oscillations périodiques dues aux phénomènes d'interférences entre l'onde axiale et les différents faisceaux réfléchis (figure II.4a). Un algorithme de FFT (Fast Fourier Transform) est introduit pour l'analyse spectrale des courbes de $V(z)$ [19, 20], qui nous offre la possibilité d'une caractérisation quantitative des matériaux étudiés. Cette analyse quantitative est réalisée à partir d'un relevé spectral des courbes $V(z)$ (figure II.4b) ; englobant plusieurs pics qui nous permet d'obtenir la période Δz des oscillations du signal de sortie et par conséquent la déduction de la vitesse de phase V_P du mode considérée (figure II.4b).

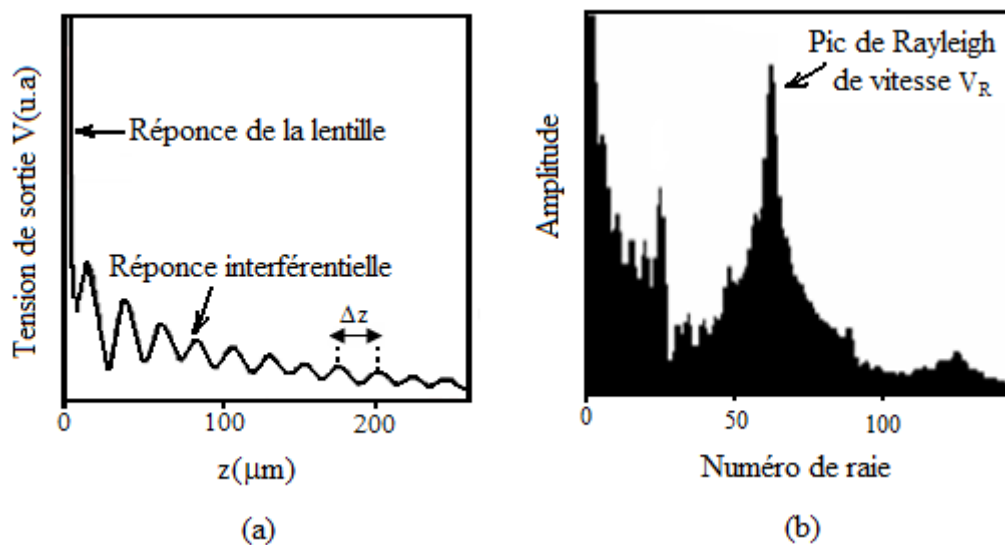


Figure II.4 (a) Réponse $V(z)$ d'un échantillon et (b). Analyse spectrale par FFT.

La relation entre la périodicité présentée sur la réponse $V(z)$ et l'angle de Rayleigh d'une structure couche/substrat est donnée par [21] :

$$\Delta z = \frac{V_{Liq}}{2f(1-\cos \theta_R)} \quad (II.7)$$

La vitesse de l'onde de Rayleigh est alors déterminée par :

$$V_R = \frac{V_{Liq}}{\sqrt{1-\left(1-\frac{V_{Liq}}{2f\Delta z}\right)^2}} \quad (II.8)$$

V_{Liq} représente la vitesse acoustique du liquide de couplage et f la fréquence de travail.

II.5.2 Dispersion des vitesses de propagation

Il est maintenant bien établi que, des phénomènes d'interférences se produisent lors de la réflexion d'un faisceau acoustique à une interface plane séparant un milieu liquide et un milieu solide élastique semi-infini [22, 23]. Ces phénomènes sont traduits par la présence des pseudos oscillations dans la signature acoustique, révélant ainsi l'existence de différents types d'ondes (telles que l'onde longitudinale, transversale et l'onde de surface de type Rayleigh), qui rayonnent continûment dans le milieu liquide (généralement de l'eau) au cours de leurs propagations. Dans le cas où l'échantillon est constitué d'un substrat chargé par une fine couche de faible épaisseur h (comparée à la longueur d'onde associée à la fréquence f utilisée), des phénomènes analogues se produisent à chaque fois que l'épaisseur varie, entraînant des changements dans les vitesses de propagation. Comme a été déjà démontré précédemment, les changements des vitesses V_R sont déterminés à partir du traitement spectral des courbes de la signature acoustique par la transformée de Fourier rapide (FFT) ; nous avons pu observer que, pour chaque valeur de l'épaisseur de la couche, lui correspond un spectre de raies bien approprié. Les pics principaux représentatifs de la vitesse V_R se décalent les uns par rapport aux autres par une distance x qui varie proportionnellement au fur à mesure que l'épaisseur de la couche augmente (figure II.5). Par l'intermédiaire d'un programme de simulation théorique, opérant à une fréquence égale à 142 MHz, effectuée parallèlement sur deux structures AlN/cuivre et Al/quartz, nous avons pu déterminer la dispersion des vitesses des ondes ultrasonores. Ainsi, trois modes de

propagation ont été mis en évidence (figure II.6) : un mode lent correspondant à l'onde de Rayleigh de vitesse V_R (\blacktriangle), un mode rapide représentant l'onde longitudinale de vitesse V_L (\bullet), et un autre mode proche de celui de Rayleigh appelé mode transversal de vitesse V_T (\blacksquare). Ces vitesses acoustiques (V_R , V_L , V_T) dépendent de l'épaisseur et de la nature des couches utilisées. Cependant, des études ont révélées que suivant la nature de la couche [24, 25], l'évolution des vitesses de phase (V_P) en fonction des épaisseurs des couches (h), change d'aspect et de forme entraînant ainsi dans certains cas, des modifications très importantes sur les courbes de dispersion représentatifs de la variation de la fonction $V_P=f(h/\lambda_T)$.

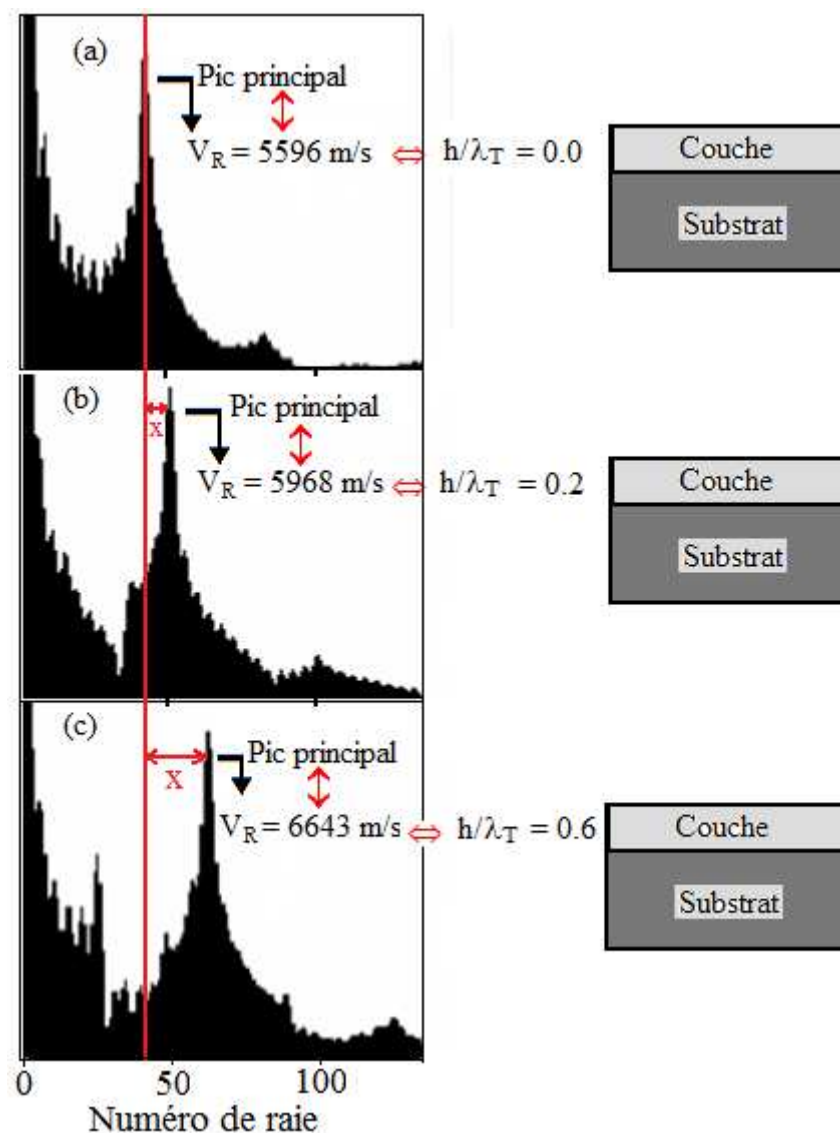


Figure II.5 Spectres des FFT de la couche SiC déposée sur le saphir (Al_2O_3) à différentes valeurs de l'épaisseur de la couche (h) :

(a) $h = 0$ (substrat nu), (b) $h = 0.2\lambda_T$ et (c) $h = 0.6\lambda_T$.

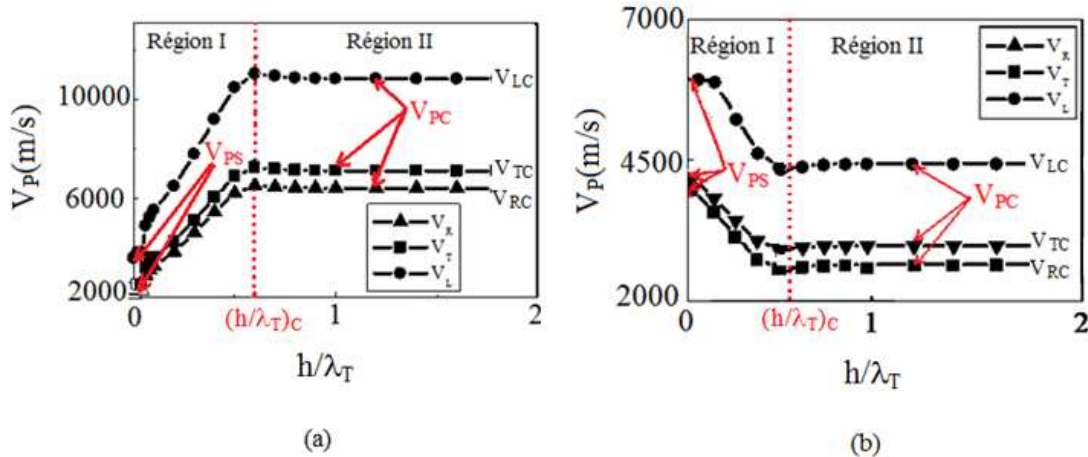


Figure II.6 Influence du rapport des épaisseurs des films minces sur les vitesses de phases V_P telles que : V_L (●), V_T (■) et V_R (▲) des deux structures : (a) AlN/cuivre et (b) Al/quartz.

Dans notre étude, nous proposons de faire une analyse des courbes de dispersion obtenues dans le cas de deux types de dispersions distinctives : (i) une dispersion positive où la vitesse V_P est plus élevée que celle de la couche V_{PC} (figure II.6a) ; et (ii) une autre négative avec des vitesses V_P plus faibles que celle du substrat V_{PS} (figure II.6b). On aperçoit clairement l'apparition de deux régions consécutives :

✚ **Région I** : appelée région de transition, qui s'étend sur un intervalle de $0 \leq h/\lambda_T \leq (h/\lambda_T)_c$, avec $(h/\lambda_T)_c$ représente l'épaisseur normalisée critique à partir de laquelle la vitesse de phase de la couche V_{PC} peut être complètement dissociée de celle du substrat V_{PS} et sa valeur varie selon la structure film/substrat étudiée. Dans cette région, les vitesses de phase V_P subissent une forte décroissance (ou croissance) en fonction de h/λ_T . Elle varie à partir de la valeur du substrat V_{PS} , pour h égale à zéro (substrat nu), puis elle augmente (dispersion positive) ou elle décroît (dispersion négative) pour atteindre une valeur constante égale à celle de la couche V_{PC} .

✚ **Région II** : appelée également région de saturation, qui s'étend sur un intervalle de $h/\lambda_T > (h/\lambda_T)_c$, correspondant aux grandes valeurs de l'épaisseur, et dans laquelle les vitesses de phase V_P tendent vers des valeurs constantes égales à son homologue de la couche V_{PC} : la vitesse de Rayleigh V_R égale à celle de la couche V_{RC} , la vitesse

transversale est semblable à la vitesse de la couche V_{TC} et les valeurs des vitesses longitudinales sont similaires à celle de la couche V_{LC} .

II.6 CONCLUSION

L'utilisation des couches micro ou nano structurée dans la technologie moderne nécessite de plus en plus la maîtrise des méthodes de préparation, ainsi que la détection de défaut localisées au voisinage de la surface. Incluant ainsi la parfaite maîtrise de ses paramètres microstructuraux dont de nombreuses propriétés mécaniques, thermiques et électriques dépendent [3]. Parmi ses importants paramètres, c'est la connaissance des valeurs optimaux de la densité volumique (ρ). Puisque cette grandeur physique constitue l'une des principaux paramètres de la matière liées aux différentes constantes physiques de base.

CHAPITRE III

**DÉTERMINATION DES DENSITÉS DES
COUCHES MINCES PAR CONTROL NON
DESTRUCTIF**

III.1 INTRODUCTION

Des études récentes ont été menées sur des échantillons constitués de couches minces déposées sur des substrats [1-2] et pour lesquels des analyses qualitatives et quantitatives de la variation des vitesses de propagation ont été largement développées et traitées. Il a été démontré que ces évolutions sont attribuées à l'effet combiné des vitesses et des densités appelée respectivement effet de rigidité et effet de charge. Sur ceux, la connaissance de la densité volumique ρ est essentiel pour la caractérisation acoustique des structures couches minces, la détermination de ce paramètre indispensable devient de plus en plus difficile dans le cas des films mince ayant des épaisseurs infiniment petites [3].

III.2 MÉTHODOLOGIE

Nous avons pu distinguer grâce à l'analyse des courbes de dispersion, représentatifs de l'évolution des fonction $V_P=f(h/\lambda_T)$, que les vitesses de propagation des ondes prennent des valeurs soit au voisinage de celle du substrat (pour les très faibles valeurs de l'épaisseur) ou bien au voisinage de celle de la couche (pour $h/\lambda_T > (h/\lambda_T)_C$). Dans ce cas, on peut directement calculer les vitesses suivantes : la vitesse longitudinale dans la couche V_{LC} (et dans le substrat V_{LS}), ainsi que la vitesse de Rayleigh de la couche V_{RC} (et dans le substrat V_{RS}), et par la suite la détermination de la vitesse transversale de la couche V_{TC} (et celle du substrat V_{TS}). D'une manière générale, d'autres caractéristiques acoustiques de la structure couche/substrat changent suivant la valeur de la normale h/λ_T , chaque variation de l'épaisseur implique une variation des paramètres acoustiques des structures étudiées.

Ce comportement dispersive à été observé dans le cas de l'étude de la variation du coefficient de réflexion $R(\theta)$, la signature acoustique $V(z)$, ainsi que l'impédance acoustique Z (qui égale à ρV_P). Il a été démontré que dans le cas où $h/\lambda_T = 0$, toutes les propriétés acoustiques de la structure sont similaire à celle du substrat, tandis que, pour un intervalle $h/\lambda_T > (h/\lambda_T)_C$, toutes les informations obtenues durant l'analyse correspondent aux propriétés de la couche. Notons que, ses paramètres acoustiques sont fortement liés à la densité volumique (ρ) des structures, qui représente une grandeur physique très importante

utilisée pour définir plusieurs autres paramètres tels que : les constantes élastiques (Young E , cisaillement G ,...). La masse volumique est fréquemment utilisée pour suivre les variations de la structure physique des échantillons, ainsi que dans les calculs de quantité de matière nécessaire pour remplir un volume donné, et on l'utilise aussi pour déterminer l'homogénéité d'un échantillon.

Suivant l'état physique dans lequel se trouve la matière (couches minces, multicouches ou solide compact), sa masse volumique peut varier considérablement. Cependant, le mesurage des propriétés acoustiques (densité, constantes élastiques, impédances,...) d'un film mince, dont l'épaisseur est inférieure à plusieurs couches atomiques n'est pas facile à effectuer. Pour cette raison, nous nous exposons dans ce travail les effets des épaisseurs des couches minces sur l'évolution de la densité où plusieurs échantillons ont été analysés.

III.3 DESCRIPTION DES ÉCHANTILLONS

Les échantillons choisis sont des structures couches minces déposées sur substrats, ces revêtements possèdent des épaisseurs variant de quelques couches atomiques à une dizaine de micromètres (selon la fréquence de vibration utilisée), et peuvent modifier les propriétés du substrat sur lesquels ils sont déposés.

Pour cela, nous avons choisis cinq substrats de matières complètement distinctes : quartz, silicium, saphir, oxyde de magnésium, acier inoxydable (ss) et le cuivre, de densité volumique $\rho_{Sub.}$; sur lesquels une large variété de couches minces (AL, AlN, Cr, Cu, SiC, SiO₂, Si₃N₄, et ZnO), caractérisées par des densités $\rho_{Lay.}$, et des épaisseur h (variantes de 0 à $2\lambda_T$), ont été déposées. Sur ceux, on obtient cinq familles typiques caractérisées par les cinq substrats cités ci-dessus, leurs propriétés physiques sont fortement dépendantes des épaisseurs des films minces. Le tableau III.1 regroupe les paramètres acoustiques tels que la vitesse transversale V_T , celle de Rayleigh V_R et la densité ρ , des matériaux aux états massifs utilisés durant notre étude [4].

Tableau III.1 Les propriétés acoustiques des structures couches minces/substrats.

Matériaux	V_T (m/s)	V_R (m/s)	ρ (kg/m ³)
Al₂O₃	6036	5596	3980
Si	5085	4712	2300
Cu	2260	2118	8900
Quartz	3765	3410	2200
ss	3235	2996	7900
MgO	5700	5244	3598
Cr	4005	3661	7194
ZnO	2950	2765	5606
Al	3080	2999	2700
SiO₂	3700	3397	2600
Cu	2260	2118	8900
VN	4666	4199	6110
TiN	5504	4954	7310
AlN	7647	6412	3210
Si₃N₄	6204	5704	3185
SiC	7485	6841	3210
PP	1120	1004	904

III.4 COMPORTEMENT DISPERSIF DE LA DENSITÉ

Dans les milieux constitués d'une couche sur un substrat, l'onde de surface devient dispersive [5], et les vitesses de propagation de ces ondes dépendent en partie des caractéristiques de la couche. Ainsi leurs mesures permettent, par méthode inverse, de remonter aux caractéristiques de la couche pour la détermination de ces paramètres fondamentaux et particulièrement leurs densités volumiques de masse.

En fonction de cette caractéristique essentielle des vitesses de propagation, et en se basant sur le comportement dispersif spécifique adopté par les paramètres acoustiques des spécimens couches/substrats, nous avons pu évoluer et soustraire l'influence des épaisseurs des couches minces sur leurs densité. Le choix de cette variété des échantillons, repose sur l'effet connu de la reproductibilité des films, c'est-à-dire un film d'un même matériau et de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'il sera déposé sur divers types de substrat tel que : métal, verre, oxyde ou semiconducteur. Pour étudier les effets des épaisseurs des couches sur la densité de masse nous avons choisi en premier lieu, deux types de substrats : le quartz et le cuivre.

Le quartz désigne les matériaux lourds, caractérisé par une densité $\rho_{\text{Quartz}} = 8900 \text{ kg/m}^3$ et conjointement, on a choisi le cuivre de densité $\rho_{\text{Cu}} = 2200 \text{ kg/m}^3$ pour symboliser les matériaux légers. Subséquemment, nous avons considéré plusieurs couches minces (Cr, Al, SiO₂, ZnO, Cu, AlN, Si₃N₄, et Al₂O₃) de densités : $\rho_{\text{Cr}} = 7194 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{\text{Al}} = 2700 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{\text{SiO}_2} = 2600 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{\text{ZnO}} = 5606 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{\text{AlN}} = 3260 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 3185 \text{ kg/m}^3$ et $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3980 \text{ kg/m}^3$. La figure III.7 regroupe les courbes de dispersion, traçant la variation des densités en fonction de la normale h/λ_T , on remarque aussi bien que l'évolution de la densité ρ changent d'aspect et de comportement suivant les valeurs de la normale h/λ_T , qui prend des valeurs entre 0 et 2.

Ces courbes suivent des évolutions différentes selon les caractéristiques relative de la couche et du substrat, cette différence est principalement dus à l'effet de charge caractérisé par le rapport des densités, $\rho_{\text{Lay.}}/\rho_{\text{Sub.}}$. Sur ceux, nous avons distingué deux caractères opposés de la dispersion de la densité : une dispersion de type négative qui apparait lorsque $\rho_{\text{Lay.}} < \rho_{\text{Sub}}$ (figure III.1a) et réciproquement, une autre de type positive dans le cas où $\rho_{\text{Lay.}} > \rho_{\text{Sub}}$ (Figure III.1b).

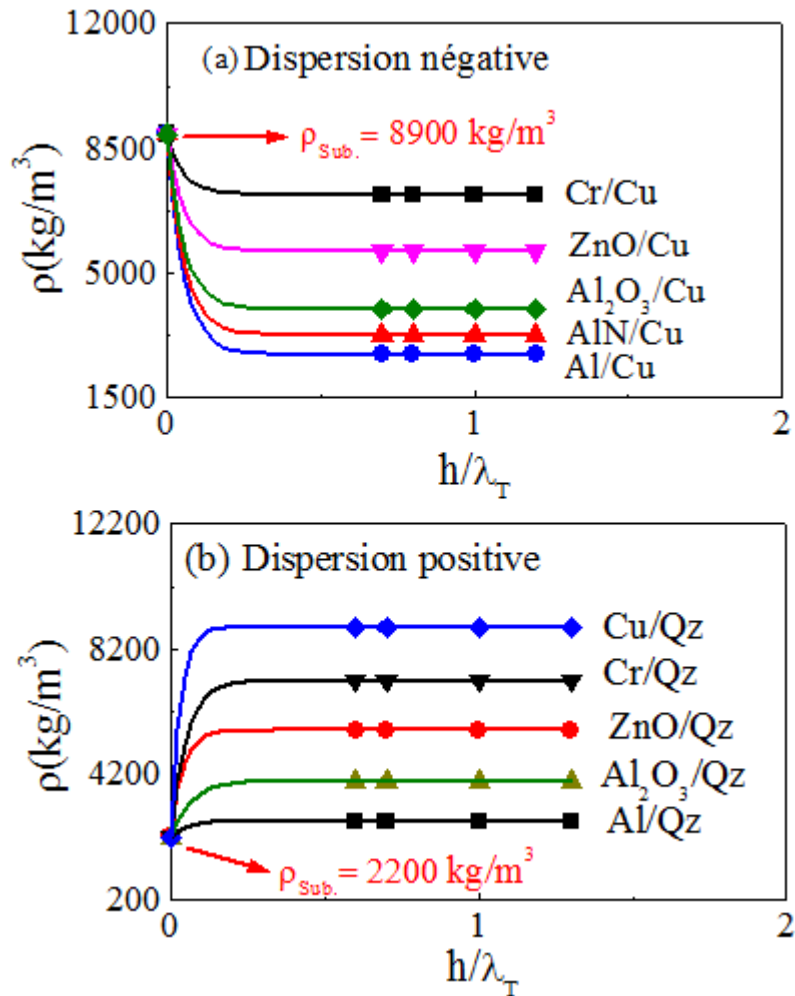


Figure III.1 Dispersion de la densité en fonction de la normale h/λ_T : (a) dispersion négative pour différentes structures Al/Cu, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$, ZnO/Cu, Cr/Cu et AlN/Cu, et (b) dispersion positive pour plusieurs couches minces : Al, Al_2O_3 , ZnO, Cr et Cu déposées sur le même substrat en quartz.

D'une manière générale, les courbes de dispersion de la fonction $\rho(h/\lambda_T)$ suivent les variations suivantes :

- (i) Quand $h/\lambda_T = 0$, la surface étudiée est celle du substrat nu. Sur ceux, toutes les valeurs initiales des densités correspondent à celle du substrat $\rho_{\text{sub.}}$.
- (ii) Lorsque $h/\lambda_T > 0.4$, la densité prend des valeurs constantes égales à son homologue de la couches ρ_{Layer} , ce qui implique l'apparition d'une zone de saturation.

(iii) Dans cet intervalle des épaisseurs, la couche prend les caractéristiques d'un matériau massif où on perd pratiquement la notion d'une couche mince.

La croissance (ou la décroissance) de la densité au fur à mesure que l'épaisseur augmente, varie selon la couche considérée. Cette variation est due au fait que, la majorité des propriétés intrinsèques représentent celle de la structure couche/substrat analysée, et varient par conséquent selon, l'effet combiné de la couche et du substrat. Cet effet pourrait jouer un rôle très important dans les modifications introduites dans les propriétés élastiques des films minces, comme les vitesses de propagation ainsi que les densités volumiques de masse [6-8].

Par l'utilisation d'un programme numérique analytique, nous avons pu quantifier le profil du comportement dispersif des courbes, représentative de la variation de la fonction $\rho = f(h/\lambda_T)$, observées dans la figure III.1. Grâce à cette analyse, nous avons pu déterminer une formule générale, identifiant quantitativement les deux comportements dispersifs opposés (négative ou positive) adoptés par la densité des couches minces. Cette formulation justifie la variation interdépendante entre la paire densité-épaisseur, qui est décrite par la relation suivante :

$$\rho = \rho_0 + \beta \exp[-(h/\lambda_T) - (h/\lambda_T)_0]/\alpha \quad (\text{III.1})$$

ρ_0 et $(h/\lambda_T)_0$ représentent respectivement la densité initial et l'épaisseur normalisée initial. Tandis que les facteurs pré-exponentiels β et α sont des constantes caractéristiques, dont leurs valeurs varient selon la structure couche/substrat examinée.

D'après le tableau III.2, les épaisseurs initiales des films minces sont égales à zéro, cela inclut que le rapport $(h/\lambda_T)_0 = 0$, pour toutes les structures étudiées. En plus, les valeurs de la densité initiale ρ_0 sont identiques à celle des couches $\rho_{\text{Lay.}}$, par conséquent la relation III.1 est écrite de la manière suivante :

$$\rho = \rho_{\text{Lay.}} + \beta \exp[-(h/\lambda_T)/\alpha] \quad (\text{III.2})$$

Tableau III.2 Différentes valeurs des paramètres ρ_0 , β et α pour plusieurs couches minces (Al, SiO₂, AlN, Cr, ZnO, Al₂O₃) déposées sur le quartz ou le cuivre.

Couche/substrat		$\rho_0 \pm \Delta\rho_0$	$\beta \pm \Delta\beta$	$\alpha \pm \Delta\alpha$
Dispersion positive	Cr/Cu	$7194 \pm (2.09)10^{-3}$	$-1706 \pm (6.12)10^{-3}$	$0.06 \pm (1.2)10^{-3}$
	ZnO/Cu	$5606 \pm (4.02)10^{-3}$	-3294 ± 0.01	$0.06 \pm (2.1)10^{-3}$
	AlN/Cu	$5606 \pm (4.02)10^{-3}$	-3294 ± 0.01	$0.06 \pm (2.1)10^{-3}$
Dispersion négative	Al ₂ O ₃ /Qz	$3980 \pm (3.06)10^{-4}$	5640 ± 0.02	$0.06 \pm (2.1)10^{-3}$
	Al/Qz	$2700 \pm (8.49)10^{-5}$	$500 \pm (2.69)10^{-4}$	$0.05 \pm (1.3)10^{-3}$
	SiO ₂ /Qz	$2600 \pm (6.79)10^{-5}$	$400 \pm (2.15)10^{-4}$	$0.05 \pm (1.20)10^{-3}$

III.5 DISPERSION DE LA DENSITÉ DES STRUCTURES COUCHES/SAPHIR

Plusieurs couches minces (Cr, ZnO, Cu, Si, Si₃N₄ et SiO₂) ont été sélectionnées pour être déposées sur le même substrat en saphir (Al₂O₃). Il convient à noter que les couches (Si₃N₄, SiO₂, Si) possèdent des densités ($\rho_{\text{Lay.}}$) inférieures à celle du substrat (ρ_{Sub}). Par contre les structures ZnO/ Al₂O₃, Cu/ Al₂O₃ et Cr/ Al₂O₃ sont caractérisées par des rapports des densités $\rho_{\text{Lay.}}/\rho_{\text{Sub.}} > 1$. La figure III.8 représente les résultats typiques indiquant la variation de la densité ρ en fonction de l'épaisseur normalisée h/λ_T . Il est clair que, toutes les courbes débutent par une densité constante correspondante à ρ_{Sub} , égale à $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}$; ensuite elles entreprennent à décroître (figure III.2a) ou accroître (figure III.2b) pour atteindre la saturation à des valeurs stables égales à celle des couches $\rho_{\text{Lay.}}$ (voir tableau III.1). La quantification des résultats obtenues, nous a permis d'aboutir à des formules distinctes,

décrivant le comportement dispersif (positive ou négative) de la fonction $\rho = f(h/\lambda_T)$ déjà observé dans les deux configurations couches/cuivre et couches/quartz. Néanmoins, les valeurs des paramètres $\rho_{Lay.}$, β et α changent suivant le type de dispersion (positive ou négative) adapté par la variation $\rho(h/\lambda_T)$, ainsi qu'en fonction de la couche choisie.

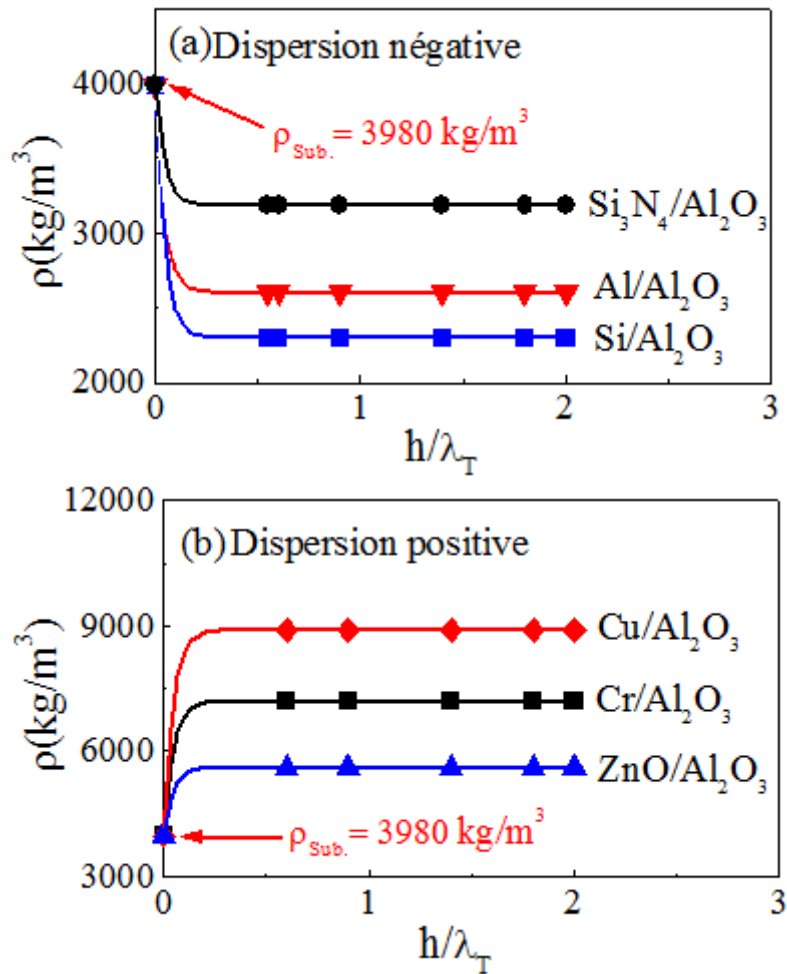


Figure III.2 Dispersion de la densité des films (Cr, ZnO, Cu, Si, Si₃N₄ et SiO₂) déposées sur Al₂O₃ en fonction de la normale h/λ_T : (a) dispersion négative et (b) dispersion positive.

Cette différenciation des valeurs est présentée selon les équations suivantes :

➡ **Dispersion positive :**

✓ Cr/Al₂O₃ : $\rho = 7193.99 + (-3213.99) \exp [-(h/\lambda_T)/0.0457]$ (III.2a)

$$\checkmark \text{ Cu/Al}_2\text{O}_3 \quad \rho = 8899.99 + (-4919.99) \exp [-(h/\lambda_T)/0.0457] \quad (\text{III.2b})$$

$$\checkmark \text{ ZnO/Al}_2\text{O}_3 \quad \rho = 5606.99 + (-1625.99) \exp [-(h/\lambda_T)/0.0457] \quad (\text{III.2c})$$

➔ Dispersion négative :

$$\checkmark \text{ Si/Al}_2\text{O}_3 : \quad \rho = 2300 + (1679.99) \exp [-(h/\lambda_T)/0.0464] \quad (\text{III.2d})$$

$$\checkmark \text{ Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 : \quad \rho = 3185 + (794.99) \exp [-(h/\lambda_T)/0.0464] \quad (\text{III.2e})$$

$$\checkmark \text{ Al/Al}_2\text{O}_3 : \quad \rho = 2700 + (1279.99) \exp [-(h/\lambda_T)/0.0464] \quad (\text{III.2f})$$

III. 6 RÉSULTATS POUR DIFFÉRENTS SUBSTRATS

Pour valider la méthode proposée, nous avons effectué les mesures de la densité ainsi que la reconstruction des équations analytiques décrivant l'évolution des courbes $\rho(h/\lambda_T)$ sur différents substrats. Nous avons utilisé des matériaux comme le silicium, l'oxyde de magnésium et l'acier inoxydable (ss) qui sont représentatifs de trois cas typiques de l'évolution de la densité pour différentes couches telles que : Al, SiC, Cu, Cr, AlN, SiO₂, Si₃N₄ et ZnO. Le premier substrat est un matériau assez courant possédant une faible densité (égale à 2300 kg/m³) ; le deuxième est un matériau moyennement léger de densité égale à 3598 kg/m³ et rapide puisque sa vitesse transversale est très élevée de l'ordre de 6616 m/s ; et le troisième se caractérise par une densité assez élevée de valeurs égale à 7900 kg/m³. Leurs caractéristiques acoustiques sont dissimilaires et qui sont résumés sur le tableau III.1.

Les figures III.3, III.4 et III.5 donnent les résultats du calcul théorique (trait continu) obtenus pour les trois substrats cités ci-dessus, par l'utilisation du principe physique reposé sur le comportement dispersif adapté par les couches minces [9, 10]. Sur ses figures nous remarquerons d'abord, pour des épaisseurs inférieures à la longueur d'onde transversale ($h < \lambda_T$), il existe une croissance (figure III.3 et III.4) ou une décroissance (figure III.5) de la densité au fur à mesure que les épaisseurs des films minces augmentent. Subséquemment,

ces courbes atteignent la saturation, dans un intervalle des épaisseurs $h > \lambda_T$, où on perd la notion d'une couche mince puisqu'elle adapte le comportement d'un matériau massif ; dans ce cas toute valeur de la densité ρ est analogue à celle de la couche ρ_{Layer} .

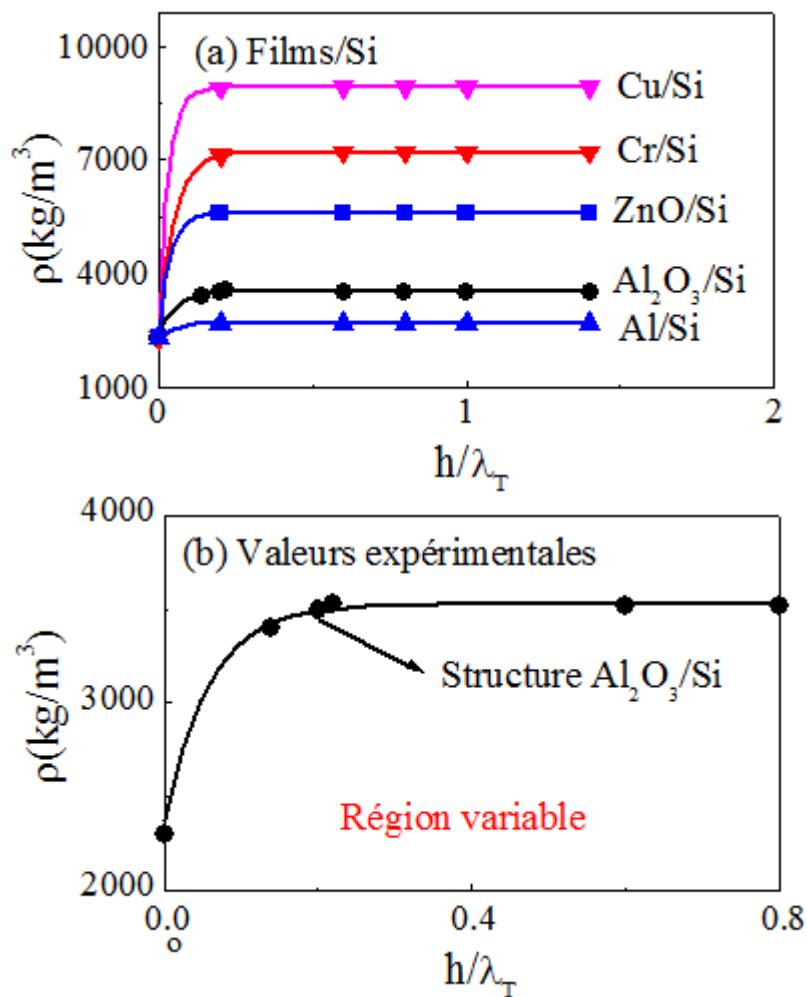


Figure III.3 Variation de la densité en fonction de l'épaisseur normalisée :
(a) pour différentes structures : Cu/Si (▼), Cr/Si (▼), ZnO/Si (■), Al₂O₃/Si (●) et Al/Si (▲) et (b) Agrandissement de la région variable de Al₂O₃/Si. La ligne (—) représente l'ajustement du programme numérique.

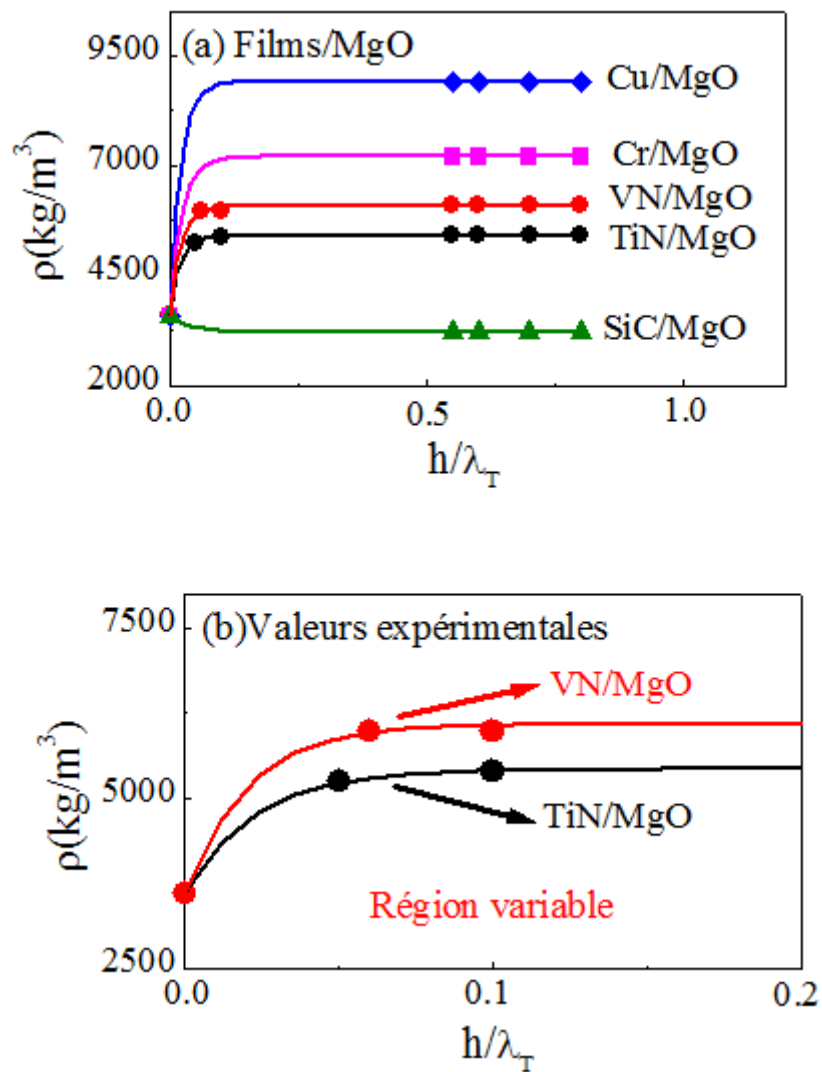


Figure III.4 Variation de la densité en fonction de l'épaisseur normalisée : (a) Pour différentes structures déposées sur MgO : Cu (◆), Cr (■), TiN (●), SiC (▲) et VN (●) et (b) Agrandissement de la région variable des deux structures

TiN/MgO (●) et VN/MgO (●). La ligne (—) représente l'ajustement du programme numérique.

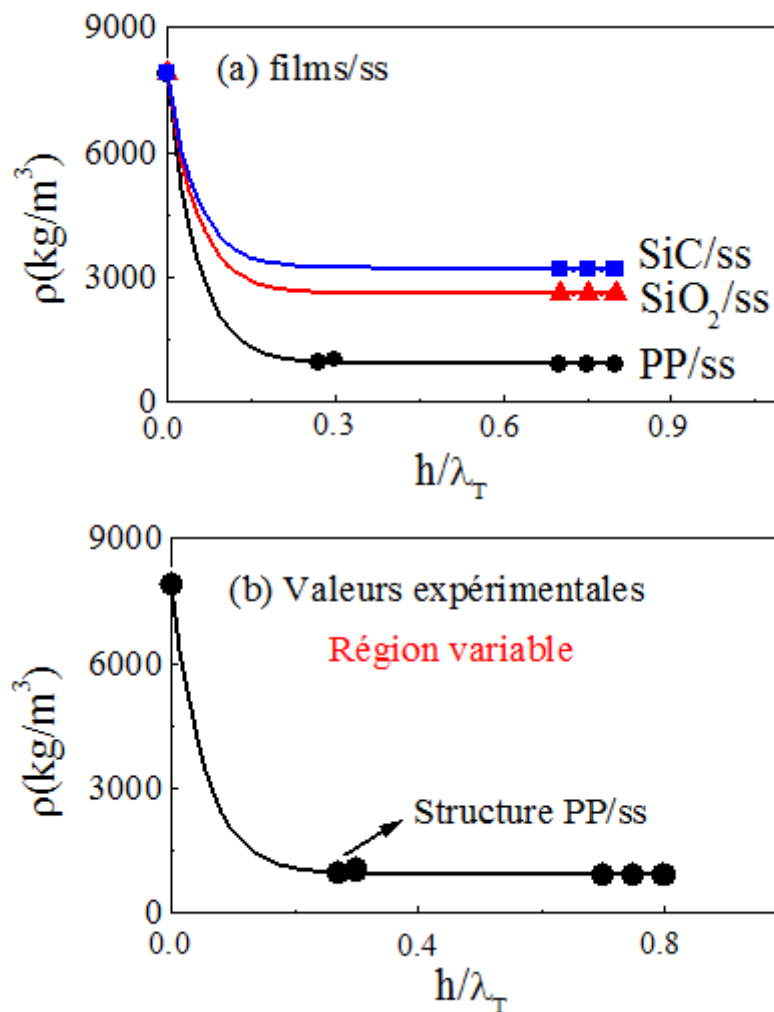


Figure III.5 Variation de la densité en fonction de l'épaisseur normalisée :(a) Pour différentes structures : SiC/ss (■), SiO₂/ss (▲) et PP/ss (●) et (b) Agrandissement de la région variable de PP/ss. La ligne (—) représente l'ajustement du programme numérique.

D'une manière générale, on distingue clairement, que les courbes $\rho(h/\lambda_T)$ suivent des évolutions aléatoires selon les caractéristiques relatives de la couche et du substrat ; cette

dissimilitude observée est principalement due à l'effet de reproductibilité accoutumé des couches minces. La quantification des résultats obtenus, par l'intermédiaire d'un programme numérique, a mené à la détermination des formules semi empirique de la variation des densités par rapport à l'épaisseur pour chaque combinaison de couche/substrat. Ainsi, des formules typiques ont été soustraites pour les trois combinaisons : couches/Si, couches/MgO et couches/acier inoxydable (ss).

Ces formules s'écrivent de la même manière à celle représentée par l'équation III.2, dont les valeurs des facteurs β , α et le rapport des densité $\rho_{lay.}/\rho_{sub.}$ sont résumées sur le tableau III.3.

Tableau III.3 Différentes valeurs des facteurs pré-exponentiels β , α et le rapport des densité $\rho_{lay.}/\rho_{sub.}$, pour diverses structures couches/substrats.

Couche/Substrat	β	$\rho_{lay.}/\rho_{sub.}$	α
Cr/Si	-4894	3.13	0.05
Al/Si	-400	1.17	0.05
Cu/Si	-6600	3.87	0.05
Al₂O₃/Si	-1215	1.53	0.05
ZnO/Si	-3306	2.44	0.05
Cu/MgO	-5302	2.47	0.05
Cr/MgO	-3596	2.00	0.05
SiC/MgO	388	0.89	0.05
VN/MgO	-2512	1.70	0.05
TiN/MgO	-1678	1.51	0.05
SiO₂/ss	5300	0.33	0.06
SiC/ss	4690	0.41	0.06
Si/ss	5600	0.29	0.06
PP/ss	6996	0.11	0.06

Afin de confirmer la validité de l'évolution des courbes $\rho(h/\lambda_T)$ obtenues, dans la région variable, nous avons reporté quelques rares valeurs expérimentales concernant respectivement les structures Al₂O₃/Si [11], polypropylène PP/ss [12], ainsi que nitrure de

titane TiN/MgO et nitrure de vanadium VN/MgO [13] ; dont leurs données sont regroupées dans le tableau III.4. On peut clairement constater, grâce aux figures III.3b, III.4b et III.5b, qu'il existe une bonne concordance entre la théorie et l'expérience.

Tableau III.4 Les valeurs expérimentales de la densité et l'épaisseur des structures Al_2O_3/Si , TiN/MgO , VN/MgO et $PP/Steel$ foil.

Film/Substrat	TiN/MgO		VN/MgO		Al ₂ O ₃ /Si		PP/Steel	
$h(\mu m)$	0.44	1.2	1.2	2.6	3.9	4.4	51	56
$\rho(kg/m^3)$	5320	5230	5980	5970	3500	3530	935	1020

III.7 QUANTIFICATION DES RÉSULTATS

Afin d'améliorer, étendre et développer le travail actuel, nous nous sommes intéressées à étudier la variation du coefficient β qui est directement liée au rapport de densité $\rho_{Lay.}/\rho_{Sub.}$. La figure III.6 représente la variation linéaire de β en fonction du rapport ($\rho_{Lay.}/\rho_{Sub.}$). L'optimisation des données a révélé l'équation suivante :

$$\beta = \beta' [1 - (\rho_{Lay.}/\rho_{Sub.})] \quad (III.3)$$

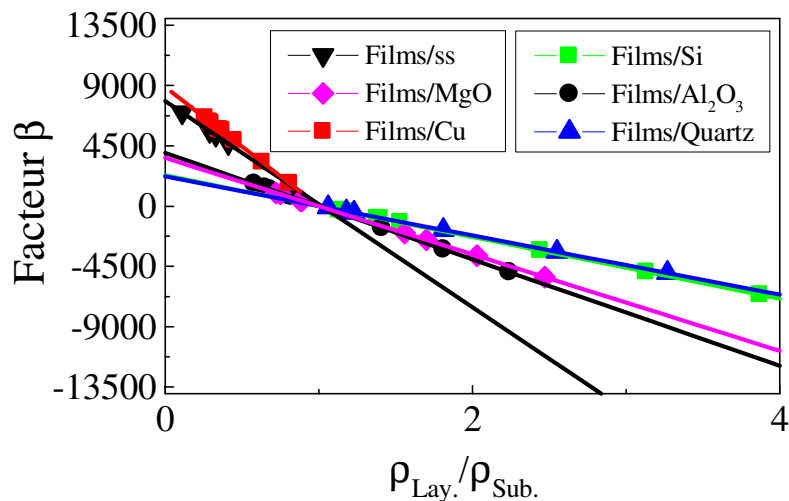


Figure III.6 Variation du facteur β en fonction du rapport de densité $\rho_{Lay.}/\rho_{Sub.}$ pour différents types de substrats : Si (■), Al_2O_3 (●), quartz (▲), acier inoxydable (ss) (▼), MgO (◆) et Cu (■).

De même, la pente β' déduite à partir des courbes $\beta = f(\rho_{\text{Layer}}/\rho_{\text{Sub.}})$, subit des variations importantes, elle est d'une valeur constante pour chaque structure de la même famille et presque égale à la densité du substrat ($\beta' = \rho_{\text{Sub.}}$). Pour plus de précision, nous avons présenté la variation de la fonction $\beta' = f(\rho_{\text{Sub.}})$, illustrée dans la figure III.7.

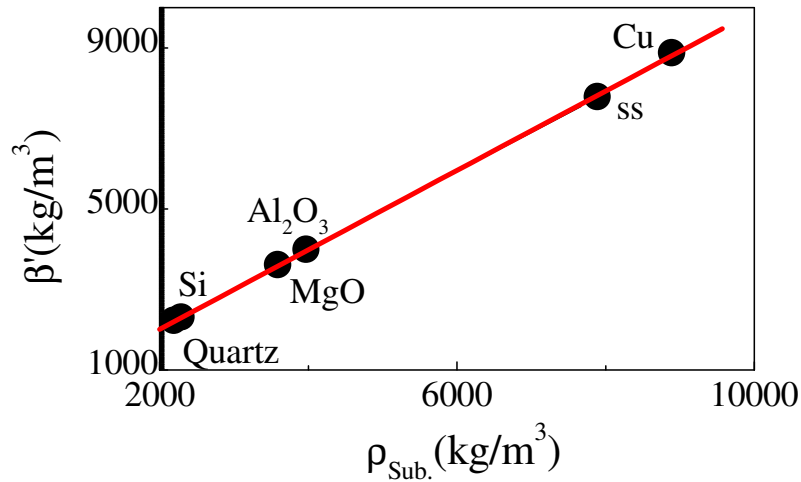


Figure III.7 Variation de la pente β' (●) en fonction de la densité du substrat $\rho_{\text{Sub.}}$. La ligne (—) représente le calcul numérique optimisé.

L'allure de la courbe obtenue est une droite, d'où on remarque clairement que chaque augmentation de $\rho_{\text{Sub.}}$ engendre une croissance linéaire de la pente β' .

L'utilisation des mêmes techniques d'optimisation que précédemment, ont permis d'approcher la variation linéaire décrite par la relation suivante :

$$\beta' = 39.4 + 0.99 \rho_{\text{Sub.}} \approx \rho_{\text{Sub.}} \quad (\text{III.4})$$

La valeur 39.4 est approximativement négligeable devant $\rho_{\text{Sub.}}$, la formule III.12 s'écrit :

$$\beta = \rho_{\text{Sub.}} [1 - (\rho_{\text{Layer.}}/\rho_{\text{Sub.}})] \quad (\text{III.5})$$

Par conséquent, en substituant la relation (III.5) dans l'équation (III.2), nous obtenons une formule générale décrivant la variation de la densité des couches minces en fonction de

leurs épaisseurs. Cette expression peut être mise sous la forme universelle décrite par l'expression suivante :

$$\rho = \rho_{Lay.} \{ 1 + [(\rho_{Sub.}/\rho_{Lay.}) - 1] \} \exp [-(h/\lambda_T)/\alpha] \quad (III.6)$$

Notons que, le coefficient α déterminé à partir de la relation III.2, varie d'une structure à une autre et dépend essentiellement de la densité $\rho_{Sub.}$. Le tableau III.5 regroupe les valeurs de α des structures analysées, elles sont inférieures à 0.1 et varient selon la densité volumique du substrat choisis ($\rho_{Sub.}$). Elle est égale à 0.06, dans le cas des substrats lourds caractérisés par des densités supérieures à 7000 kg/m³, et prend la valeur de 0.05 dans le cas des substrats ayant des densités inférieures à 7000 kg/m³.

Tableau III.5 Valeurs du coefficient α pour les différents substrats utilisés.

Substrats	Quartz	Si	MgO	Al ₂ O ₃	ss	Cu
α	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06

Autrement dit, pour une épaisseur de la couche donnée, en connaissant les densités volumiques de masse $\rho_{Lay.}$, $\rho_{Sub.}$, la densité de la couche sera facilement déduite. Ainsi que, pour un meilleur arrangement, il serait préférable et intéressant d'étudier la relation existante entre la microstructure et la physico-chimie des films minces et des interfaces de nature souvent complexe. Également, il faudrait analyser les effets des méthodes de préparation et des conditions technologiques sur la densité des films minces durant leurs élaborations, ainsi que la bonne maîtrise de la matière à son niveau le plus fin.

III.8 CONCLUSION

L'intérêt croissant porté aux structures couches minces/substrat ainsi que leurs multiples applications, dans la technologie moderne, nécessite de plus en plus la maîtrise aussi bien des méthodes de préparation que celle de control. Dans ce contexte et à la différence des travaux déjà consacrés à l'étude de la dispersion des vitesses de propagation des ondes acoustiques (de volumes ou de surface), nous exposons les effets des épaisseurs de couche h sur la densité ρ . Nous avons présenté une étude, qualitative et quantitative, détaillée sur l'influence de l'épaisseur des couches minces sur l'évolution de la densité de

plusieurs structures couches minces (Cr, Al, SiO₂, ZnO, Cu, AlN, Si₃N₄, Cr et SiC) déposées sur différents substrats (Silicium, Quartz, Saphir, Cuivre et le stainlesssteel). Cette microanalyse a révélé des informations très intéressantes sur l'interdépendance entre l'épaisseur et la densité traduite par une expression analytique et universelle décrivant l'évolution de la fonction semi-empirique $\rho = f(h/\lambda_{TL})$.

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. Les techniques les mieux adaptées pour l'exploration des propriétés élastiques des matériaux reposent sur la propagation d'ondes ultrasonores. Pour de telles études, la longueur d'onde acoustique doit être du même ordre de grandeur qu'une longueur caractéristique de la structure étudiée, ce qui pose un problème particulier lorsqu'il s'agit de couches minces. Dans ce cas, cette longueur caractéristique, pour certaines applications, peut être aussi petite que quelques nm. Ceci suppose la mise en œuvre d'onde ultrasonore dont la fréquence doit être de plusieurs dizaines de GHz, voire d'une centaine de GHz, ce qui rend impossible l'utilisation des techniques habituels. En effet, ces techniques reposent sur l'utilisation de transducteurs piézoélectriques, ce qui restreint le domaine des fréquences accessibles à quelques GHz. Compte tenu de ces limites, la longueur d'onde est toujours supérieure à quelques μm , ce qui constitue l'épaisseur minimale des échantillons et l'utilisation d'une fréquence égale à 142 MHz.

Dans ce contexte, en modélisant l'interaction ultrason-matière, nous avons présenté des résultats de simulation théorique permettant l'acquisition des signatures acoustiques

$V(z)$. À partir des quelles, nous avons obtenus des courbes décrivant l'évolution des vitesses de phase des ondes acoustiques en fonction des épaisseurs normalisées h/λ_T . Les résultats obtenus, sur les structures (Al, SiO₂, ZnO, Cu, AlN, SiC et Cr)/(Al₂O₃, Si, Cu, MgO, acier inoxydable ou Quartz), ont montré que la vitesse de l'onde de Rayleigh adapte un comportement dispersive. Il est bien connu, que la vitesse de propagation de cette onde dépend en partie des caractéristiques de la couche ; ainsi sa mesure permet, par méthode inverse, de remonter aux paramètres élastiques des films minces. Parmi ses importants paramètres, c'est la connaissance de valeurs optimales de la densité volumique ρ ; puisque cette grandeur physique constitue l'une des principaux paramètres de la matière liée à différentes constantes physiques de base. Cependant, il manque à l'heure actuelle des techniques de mesure de la densité des nano films qui s'avère être de plus en plus difficile et très complexe à calculer puisqu'elle nécessite une caractérisation précise de leur structure et de leur morphologie. Dans ce but, nous avons présenté une étude qualitative et quantitative détaillée, sur l'influence de l'épaisseur des couches minces sur l'évolution de la densité des films. Les résultats obtenus nous ont mené non seulement à évoluer le comportement dispersif (positive et négative) de la densité. Mais également à révéler des informations très intéressantes sur l'interdépendance entre l'épaisseur et la densité, traduite par la mise en œuvre d'une expression analytique et universelle décrivant l'évolution de la fonction $\rho = f(h/\lambda_T)$. Ainsi elles seraient de grande importance dans la prévision et la détermination des paramètres élastiques de plusieurs couches appartenant à divers types de matériaux.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

INTRODUCTION GÉNÉRALE

- [1] M. Doghmane, F. Hadjoub, Z. Hadjoub & A. Doghmane "Approaches for Evaluating Young's and Shear Moduli in Terms of a Single SAW Velocity via the SAM Technique" *Mater. Lett.* **61**, pp. 813, (2007).
- [2] 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).
- [3] F. Flory, L. Escoubas, "Optical properties of Nanostructured Thin Films", *Prog. in Quantum Electr.*, 28, pp. 89, (2004).
- [4] P. Rouard, "Propriétés Optiques des Lames Minces Solides", Ed. Gauthier & Villars, (1952).
- [5] I. Beldi, Z. Hadjoub, A. Doghmane, A. Gacem, "Observation and Interpretation of Mode Splitting in Positive Rayleigh Wave Dispersion Characteristics", *ICTON-MW'09: International Conference on Transparent Optical Networks – Mediterranean Winter Angers, France*, (10-12 Dec. 2009).
- [6] 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).
- [7] S.R. Fleeman, "Electronic Devices Discrete and Integrated", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, (1990).
- [8] A. Gacem, I. Beldi, F. Hadjoub, A. Doghmane & Z. Hadjoub, "Détermination des Epaisseurs des Couches Minces par Contrôle Non-Destructif", *SNAS'99 Proc.* p. 365 Annaba, Algeria, (1999).

- [9] A. Gacem, A. Doghmane, Z. Hadjoub, M. Ourak "Mass Density Dispersion with Film Thickness in Different Layers/Substrates Systems" *Matériaux & JIPMA 2009 : Journées Internationales de la Physique des Matériaux et Applications, Gafsa – Tunisie, (20-24 Déc. 2009).*
- [10] I. Touati, Z. Hadjoub & A. Doghmane " Influence des Propriétés Élastiques des Couches Minces Déposées sur Si et/ou Mg sur l'évolution de la Dispersion de la Vitesse de Rayleigh", *Physics Procedia*, **2(3)** pp. 1421, (2009).
- [11] H. S. Nalwa, "Nanomaterials and Magnetic Thin Films", *Handbook of Thin Film Materials*, Vol. **5**, Ed. Academic Press, (2002).
- [12] A. Gacem, A. Doghmane, Z. Hadjoub & I. Beldi, "Analytical Investigation of the Variations of Nano-film Densities With thickness", *ICTON-MW'09 : International Conference on Transparent Optical Networks – Mediterranean Winter Angers, France,(10-12 Dec. 2009).*
- [13] 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).
- [14] A. Gaudon, A. Dager, A. Lecomte, B. Soulestin, , R. Guinebretière, "Phase Separation in Sol-Gel Derived ZrO₂-SiO₂ Nanostructured Materials", *J. Eur. Ceram. Soc.* 25, pp. 283, (2005).

CHAPITRE I

- [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).
- [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).
- [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).

CHAPITRE II

- [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).
- [22] J. S. Heyman, "NDE in Aerospace- Requirements for Science", IEEE Tran. Ultra. Ferro. Freq. Contr., **36**, pp. 581-586, (1989).
- [23] C. Chaussin, G. Hilly, "Metallurgie", Tom. **1**, Ed. Dunod, (1976).
- [24] A. Doghmane & Z. Hadjoub, J. Phys, 30, pp. 2777, (1997).
- [25] J. Kushibiki, K. Horii and N. Chubachi, Electron. Lett, **19**, p 359, (1983).

CHAPITRE III

- [1] Z. Hadjoub, K. Cheikh & A. Doghmane, "Low frequency Dispersion of Output Admittance in GaAs MESFETs", African Phys. Review 2 (Microelectronics) : 0022, pp. 46, (2008).
- [2] S. B. Sinnott, E.C. Dickey, "Ceramic/Metal Interface Structures and their Relationship to Atomic- and Mesoscale Properties", Mat. Sci. Eng. R, 43, pp.1, (2003).

- [3] A. Gacem, A. Doghmane & Z. Hadjoub "Density Dependence on the Thickness of Different Layers Deposited on Si and Al_2O_3 Substrates", *J. Optoelectron. Adv. Mater. Procedia*, 1(3), pp. 412, (2009).
- [4] A. Briggs, "Advances in Acoustic Microscopy", Plenum Press, New York, (1995).
- [5] 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).
- [6] I. Beldi, Z. Hadjoub, W. Metiri & A. Doghmane "Micro Caractérisation Non-Destructive des Couches Minces SiO_2 , Cr, Si, Si_3N_4 , AlN et SiC Déposées sur Quartz et Molybdène ", *Physics Procedia*, 2(3) pp. 813, (2009).
- [7] F. Flory, L. Escoubas, "Optical properties of Nanostructured Thin Films", *Prog. in Quantum Electr.*, 28, pp. 89, (2004).
- [8] A. Bouzoubaa , B. Diawara, V. Maurice, C. Minot, P. Marcus, "DFT Study of the Interaction of Chlorides with Defect Free Hydroxylated NiO Surfaces", *Corrosion Science*, 51, pp. 941–948, (2009).
- [9] A. Spangenberg, A. Brosseau, R. Métivier, M. Sliwa, K. Nakatani, T. Asahi and T. Uwada, "Fabrication of Nanoscale Photochromic Materials by Vapor Deposition method", *J. Phys. Org. Chem.*, 20, pp 85-991, (2007).
- [10] P. E. Hovsepian, D. B. Lewis, W. D. Munz, A. Rouzaud, P. Juliet, *Surf. Coat. Technol*, 727, pp. 116-119, (1999).
- [11] F. Rosei, "Nanostructured Surfaces: Challenges and Frontiers in Nanotechnology", *J. Phys. Condens. Matter*, 16, pp. 1373, (2004).
- [12] D. Blavette, E. Cadel, A. Fraczkewicz, A. Menand, "Three-dimensional Atomic-Scale Imaging of Impurity Segregation to Line-Defects", *Rev. Sci. Instr.*, 17, pp. 2317-2319, (1999).
- [13] B. Gault, F. Vurpillot, A. Vella, M. Gilbert, A. Menand, D. Blavette, B. Deconihout, "Design of a Femto-Second Laser Assisted Tomographic Atom Probe", *Rev. Sci. Instr.*, 77, pp.437, (2006).