

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
UNIVERSITÉ AMAR TELIDJI LAGHOVAT
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE SCIENCES DE LA MATIÈRE



SUPPORT DE COURS

COUCHES MINCES ET LEURS APPLICATIONS

M A S T E R 1 S E M E S T R E 2



Table des matières

Introduction	2
1 Définition d'une couche mince	2
2 Intérêt de couche mince	2
3 Mécanisme de formation d'une couche mince	3
3.1 Modes de croissances	3
3.1.1 La croissance bidimensionnelle (dite de Frank Van-der-Merve)	3
3.1.2 La croissance tridimensionnelle (dite de Volmer-Weber)	4
3.1.3 La croissance de Stranski-Krastanov	4
3.2 Processus élémentaires	5
3.3 Influence des processus hors équilibre	6
4 Epitaxie	8
4.1 Relation d'épitaxie	9
4.2 Mécanismes de relaxation	9
4.2.1 Instabilité de la surface	10
4.2.2 Introduction de dislocations	11
4.3 Influence de l'empilement	12
Introduction	13
1 Techniques d'élaboration	13
1.1 Méthodes de dépôt de physiques (PVD),	13
1.2 Méthodes de dépôt chimiques (CVD), comme :	14
2 Epitaxie	14
2.1 Types d'épitaxies	15
2.2 Conditions pour réaliser une épitaxie	15
2.3 Mécanismes prépondérants dans la croissance épitaxiale	15
2.4 Différentes techniques d'épitaxie	16
2.4.1 Epitaxie par Jets Moléculaire (EJM ou MBE)	16
2.4.2 Épitaxie phase liquide	17
2.4.3 Épitaxie en phase Vapeur	18
3 Les dépôts de couches minces	18
3.1 Voie sèche	18
3.2 Voie humide ou cristallisation en solution	19
3.3 Les dépôts en phase liquide- les dépôts sol-gel	19
3.4 Les dépôts en phase vapeur	19
3.4.1 Une source	19

3.4.2	Un substrat	20
3.4.2.1	Nettoyage des substrats	20
3.4.3	Un milieu	21
4	Les techniques de dépôts en phase vapeur	21
4.1	Les techniques PVD	21
4.1.1	L'évaporation sous vide	22
4.1.2	Evaporateur thermique (Effet Joule)	23
4.1.3	Evaporation par faisceau d'électrons	24
4.1.4	La pulvérisation cathodique	25
4.1.4.1	Etapas de fonctionnement de pulvérisation cathodique (sputtering)	26
4.1.5	Ablation laser	27
4.1.6	La pulvérisation par faisceau d'ions	27
5	Les techniques CVD	27
5.1	Electrodéposition	28
5.2	La technique Sol-gel	29
5.2.1	Voies de synthèse sol-gel	30
5.3	Méthode hydrothermale	30
5.3.1	Principe du procédé Hydrothermale	31
5.3.2	Avantages de la méthode de synthèse	32
5.4	Méthode Solvothermale	32
5.5	La technique APCVD	32
5.6	La CVD thermique	33
5.7	MOCVD (Organo-Metallic CVD)	33
5.8	LCVD (Laser CVD)	33
5.9	PECVD (Plasma-Enhanced CVD)	33
5.10	La technique ALD	34
6	Applications	35
7	Avantage et inconvénients des différents procédés	35
1	Les Co-dépôts	36
2	Dépôt couches par couches	36
3	Ordre à courte distance	36
4	Les défauts dans les couches minces	37
	Introduction	39
1	La surface en cours de croissance	39
2	Mise en ordre chimique en surface	41
3	Traitement thermique et irradiation	43

3.1	Recuit	43
3.2	Irradiation	44
1	1. Propriétés optiques	45
2	Applications des couches minces	46
2.1	Microélectronique :	46
2.2	Optique :	46
2.2.1	Couche réflectrice	47
2.2.2	Couche antireflet	47
2.3	Mécanique :	48
2.3.1	Couches de protection	48
2.3.2	Couches dures	49
2.3.3	Couche anticorrosion	49
2.4	Magnétique :	49
2.5	Les différentes filières photovoltaïques en couche minces	49
2.5.1	Historique	49
2.5.2	Le silicium en couches minces	51
2.5.3	Le matériau CIS	53
2.1.1.1	Evacuation	54
2.1.2	Régulateur de température	54

Avant-propos

Ce cours de couches minces et leurs applications s'adresse aux étudiants Maser 2, option physique des matériaux. Les prés-requis culturels ne sont autres que ceux de la physique de solide 1, physique de solide 2 et les propriétés physiques des matériaux. Le contenu de ce document a pour objet la connaissance d'une couche mince d'un matériau déposé sur substrat et des différents techniques de dépôt de couches minces, être capable de faire différencie entre ces derniers.

Le **dépôt de couche mince** désigne l'ensemble des techniques qui permettent de déposer une couche mince ou film mince de matériau sur un substrat ou sur des couches déposées antérieurement. Le terme « mince » est relatif, mais la plupart des techniques de dépôts permettent typiquement de déposer des épaisseurs de couche de quelques nanomètres. Certains, comme l'épitaxie par jet moléculaire, permettent même de déposer une seule couche atomique à la fois. Cette technique est très utile pour créer des composés impossibles à fabriquer par chimie en masse (procédés traditionnels, tels que la fonderie. On peut notamment citer dans la fabrication optique (pour des revêtements réfléchissants ou antireflet, par exemple), l'électronique (couches d'isolants, de semiconducteurs et de conducteurs), l'emballage (feuilles). Les techniques de déposition se répartissent en deux grandes catégories, selon que le processus est essentiellement Chimique en phase Vapeur (CVD) ou Physique en Phase Vapeur (PVD).

Nous présentons dans le premier chapitre la définition d'une couche mince, l'intérêt d'une couche et les **Modes de croissance de couche mince**. Le deuxième chapitre traite les différents techniques de synthèse de couche mince. Dans le chapitre 3 en traite la croissance de dépôts sur substrats, le co-dépôt et les défauts dans les couches minces. La morphologie de surface a un impact important sur les propriétés des matériaux, nous étudions alors, dans le chapitre 3, la surface au cours de la croissance et le traitement thermique. En fin, en terminant par le chapitre 5 où nous étudions les applications de couches minces de matériaux déposés. Nous y traitons couches pour l'optique, de protection.

Enfin, les enseignants et les licences concernées, peuvent y trouver des informations, concernant cette vaste discipline qui traite les propriétés des matériaux.

Chapitre I : Modes de croissance de couche mince

Introduction

La cristallisation est l'opération qui consiste, à partir d'une solution (solvant + soluté) ou d'un solide fondu, à former un solide cristallisé. Le soluté cristallise en général sous une forme géométrique prédéfinie (cubique, cubique face centrée, etc...), incluant ou non des molécules de solvant (par ex Na_2SO_4 pur ou $[\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}]$). La forme ou formule chimique des cristaux peut dépendre de la température de cristallisation. On distingue deux type de cristallisation voie sèche et humide.

1 Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnelle sera important, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

2 Intérêt de couche mince

L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la

simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons les métaux, alliages, composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même s'il arrive parfois que l'on sépare le film mince du dit support). En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur, pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

3 Mécanisme de formation d'une couche mince

3.1 Modes de croissances

Le processus de croissance d'une couche mince est une suite statistique de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'Ilots, puis une formation d'Iles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par remplissage d'espaces entre ces Iles. Selon les paramètres thermodynamiques des dépôts et de la surface du substrat, les étapes de nucléation et de croissance d'Ilots peuvent être décrites comme étant :

- ✚ Du type Iles (appelé Volmer-Weber).
- ✚ Du type couche (appelé Frank-van der Merwe).
- ✚ Du type mixte (appelé Stranski-Krastanov).

3.1.1 La croissance bidimensionnelle (dite de Frank Van-der-Merve)

Sur une face d'un cristal, les couches atomiques croissent les unes après les autres et la surface reste atomiquement plane au cours du dépôt (Fig 1). En terme d'énergie superficielle, on s'attend à avoir ce type de croissance si : $\gamma_{sv} > \gamma_{sd} + \gamma_{vd}$, où s, v et d désignent respectivement le substrat, le vide et le dépôt.

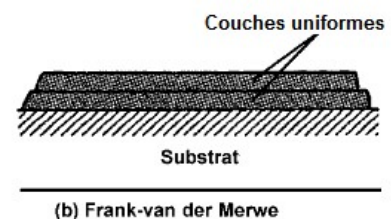


Fig 1. Croissance de forme de couche

3.1.2 La croissance tridimensionnelle (dite de Volmer-Weber)

Cette fois-ci, il y a formation d'îlots formés de plusieurs couches atomiques (Fig. 2). A l'équilibre thermodynamique, on peut relier les énergies superficielle et interrassiale à la forme de l'îlot à l'aide de la formule de Young (1) ou du théorème de Wulff (2), selon l'anisotropie de l'énergie superficielle.

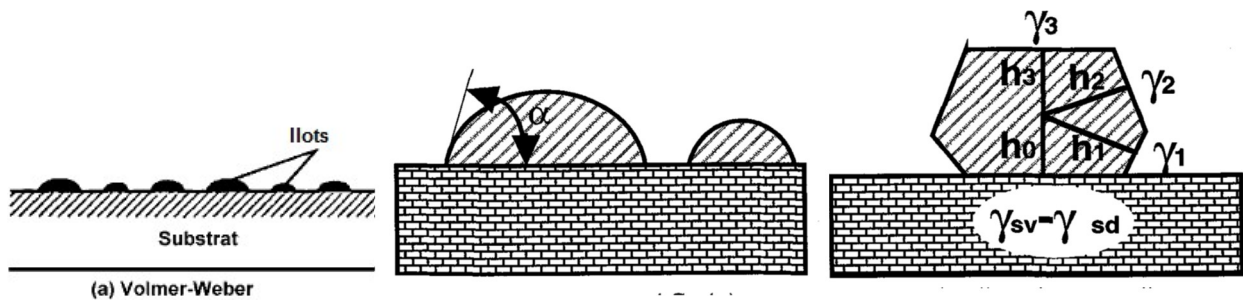


Fig 1. Relation entre la forme de l'îlot et les L'énergies superficielle et interrassiale dans la croissance tridimensionnelle

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sd} + \gamma_{vd} \cos(\alpha) \dots \dots \dots (1)$$

$$\frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sd}}{h_0} = \frac{\gamma_1}{h_1} = \frac{\gamma_2}{h_2} = \frac{\gamma_3}{h_3} \dots \dots \dots (2)$$

3.1.3 La croissance de Stranski-Krastanov

C'est une croissance qui débute comme celle de Frank Van-der-Merve (Croissance 2D) mais après quelques couches atomiques, la croissance devient tridimensionnelle (**Fig. 3**). On peut modéliser la transition de régime de croissance à partir de la courbe donnant l'énergie de la couche déposée en fonction du nombre de couches n (**Fig. 3**). Si elle présente un point d'inflexion, le système sera instable vis à vis de fluctuations de hauteurs au-delà de ce point d'inflexion, ce qui tendra vers la formation d'îlots 3D quand l'épaisseur critique sera dépassée.

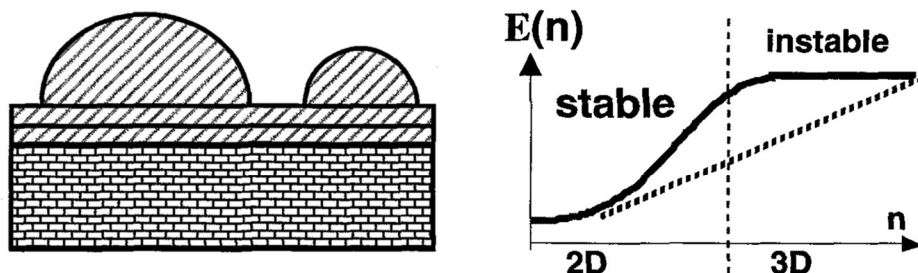


Fig 3. a) Mode de croissance de Stranski-Krastanov. ; b) Energie en fonction du nombre de couche Présentant un point d'inflexion

3.2 Processus élémentaires

Les descriptions précédentes sont basées sur des considérations d'équilibre thermodynamique. Mais pour réellement comprendre la croissance, il faut s'intéresser aux processus élémentaires au niveau atomique (**Fig. 5**). La figure 5 en donne une idée schématique. Les espèces provenant du flux incident sont **adsorbées**, elles peuvent aussi être désorbées. La désorption étant thermodynamiquement activée est négligeable pour les métaux que l'on dépose à température ambiante ou pas trop élevée. Si les atomes restaient sur le site d'impact, la fluctuation du flux incident entraînerait une

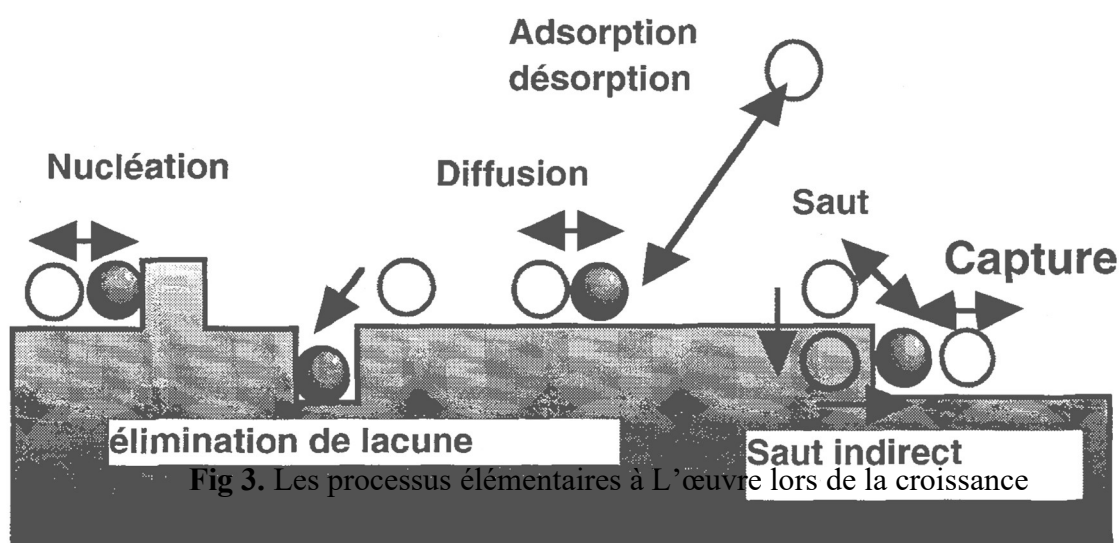
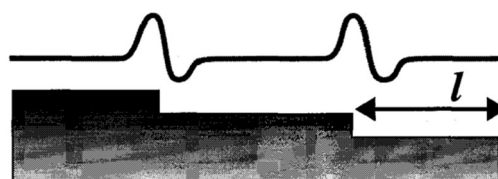


Fig 3. Les processus élémentaires à l'œuvre lors de la croissance

rugosité rapidement croissante. On pourrait modéliser cette croissance en colonnes atomiques (SOS : solide on solide) sans interaction soumises à un flux poissonnien d'atomes ; la rugosité serait l'écart-type de cette distribution, c'est à dire qu'elle serait proportionnelle à la racine carrée de l'épaisseur.

Mais la **diffusion** atomique sur la surface (ad-atomes) assure une redistribution des atomes. La diffusion des ad-atomes est bien plus facile que la diffusion en volume (énergie d'activation plus faible) et même à température ambiante, elle est active pour les métaux. Cependant, il existe des mécanismes de piégeage des ad-atomes qui vont limiter l'effet de lissage de la surface par la diffusion. Ces pièges sont liés à la nature discrète du réseau cristallin : adsorption d'un ad-atome dans une **ad-lacune**, **nucléation d'îlots** de taille suffisante pour être stables (dimères, trimères etc.), **capture** d'un ad-atome par une marche montante ou descendante, etc. Le processus de capture par une marche peut être très dissymétrique, car lors de la descente de la marche. L'ad-atome se trouve dans une Situation



très "inconfortable" (**Fig. 6**). Cet effet (effet Schwoebel) peut, par exemple, avoir un effet stabilisant (lissant) lors de la croissance sur une surface vicinale. Illustrons ceci par un modèle unidimensionnel simplifié, emprunté à Villain. Soit l_0 la taille moyenne des terrasses, et $l(x)$ la taille d'une terrasse particulière à la position x (x est une variable macroscopique contrairement à 1). Le gradient local de hauteur de la surface par rapport à la pente moyenne peut s'écrire :

$$\nabla z = \frac{1}{l} - \frac{1}{l_0} \approx \frac{l_0 - 1}{(l_0)^2}$$

Et le flux latéral d'ad-atomes capturés uniquement par la marche montante (biais total) est égal au produit du flux surfacique incident par le déplacement moyen pour atteindre la marche montante :

$$j = \frac{f \cdot l}{2}$$

L'équation de conservation s'écrit alors : $\frac{\partial z}{\partial t} = f - \text{div}(j) = f + \frac{f \cdot l_0^2}{2} \nabla^2 z$

Où le signe "+" devant le deuxième terme indique le caractère stabilisant de cet effet. Cependant, ce biais à la diffusion peut être notablement réduit si un mécanisme **d'échange** permet à l'ad atome de descendre une marche en poussant celui qui s'y trouve (figure 5) ; ce mécanisme présente une barrière d'énergie plus faible que la descente directe de la marche. En dehors des marches, le mécanisme d'échange peut même constituer le processus dominant assurant la diffusion. Les barrières d'activation de tous ces processus sont les paramètres clé de la croissance, ils font maintenant l'objet de calculs numériques utilisant des potentiels d'interaction atomiques [7] et pourront fournir les ingrédients de base pour des modèles analytiques ou pour des simulations numériques de type Monte Carlo cinétique de la croissance.

3.3 Influence des processus hors équilibre

Il est indispensable de tenir compte du caractère hors équilibre de la croissance de métaux en films minces pour la raison suivante : comme nous l'avons vu auparavant, l'épitaxie des métaux est dans la plupart des cas réalisée à basse température (souvent à température ambiante). Ainsi, la désorption est négligeable et le transport de matière par diffusion de surface est limité par rapport au flux incident. On est donc loin des conditions d'équilibre thermodynamique. Une première conséquence de ces conditions

de croissance concerne la rugosité de la surface. En raison des fluctuations du flux, l'apport de matière n'est pas le même en différents points de la surface, ce qui conduit à une rugosité dite cinétique.

En fonction de la température, c'est à dire du rapport de la longueur de diffusion x_s à la taille moyenne des terrasses L , on aura une cinétique de croissance différente :

-à haute température, $2x_s > L$, il y a croissance par avancée de marches -à température moyenne, $2x_s \leq L$, il y a nucléation bidimensionnelle sur les terrasses -à basse température, $2x_s \ll L$, on a alors nucléation tridimensionnelle (effet Schwoebel).

Pour les métaux, c'est la deuxième situation qui a lieu à température ambiante, et on ne peut pas trop augmenter la température pour lisser la surface, sous peine d'activer l'inter diffusion en volume. Néanmoins, quand on diminue la température, on observe souvent une croissance bidimensionnelle contrairement à ce que prédit la troisième situation. Une explication possible réside dans une très petite taille d'îlots 2D : l'effet Schwoebel est alors masqué parce que la plupart des sites d'ad-atomes sont près des bords de terrasses. Citons comme exemple l'homoépitaxie "platine sur platine (001)" dont la croissance est bidimensionnelle à 620K et 275K mais tridimensionnelle à 420K. Cependant, trop baisser la température entraîne une rugosité cinétique importante. Celle-ci est due au caractère aléatoire du flux incident d'atomes. Différents modèles de croissance conduisent à une rugosité cinétique proportionnelle à une puissance β de l'épaisseur. Expérimentalement, Chevrier donne une valeur de $\beta = 0,25$. Typiquement, pour un dépôt de 100Å effectué à température ambiante, on aura une rugosité de l'ordre de 10Å^0 . Le remède à la rugosité est d'augmenter la température, mais il faut choisir un compromis pour limiter l'inter diffusion des couches. Une autre solution consiste à augmenter l'énergie incidente des atomes : c'est le cas de la pulvérisation cathodique ou de l'ablation laser qui peuvent parfois donner de meilleurs dépôts que l'évaporation ; par exemple, la croissance de Co/Cu (001) est meilleure en ablation laser qu'en épitaxie par jets moléculaires. Une seconde conséquence de l'écart à l'équilibre concerne les alliages. Il est possible de réaliser des alliages désordonnés alors qu'à l'équilibre des phases ordonnées peuvent exister. Il faut donc toujours garder à l'esprit que la métallurgie du matériau fabriqué peut être différente de celle exposée dans les ouvrages classiques de métallurgie.

D'autres causes pouvant engendrer des défauts dans les couches minces telles que :

- ❖ Une grande différence entre les paramètres de maille de la couche et ceux du substrat.
- ❖ La présence de contraintes importantes dans la couche.
- ❖ La prolongation dans la couche de dislocations présentes à la surface du substrat.

4 Epitaxie

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance. Les séquences de croissance se décomposent comme suit : Les espèces, au moment de l'impact sur le substrat, perdent leur composante de vitesse de déplacement et sont absorbées physiquement sur la surface du substrat. Initialement, les espèces absorbées ne sont pas en équilibre thermodynamique avec le substrat, et se déplacent donc sur sa surface. Pendant ces déplacements, et lorsqu'elles arrivent dans des sites favorables elles ; créant des amas (clusters) qui iront en se développant. Ces amas, que l'on appelle Ilots ou noyaux, sont thermo-dynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les Ilots entrent en collision les uns avec les autres, ils se développent. Lorsqu'ils atteignent une certaine taille, les Ilots deviennent thermo-dynamiquement stables. On dit que le seuil de nucléation a été franchi. Cette étape, de formation d'Ilots stables, chimisorbés, et d'une dimension suffisante, s'appelle la nucléation.

Les Ilots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce qu'il s'atteignent une densité de nucléation dite la saturation. Cette densité de nucléation et la dimension moyenne des Ilots dépendent de plusieurs paramètres tels que l'énergie des espèces incidentes, leur quantité par unité de temps et de surface, les énergies d'activation, d'absorption, de désorption, la diffusion thermique, la température, la topologie et la nature chimique du substrat. Un Ilot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces absorbées ou perpendiculaire par impact direct des espèces incidentes sur l'Ilot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire. - L'étape suivante dans le processus de formation de la couche mince s'appelle la coalescence. Les Ilots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non

recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. On peut, pendant cette étape, observer la formation de nouveaux Ilots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'Ilot plus anciens.

4.1 Relation d'épitaxie

Selon la nature cristalline, l'orientation, la qualité de surface et la méthode d'élaboration utilisée, le dépôt peut être amorphe, polycristallin (texturé ou non), ou bien en relation cristallographique univoque avec le substrat. Dans ce dernier cas, on parle d'épitaxie. Il faut alors préciser la relation d'épitaxie, c'est-à-dire la relation d'orientation entre le substrat et le dépôt. L'information nécessaire réside dans la donnée des plans cristallins du substrat et du dépôt parallèle à l'interface et de deux directions du substrat du dépôt. Des critères qui utilisent des considérations géométriques simples ou énergétiques ont été proposés pour rendre compte et tenter de prévoir les relations interraciales. Les relations d'épitaxie entre un métal cubique à faces centrées et un métal cubique à corps centré selon leurs faces denses (111) et (110) respectivement, relèvent du critère de la ligne invariante. Ce critère dit que les deux cristaux s'orientent de façon qu'il y ait une direction dans le plan de l'interface qui ne subisse pas de déformation.

4.2 Mécanismes de relaxation

Lorsqu'il n'y a pas de relation d'épitaxie possible entre les phases naturelles du dépôt et du substrat, (par exemple à cause d'une forte différence de paramètre de maille), il arrive qu'une phase nouvelle soit stabilisée par le substrat ; par exemple, la phase cubique à faces centrées du Co est stabilisée sur le Cu (001), elle devient cubique centrée sur le Fe (001). Si le désaccord des paramètres de maille est plus faible, le dépôt s'accorde au substrat de manière pseudomorphe par déformation élastique. Dans les deux cas, l'énergie élastique et où l'énergie de la phase métastable augmentent proportionnellement avec l'épaisseur du dépôt. Par conséquent, le dépôt finit par relaxer vers sa phase naturelle pour une épaisseur critique qui dépend du mécanisme de relaxation : changement de structure similaire à une transformation martensitique, instabilités de la surface du dépôt, apparition de dislocations, croissance 3D, etc.

4.2.1 Instabilité de la surface

Lorsque le dépôt est cohérent, (continuité des plans atomiques du substrat dans la couche déposée) l'énergie élastique due au désaccord de paramètre de maille est proportionnelle à l'épaisseur. On peut montrer que l'énergie élastique pour une couche dont la hauteur varie sinusoïdalement (Fig.7b) est inférieure à celle d'une couche de hauteur homogène de même volume (Fig.7a). Cependant, cette réduction de l'énergie se paie par un supplément d'énergie superficielle.

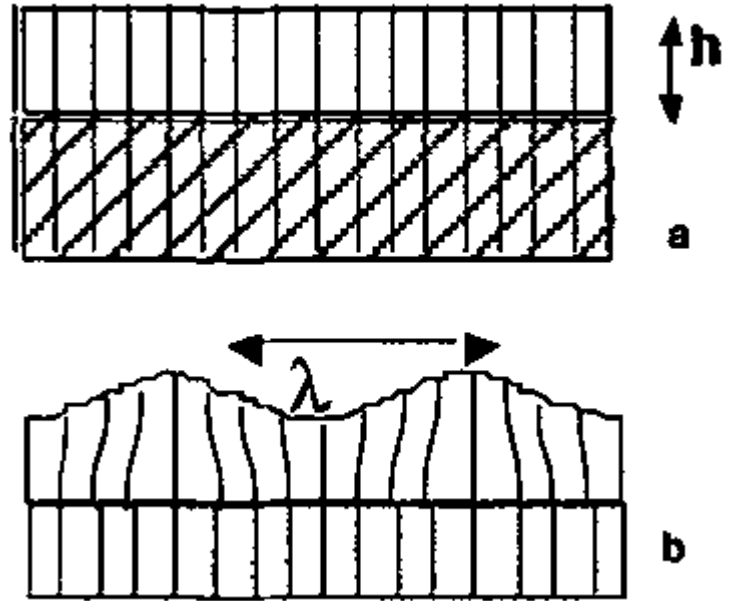


Fig. 1 Mécanismes de dislocation. a) Couche contrainte, b) Instabilité de surface

L'ondulation de la surface requiert un transport de matière qui peut se faire par la diffusion de surface, celle-ci étant déjà activée à la température de dépôt pour les métaux. Cette instabilité donne lieu à une ondulation de la surface dont la longueur d'onde caractéristique résulte d'un compromis entre l'énergie élastique qui constitue la force motrice, l'énergie de surface qui favorise les grandes longueurs d'onde et la diffusion en surface qui tend au contraire à favoriser les petites longueurs d'onde. On peut modéliser cet effet à partir du champ de potentiel chimique des ad-atomes soumis à la contrainte tangentielle et à la tension de surface due à la courbure locale :

$$\mu = \mu_0 - \gamma \Omega \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\Omega}{2M} (\sigma_{tt}(x)^2 - \sigma^2)$$

L'équation d'évolution de la hauteur s'écrit alors :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{D \Omega \delta \partial^2 h}{K T \partial x^2}$$

A l'instar de la théorie de la décomposition spinodale, les premiers stades de l'instabilité donnent une ondulation de la surface. On retient la longueur d'onde dont l'amplitude

s'accroît le plus rapidement. Ce type d'instabilités proposées théoriquement n'a cependant pas été clairement mis en évidence expérimentalement et constitue un sujet encore très controversé.

4.2.2 Introduction de dislocations

Un autre mode de relaxation largement rencontré consiste dans l'introduction de dislocations (Fig.8) qui glissent jusqu'à l'interface entre la couche figure : mécanisme de contrainte et le substrat ou au voisinage de l'interface (dislocations en "stand off") quand les modules élastiques de part et d'autre de l'interface sont différents. En suivant l'approche de Matthews, on peut exprimer l'énergie élastique totale comme la somme d'un terme d'énergie élastique de de déformation autour des dislocations proportionnelles seulement au logarithme de l'épaisseur :

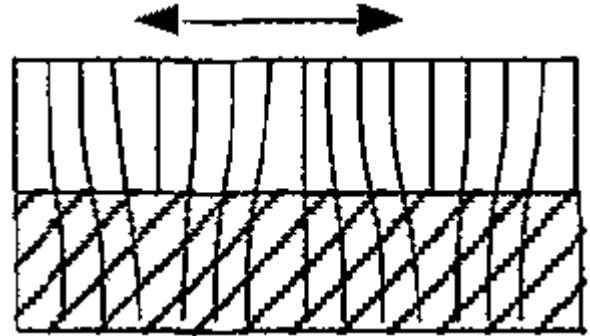


Fig. 10. Introduction de dislocation

$$E = \frac{2G(1 + \nu)}{1 - \nu} h \epsilon^2 + (f - \epsilon) \frac{G \cdot B}{2\pi(1 - \nu)} \left\{ \log\left(\frac{h}{b} + 1\right) \right\}$$

$$\text{Avec } f = \frac{a_{\text{Substrat}}}{a_{\text{dépôt}}} - 1$$

b est le module du vecteur de Burgers, ν le coefficient de Poisson et G le module de cisaillement. Un raisonnement basé sur une minimisation de l'énergie totale montre qu'au-delà d'une certaine épaisseur "critique" h_c , l'introduction de dislocations à l'interface est plus avantageuse. Depuis les travaux de Matthews, des modèles plus poussés ont été proposés, tenant compte du système de glissement réellement actif, de l'anisotropie élastique, de la différence de constantes élastiques entre le substrat et le dépôt etc.

L'épaisseur pour laquelle commence la relaxation peut être plus grande que ne l'indiquent les calculs d'équilibre (minimisation de l'énergie élastique) ; on met alors en cause une limitation cinétique de la nucléation et de la propagation des dislocations.

4.3 Influence de l'empilement

Lors de la réalisation de multicouches A/B pour étudier des propriétés physiques diverses ou pour les applications (optiques X, enregistrement magnétique), on cherche en général à minimiser la rugosité des interfaces et donc à obtenir une croissance bidimensionnelle pour toute la couche. Les modèles d'équilibre basés sur l'énergie superficielle interdisent la croissance bidimensionnelle simultanée des couches A/B et B/A . Néanmoins, de nombreux exemples montrent que la réalisation de super réseaux plans est heureusement possible. Citons les cas de Fe/Cu.

Chapitre II : Techniques de dépôt de couche mince

Introduction

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

Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives. La *source* qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer peut-être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs "pulvérisation". L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD "physical vapor deposition". La source solide est occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique. Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées. Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connues sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur, i.e. CVD "chemical vapor deposition".

1 Techniques d'élaboration

On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces à savoir :

1.1 Méthodes de dépôt de physiques (PVD),

telles que :

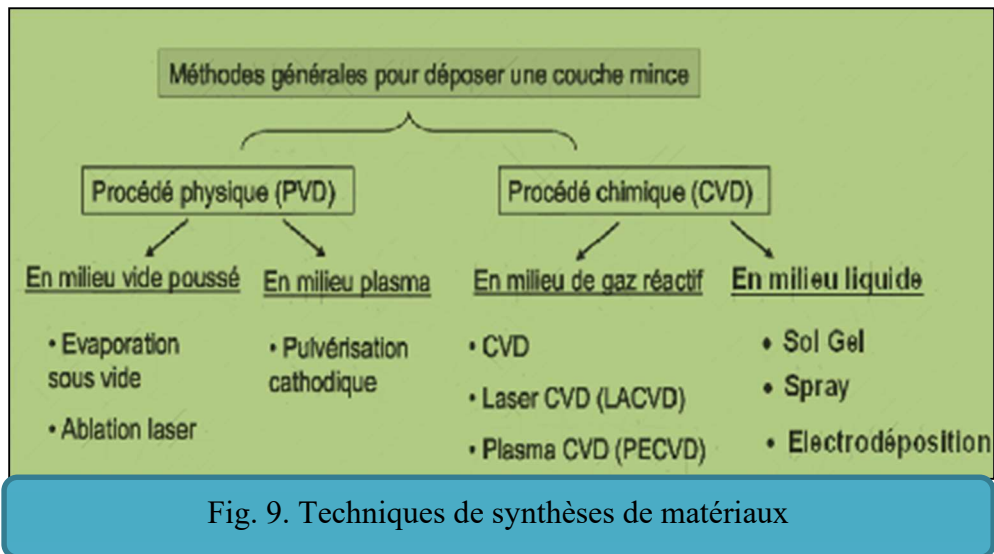
➤ Epitaxie

- Pulvérisation
- Evaporation.

1.2 Méthodes de dépôt chimiques (CVD), comme :

- CVD (Chemical Vapor Deposition)
- Electrodeposition
- Sol-Gel.

La figure ci-dessous représente quelques techniques de synthèse inclut dans les deux catégories principales.



Remarque

Les méthodes physiques sont en général utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont plus utilisées dans l'industrie, à cause de leur meilleur rendement (vitesse de dépôt plus grande).

2 Epitaxie

Étymologiquement, « épi » en grec signifie « sur » et « taxis », « arrangement ». L'**épitaxie** est une technique de croissance du cristal sur du cristal (substrat) où ce dernier joue le rôle de germe cristallin de croissance sur lequel on fait croître la nouvelle couche par un apport d'éléments constituant la nouvelle couche.

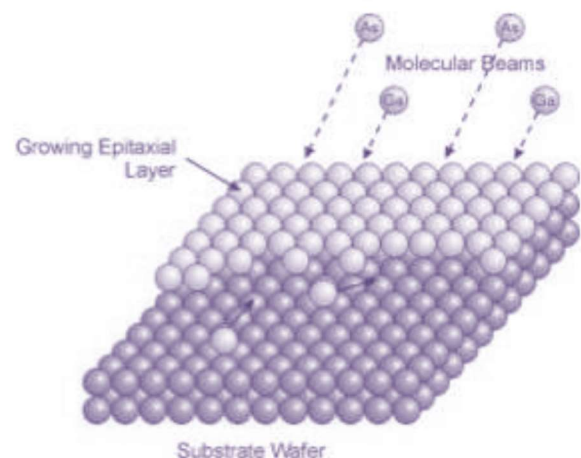


Fig. 11. Dépôt de couche d'épitaxie

2.1 Types d'épitaxies

On distingue *l'homo-épitaxie*, qui consiste à faire croître un cristal sur un cristal de nature chimique identique, et *l'hétéro-épitaxie*, dans laquelle les deux cristaux sont de natures chimiques différentes

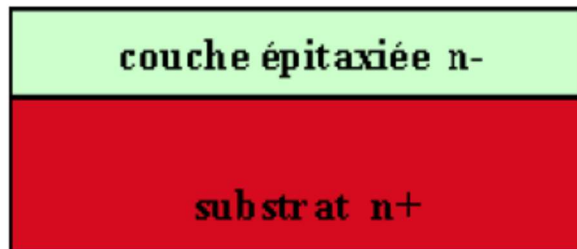
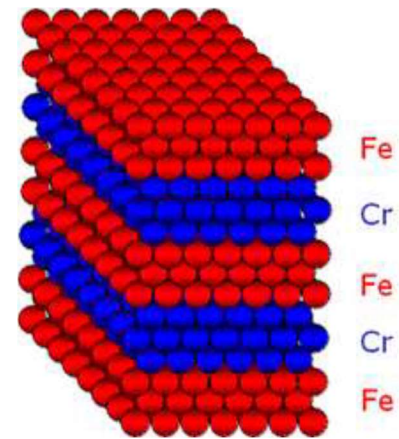


Fig. 12. Couche d'épitaxie a) Homo-épitaxie, b) hétéro-épitaxie



2.2 Conditions pour réaliser une épitaxie

Dans le cas de l'hétéroépitaxie, le substrat doit avoir, dans le plan de l'interface substrat-couche, mêmes symétries cristallines et des paramètres cristallins très voisins de celui de la couche que l'on souhaite faire croître ; La surface du substrat doit être propre et dépourvue de toutes sortes de défauts (cristallins, impuretés,...) ; La température au voisinage du substrat doit être élevée pour que les atomes déposés puissent acquérir une mobilité suffisante qui leur permet de trouver la bonne place à la surface du substrat au début du dépôt ou à la surface de la couche déjà déposée.

2.3 Mécanismes prépondérants dans la croissance épitaxiale

Au cours de la croissance épitaxiale passe par les étapes suivantes :

- Un atome arrive sur la surface et repart à cause de l'insuffisance de la liaison (A).
- Un atome tombe dans un trou du réseau et établit avec son environnement plusieurs liaisons qui le fixent définitivement dans le cristal (B).

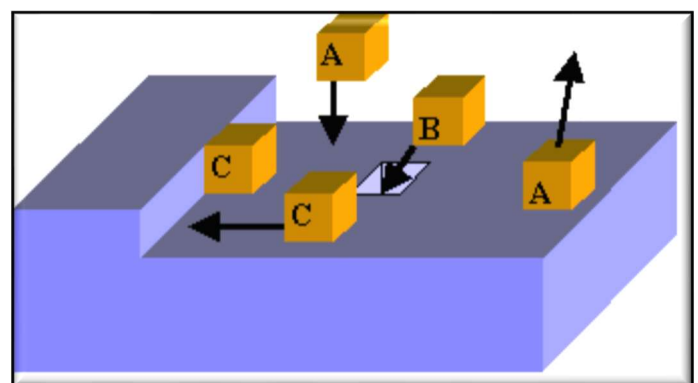


Fig. 13. Etapes d'épitaxie

- Un atome s'accroche sur le bord d'une marche et reste en moyenne lié (C).

2.4 Différentes techniques d'épitaxie

Il y a trois techniques d'épitaxie basé sur l'état de la matière et la pression utilisé. Chacune de ces techniques a ses avantages et ses inconvénients. On peut citez :

- Épitaxie en phase vapeur (VPE = Vapor Phase Epitaxy).
- Épitaxie en phase liquide (LPE = Liquid Phase Epitaxy).
- Épitaxie sous vide à l'aide de jets moléculaires (MBE = Molecular Beam Epitaxy)

2.4.1 Épitaxie par Jets Moléculaire (EJM ou MBE)

L'épitaxie par jets moléculaire est une technique qui permet de réaliser des dépôts monocristallins. Cette technique a été développée pour la croissance des semi-conducteurs (Si, GaAs, CdTe, ZnSe,...), car elle permet de réaliser des homo-épitaxies (matériau A sur support A) ou des hétéro-épitaxie (matériau B sur support A) à basse température (400-600°C pour Si), ce qui permet d'éliminer les problèmes de diffusion des dopants. La température du substrat TS doit être suffisante pour éliminer la condensation des atomes et faciliter leur réarrangement à sa surface.

L'opération de dépôt est conduite dans une enceinte ultravide (10^{-11} torr) où est placé un certain nombre de creusets contenant les matériaux à déposer et les différents dopants où les creusets sont portés à des températures élevées pour fournir des flux atomiques ou moléculaires qui se dirigent vers le substrat porté à une température convenable (550 °C pour une homoépitaxie de GaAs). Les dopants sont chauffés en même temps que les matériaux à déposer.

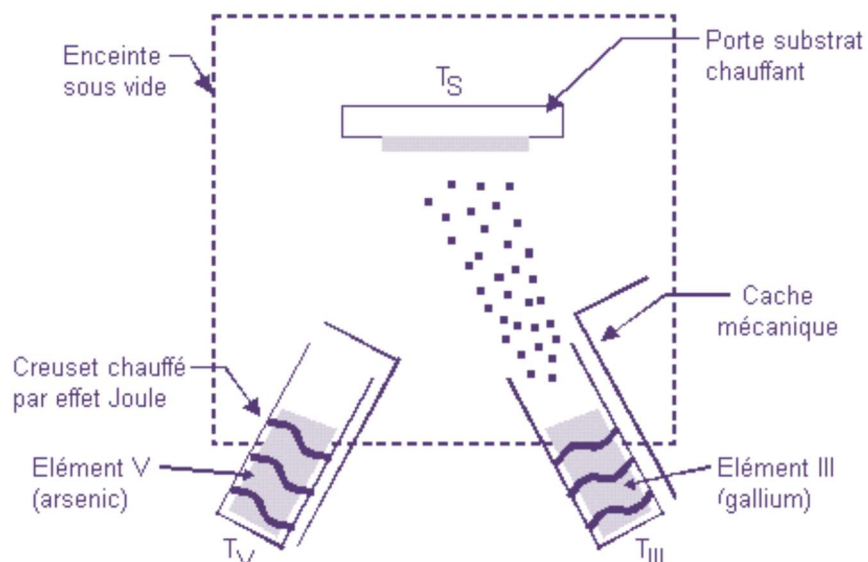


Fig. 14. Principe de la technique Epitaxie par Jets Moléculaire (EJM)

Le tableau 2. Rassemble les points principaux d'épitaxie par Jet moléculaire.

Tableau 1. Résumé des points principaux relatifs à l'épitaxie par MBE			
Vitesse de croissance	Préparation des substrats	Dopage	Température
De l'ordre du $\mu\text{m/h}$ N.B. : La vitesse de croissance est faible; ce qui constitue un avantage pour déposer des couches très minces	L'opération est conduite dans une enceinte ultravide (10-11 torr). Pour GaAs on a : -T du creuset As=300°C -T du creuset Ga=1000°C	L'opération est conduite dans une enceinte ultravide (10-11 torr). Pour GaAs on a : -T du creuset As=300°C -T du creuset Ga=1000°C	Température du Substrat 550°C pour GaAs

2.4.2 Épitaxie phase liquide

L'opération d'épitaxie en phase liquide est conduite dans un creuset en graphite de haute pureté sous atmosphère réductrice de H_2 . Cette technique est largement utilisée pour les semiconducteurs III-V (binaires, ternaires ou quaternaires). Ce creuset est doté d'un certain nombre de bains sous forme de puits confinés dans la structure du creuset (fig.....).

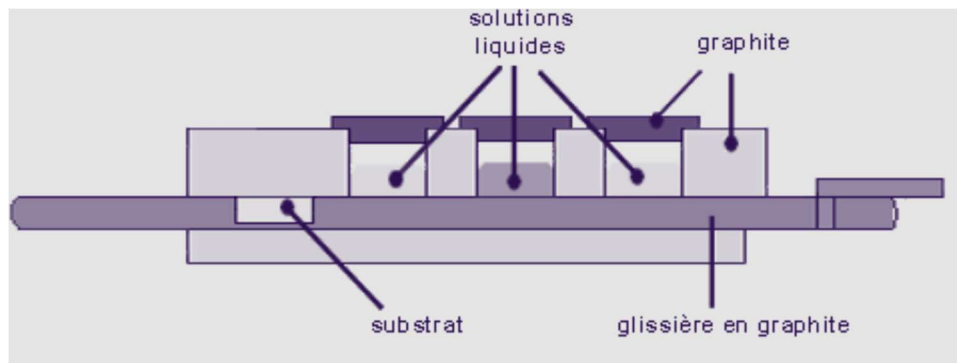


Fig. 15. Principe de la technique Epitaxie en phase liquide

Le

Tableau 2. Représente l'ensemble des points principaux de l'épitanie en phase liquide.

Tableau 2. Résumé des points principaux relatifs à l'épitanie en phase liquide			
Vitesse de croissance	Préparation des substrats	Procédé	Température
De l'ordre du $\mu\text{m}/\text{min}$.	Les dépôts sont précédés par un nettoyage in-situ des substrats (dissolution du substrat).	L'opération est conduite sous une atmosphère réductrice d' H_2 . Le creuset est refroidi lentement ($0.1^\circ\text{C}/\text{min}$)	730°C pour GaAs

2.4.3 Épitanie en phase Vapeur

En fonction des gaz en présence dans les réacteurs et en fonction de la nature du matériau en surface, le phénomène d'épitanie se produit ou non. Autrement dit, il est possible de trouver des conditions pour lesquelles on effectue une croissance sélective.

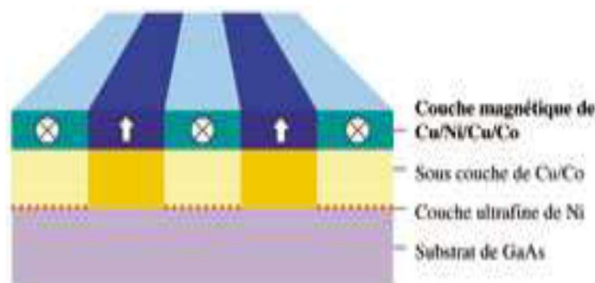


Fig. 16a) Croissance par épitanie sélective des nanostructures Cu/Ni/Cu/Co.

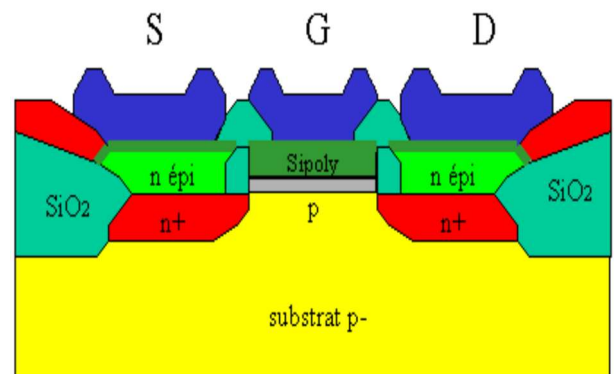


Fig. 16b) Les sources et drain ont été "épaissis" par épitanie sélective suivie d'une siliciuration

3 Les dépôts de couches minces

Les dépôts de couches minces peuvent être effectués dans des chambres de réaction, soit en phase liquide ou vapeur, soit deux voies.

3.1 Voie sèche

On part d'un solide fondu, et on opère la cristallisation par refroidissement de ce solide. L'alimentation est un solide fondu (donc un liquide ou une pâte), pur ou

mélange de plusieurs constituants. La sortie du procédé est constituée d'une ou plusieurs phases solides.

3.2 Voie humide ou cristallisation en solution

Le soluté est initialement en phase liquide dans un solvant. Il est cristallisé (solidification ordonnée selon une structure régulière) au sein de la solution soit par évaporation de solvant, soit par refroidissement de la solution, soit les deux. En sortie de procédé, on obtient ainsi 2 ou 3 phases : une phase vapeur (constituée de solvant pur), une phase solide cristallisée (qui peut contenir ou non du solvant), et une phase liquide contenant du solvant et du soluté dissous, en général à saturation et appelée "eaux mères" ou "liqueur mère".

3.3 Les dépôts en phase liquide- les dépôts sol-gel

Les essais de fixation de particules de composé à déposer selon les procédés classiques sont généralement effectués à partir des solutions de précurseurs de l'élément ou des particules de Composé en suspension.

Le dépôt effectué en phase liquide est réalisé selon la méthode dite sol-gel qui est la plus utilisée en ce mode de fixation. Les sels précurseurs de métal (X) utilisés sont généralement des alkoxydes.

3.4 Les dépôts en phase vapeur

Les techniques de fixation en phase vapeur PVD, CVD et notamment ALD sont actuellement en développement compte tenu des meilleurs résultats d'adhérence et de contrôle d'épaisseur de couche, en comparaison aux méthodes effectuées en phase liquide ou la méthode sol-gel. Un dépôt élaboré par PVD ou CVD est un revêtement mince ($\approx 10\mu\text{m}$ d'épaisseur) réalisé à basse pression dans une enceinte sous vide partiel ($< 10^{-1}$ mbar). D'une façon générale, cette technologie fait appel à trois composantes :

3.4.1 Une source

C'est l'endroit où le matériau à déposer (plaque métallique, bouteille de gaz,...) est concentré. C'est le siège de la dispersion de l'élément (X) sous forme d'atomes, d'ions, et plus généralement de vapeur

3.4.2 Un substrat

C'est la pièce à revêtir selon le phénomène de condensation de la matière issue de la source pour former des germes qui vont se développer jusqu'à conduire à la formation de la couche.

a) Substrats en verre (solide glass)

Le choix du verre comme substrat de dépôt a été adopté en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ($\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, et pour des raisons économiques, pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible et aussi pour des raisons économiques.

b) Substrats en silicium monocristallin

Ceux-ci sont adaptés avec la caractérisation optique dans le domaine de l'infrarouge, ou une résistivité élevée et une épaisseur relativement importante sont indispensables pour éviter, respectivement, l'absorption due aux porteurs libres et les effets d'interférence. Dans notre étude nous avons choisi ces substrats pour la détermination de l'indice de réfraction par ellipsométrie et éventuellement pour l'étude électrique de l'hétérojonction ZnO/C-Si.

3.4.2.1 Nettoyage des substrats

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit:

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- Dégraissage dans un bain de trichloréthylène pendant 5min.
- Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant 15 min.
- Rinçage à l'eau distillée.

- Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'Ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à l'Ultrason.
- Séchage à l'aide d'un séchoir.

Les substrats réactifs à l'air "cas de silicium" sont préalablement décapés par voie chimique dans un bain d'acide fluorhydrique, afin d'éliminer la couche d'oxyde ainsi produite. Cette opération est réalisée juste avant le dépôt afin d'éviter la formation d'oxyde durant le stockage du substrat.

3.4.3 Un milieu

C'est le siège compris entre la source et le substrat où s'effectue le transfert de la matière. C'est aussi le siège de réactions chimiques intervenant entre les atomes du matériau à déposer et un gaz (dépôts réactifs).

On différencie les Dépôts Chimiques en phase Vapeur (CVD) des Dépôts Physiques en phase Vapeur (PVD) par le moyen utilisé pour produire la vapeur.

- ❖ CVD: il résulte d'une réaction chimique ou de la décomposition de la molécule.
- ❖ PVD: il est produit par un phénomène purement physique (vaporisation par effet joule, pulvérisation, ...).

Les procédés de dépôt en phase vapeur sont décrits ci-dessous.

4 Les techniques de dépôts en phase vapeur

4.1 Les techniques PVD

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

- a) Le mode de la production de la vapeur
- b) L'état électrique du substrat
- c) La nature du gaz constituant le milieu.

4.1.1 L'évaporation sous vide

L'évaporation du matériau source peut être obtenue, soit par effet joule, par induction de chaleur, par bombardement ionique ou électronique ou par faisceau laser. Les dépôts sont réalisés sous vide poussé de façon à conférer une grande pureté aux couches. Plus la pression est basse, plus les trajectoires des particules vaporisées seront rectilignes. Dans ce cas, seules les parties du substrat directement en regard de la source seront recouvertes (Fig.17). Cette technique nécessite l'utilisation d'une puissance suffisante pour mettre en vapeur les composés les plus réfractaires. De plus, l'énergie des particules arrachées à la source est relativement faible, ce qui entraîne une adhérence médiocre.



Fig. 17a). Schéma de system d'évaporation sous vide

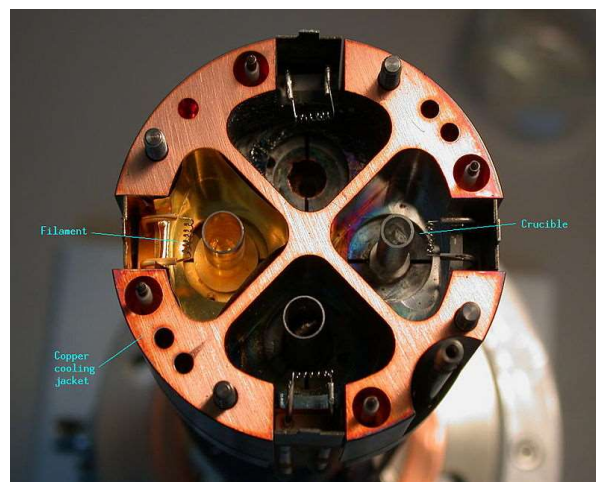


Fig. 17b) Système à quatre sources d'évaporation.

Industriellement, la technique d'évaporation est très utilisée en optique (filtres, paraboles de phares,), en décoration, pour le revêtement de substrats en feuilles (emballages, condensateurs,) .

4.1.2 Evaporateur thermique (Effet Joule)

Cette technique consiste à déposer dans un premier temps des grains, de la grenaille ou des petits bouts de fil du matériau à évaporer dans une nacelle en tungstène, tantale, molybdène ou carbone. La nacelle porte à haute température par effet Joule où les grains fondent puis le métal s'évapore et se dépose sur le substrat (Fig.18). Les images ci-dessous représentent les filaments, baskets et nacelle utilisés montées dans un évaporateur.

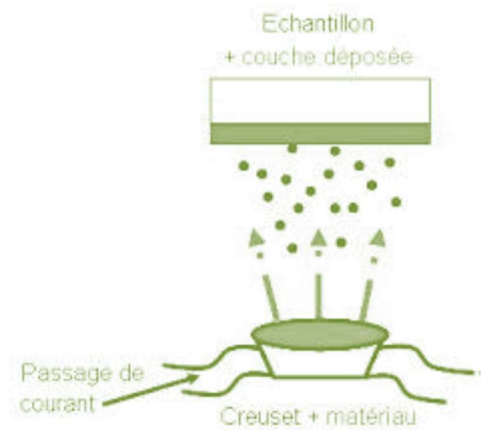


Fig. 18. Principe de la technique évaporateur thermique

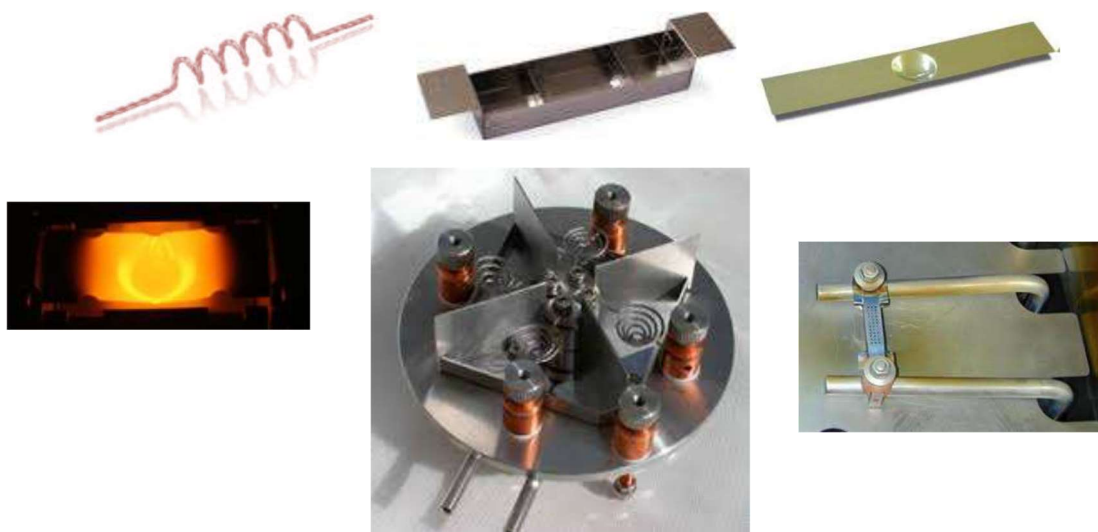


Fig. 19. Différents filaments et nacelles utilisés dans l'appareillage d'évaporateur

Comme toutes techniques, cette technique porte des avantages et inconvénients, on peut citer :

🔧 Avantages

1. Technique simple.
2. Dépôts adéquats pour le processus **lift-off**.

🔧 Inconvénients

1. Contamination potentielle par la nacelle elle-même,
2. Impossibilité d'évaporer des métaux à haute température de fusion.
3. Limite sur l'épaisseur de la couche déposée étant donnée la faible quantité de métal pouvant être déposée dans la nacelle.

Remarque : le processus lift-off est un dépôt de métal pour réaliser les contacts ohmiques. Ces processus passent par six étapes.

4.1.3 Evaporation par faisceau d'électrons

Cette technique permet de déposer le matériau (des grains, petits bouts de fil,.) dans un creuset. L'énergie cinétique des électrons est convertie en chaleur au point d'impact. Le flux d'énergie est alors de l'ordre de 10^4 W.cm^{-2} . Le faisceau est concentré à la surface du matériau si bien que le matériau en fusion peut être contenu dans un récipient refroidi. En fait, seule la surface du matériau est en fusion. Le matériau en contact avec les parois du creuset est solide. Ceci élimine les problèmes de contamination par le creuset et permet de déposer des couches de très grande pureté. La figure 20 résume le principe de la technique Evaporation par faisceau d'électrons avec l'irradiation de filament. Différent matériaux pour évaporation par faisceau d'électrons et types de creuset sont rassemblés dans la figure ci-dessous.

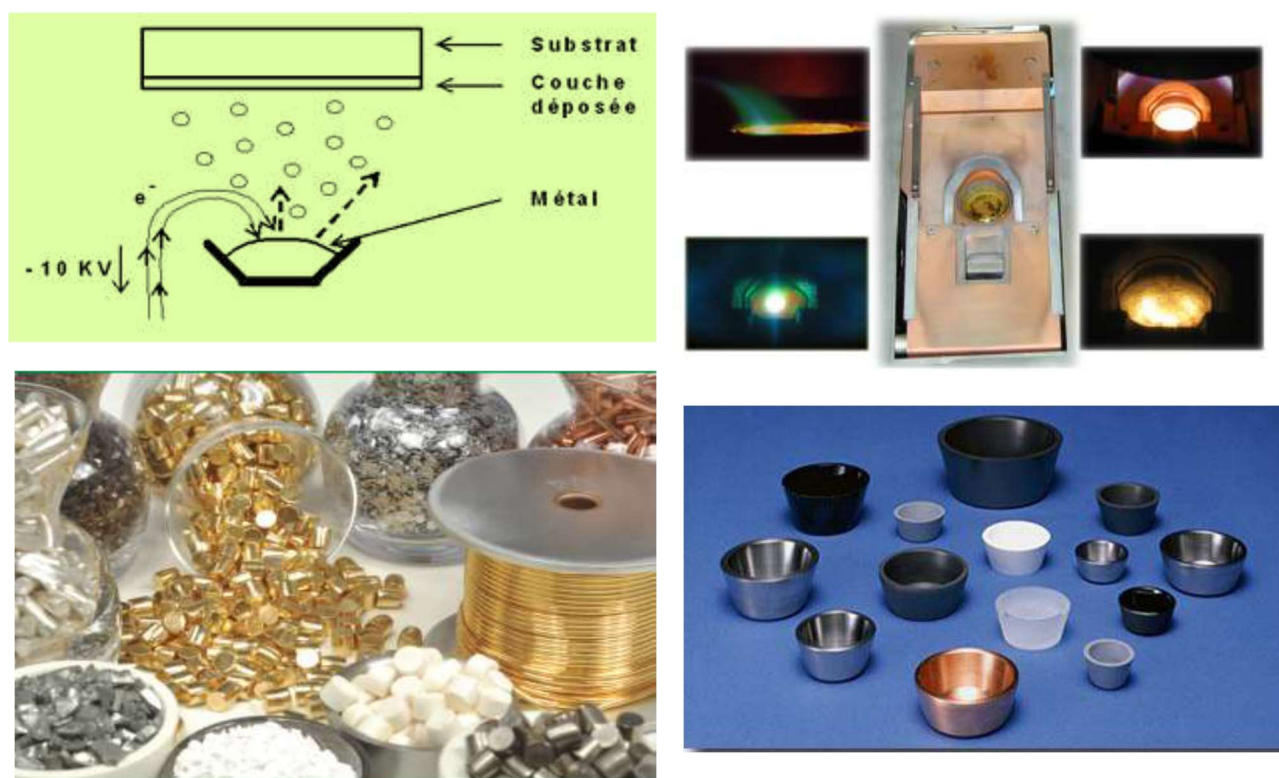


Fig. 20. Le principe de la technique Evaporation par faisceau d'électrons, Différents matériaux pour évaporation et creuset.

Les avantages principaux de cette technique sont :

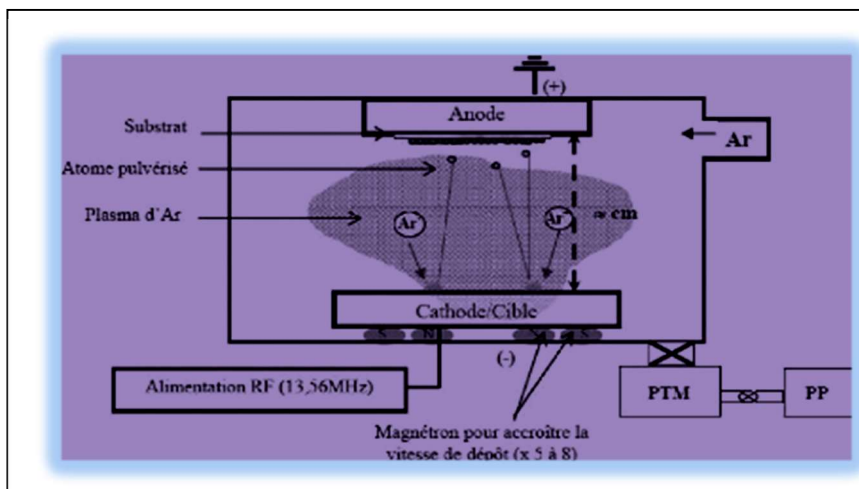
1. Pureté des couches déposées.
2. Dépôts dits "lift-off", nécessitant un flux incident proche de la normale de la surface du substrat.

Les inconvénients principaux liés à cette technique sont :

1. Emission de rayons X pouvant endommager les surfaces des substrats.
2. Ejection de gouttelettes hors du creuset pouvant se déposer sur les substrats dans le cas où une trop forte puissance est utilisée.
3. Dépôt par évaporation d'alliages est complexe et la composition de la couche déposée est difficile à maîtriser.

4.1.4 La pulvérisation cathodique

C'est une technique de dépôt de couches minces qui permet la synthèse de plusieurs matériaux par application d'une ddp entre la cible et les parois du réacteur. Une tension électrique suffisante est appliquée entre les deux électrodes provoquant l'ionisation de l'atmosphère (composée en général d'argon) et la création d'un plasma de décharge lumineuse (Fig 21). Les ions présents sont alors accélérés jusqu'à la cathode (la cible ou source du matériau à déposer). La mise en phase vapeur se fait suivant un processus purement mécanique, par transfert de l'énergie cinétique des ions aux atomes de la cible qui seront éjectés. Cette technique a été développée initialement pour déposer des couches minces métalliques difficiles à évaporer.



- Ejecter des particules de la surface d'un solide par le bombardement de cette surface avec des particules

- L'arrachage d'atomes superficiels se produira lorsque l'énergie effectivement transférée dépassera l'énergie de liaison des atomes.

Fig.21. Schéma représente le principe de la technique de pulvérisation cathodique.

Il y a deux modes de pulvérisation cathodiques, le mode DC et RF. Mode DC est adapté aux matériaux conducteurs ; Mode RF est adapté pour tous les matériaux, simples ou composés, réfractaires ou non, conducteurs ou diélectriques. Modes DC magnétron ou RF magnétron ajout de d'aimants pour augmenter le rendement (la vitesse du dépôt).



Fig.22. a) Appareillage de pulvérisation cathodique, b) Cibles utilisées dans la chambre de réaction

4.1.4.1 Etapes de fonctionnement de pulvérisation cathodique (sputtering)

- Injection du gaz plasmagène (généralement Ar) à faible pression.
- Création du plasma par application d'une ddp (DC ou RF).
- Ionisation des atomes du gaz plasmagène (Ar^+).
- Accélération des ions du gaz par la ddp appliquée.
- Bombardement des atomes de la cible par les ions accélérés.
- Dépôt des atomes arrachés de la cible sur le substrat.

✚ Avantages liés à cette technique

1. Procédés basse température.
2. Possibilité de pulvériser relativement facilement des matériaux possédant de très hauts points de fusion.
3. Composition de la couche proche de celle de la cible servant de source de Matériau.
4. Bonne adhérence des couches développées et bonne couverture des marches.
5. Large gamme de revêtements métalliques et céramiques possibles.
6. Accroissement de la densité des couches en croissance. Élimination des impuretés et des espèces non suffisamment adhérentes.

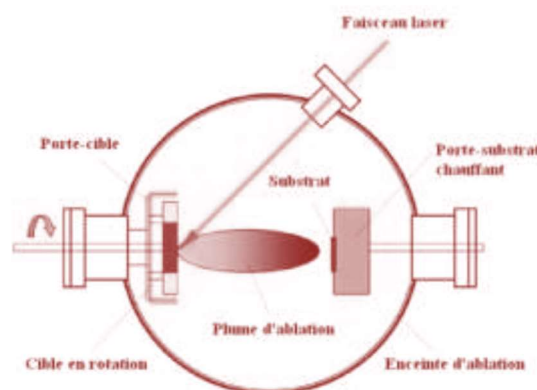
✚ Inconvénients de la technique

1. Contrôle de croissance en couche par couche difficile.
2. Vitesse de croissance limitée.

3. Dégradation possible pour les substrats les plus sensibles.

4.1.5 Ablation laser

Le perçage, la gravure et l'évaporation d'un matériau par un faisceau laser est un ensemble de phénomènes thermiques, le matériau passe par un échauffement thermique. Dans l'ablation laser, le faisceau est un laser UV qui utilise un procédé photochimique pour couper les liaisons chimiques et arracher la matière qui se dépose sur un substrat.



5.1.5. Fig.23. Appareillage d'Ablation laser

+ Avantages et inconvénients de l'ablation laser

1. Autorise un contrôle très précis des conditions d'utilisation. Elle peut prendre place sous ultravide ou atmosphère contrôlée, autorisant ainsi un contrôle précis de la stœchiométrie du dépôt.
2. Présente peu de limites sur les substrats employables étant donné l'énergie des espèces chimiques ablatées et les conditions de dépôt.
1. En revanche, elle présente l'inconvénient d'être très directive, ce qui limite les dimensions des dépôts et la vitesse de dépôt.

4.1.6 La pulvérisation par faisceau d'ions

La vapeur résulte de l'interaction entre la cible (source) et des ions possédant une forte énergie cinétique. Les ions ne sont pas générés autour de la source, mais proviennent d'un canon à ions. Cette technique un peu plus souple que la précédente, permet l'utilisation d'ions plus énergétiques qu'en pulvérisation cathodique.

5 Les techniques CVD

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact, soit avec un autre gaz au voisinage de la surface du substrat, soit avec la surface elle-même. Une ou plusieurs réactions chimiques est provoquée pour donner un produit solide. Les autres produits de la réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur. Les dépôts se font à pression variable et nécessitent un rapport énergétique pour favoriser ces réactions.

La CVD possède de nombreux avantages. Elle permet une bonne adhérence des couches, un contrôle de la stœchiométrie et de la composition des films, et le

recouvrement uniforme de pièces de formes complexes. Cette technique ne nécessite pas non plus un vide aussi poussé que les dépôts physiques en phase vapeur (“Physical Vapor Deposition”, PVD).

L’inconvénient majeur de cette technique est la nécessité d’opérer à de hautes températures

(800-1100°C), ce qui limite le choix des substrats. C’est également un procédé d’équilibre, ne convenant pas à l’obtention de phases métastables. Enfin, la CVD nécessite souvent des précurseurs peu stables et toxiques, avec des sous-produits de réaction pouvant se déposer sur les zones chauffées du réacteur.

5.1 Electrodeposition

Le substrat ou la pièce à recouvrir par électrodéposition est placée, après un nettoyage adéquat, dans une cuve contenant un sel métallique en solution. Le substrat ou la pièce est connecté au pôle négatif alors que le métal à déposer est connecté au pôle positif. Sous l’action du courant électrique, les

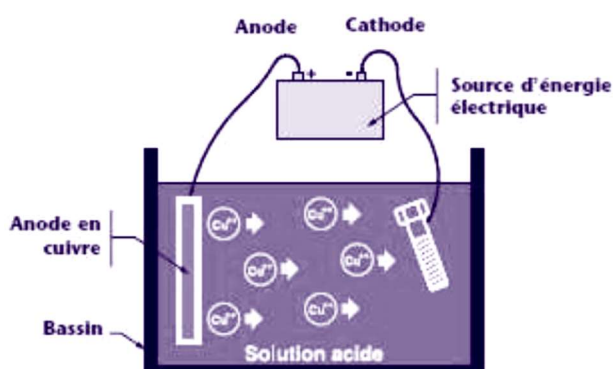


Fig.24. Schéma de la technique de l’électrodéposition.

ions métalliques se déposent sur le substrat ou la pièce et forment un film métallique. Dans cette technique, quelques conditions à vérifier pour que le dépôt se réalise. Il faut se mettre dans des conditions qui ne favorisent pas la réduction du solvant. Il faut donc que le dégagement d’hydrogène se trouve à un potentiel plus bas que le potentiel de réduction du métal à la fois sur le matériaux substrat et sur le métal lui-même.

5.2 La technique Sol-gel

Le procédé sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Il s'apparente à celui qu'utilisent les chimistes pour fabriquer un matériau polymère. L'intérêt des gels accordé aux gels ne se limite pas à leurs propriétés physico-chimiques, mais il est lié aussi et surtout aux importantes possibilités qu'offre l'état colloïdal dans le domaine de l'élaboration des matériaux. Les solides de basse dimensionnalité, préparés à partir d'un empilement de feuillets ou d'une juxtaposition de fibres sont considérés comme des matériaux de choix pour les procédés sol-gel. Le choix de cette technique basée sur la possibilité d'ajuster la viscosité des sols et des gels nous permet d'élaborer facilement des films par trempage (dip-coating), pulvérisation (spray) ou dépôt à la tournette (spin-coating). Le résultat est l'augmentation considérable de l'anisotropie initiale du matériau, avec une amélioration notable de la réactivité chimique. Le processus de dépôt de particules de composé selon la méthode sol-gel est décrit comme suit :

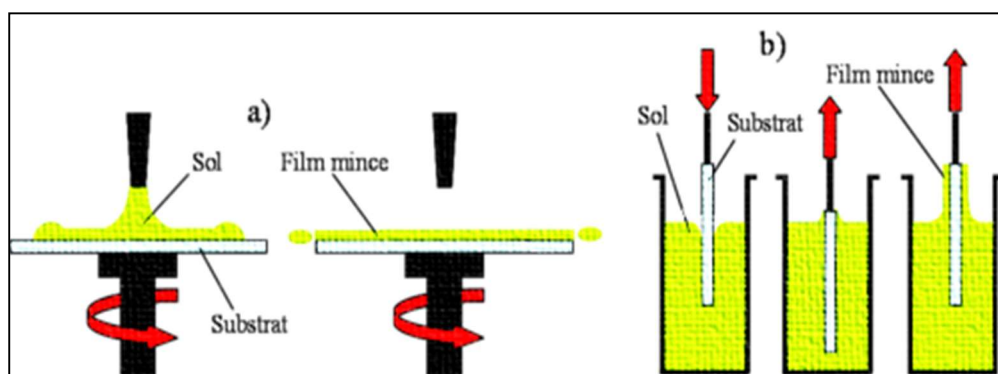


Fig.25. Schéma représentant le principe a) de la centrifugation et b) du trempage pour la préparation de film mince

- . Mise en solution du sel précurseur de X dans un solvant organique
- . Hydrolyse de la solution de sel précurseur de X conduisant à la formation du gel
- . Trempe du substrat dans le gel formé. La fixation peut se faire, soit par trempage (dip-coating), soit par tournette (spin-coating)
- . Tirage de la plaque du substrat
- . Evaporation du solvant organique
- . Calcination de la couche déposée sur le substrat.

Les précurseurs (réactifs chimiques qui permettent d'amorcer la réaction) sont, pour sole-gel, soient des alcoolates (alcoxyde de formule $M(OR)_n$ où M est un métal, par exemple Zn , et R un groupe organique alkyle C_nH_{n-1}) ou bien des sels métalliques.

5.2.1 Voies de synthèse sol-gel

Il existe deux voies de synthèse de matériaux par la technique sol-gel :

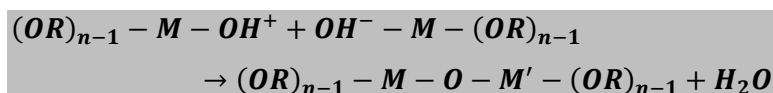
- ✚ **Voie inorganique ou colloïdale** : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse.
- ✚ **Voie métallo-organique ou polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques.

La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des précurseurs. C'est la réaction d'hydrolyse. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol » par le biais de réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel ».



Qui est une réaction d'hydrolyse.

Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aquagel ou hydrogel, si c'est de l'alcool, on parle d'alcogel.



Qui est une réaction de condensation-polymérisation

5.3 Méthode hydrothermale

La méthode de synthèse hydrothermale consiste à utiliser l'une des nombreuses techniques de cristallisation des substances. Il le fait généralement à un niveau de pression de vapeur élevé et en utilisant une solution aqueuse à haute température ; il est donc appelé « Hydro » + « Thermal » = méthode hydrothermale. Les constituants de la méthode Hydrothermale sont illustrés au figure 26.



Fig.26. Schéma représentant l'autoclave

En termes simples, la synthèse hydrothermale est décrite comme un moyen artificiel de synthétiser le matériau. En outre, cela dépend de la solubilité de la solution aqueuse sous l'eau chaude et des niveaux de température plus élevés. Un contenant solide dans le réacteur hydrothermal « Autoclave » et rempli avec une solution. Le processus veut un maintien constant de la différence de température entre les extrémités opposées du compartiment de cristallisation.

5.3.1 Principe du procédé Hydrothermale

La technique hydrothermale pour la synthèse des nanoparticules doit utiliser une instrumentation spéciale, appelée réacteur autoclave hydrothermal (**Fig 27**). C'est un style spécifique de navire solide que nous avons l'intention de faire face à des températures élevées et à de meilleurs niveaux de pression de l'intérieur.

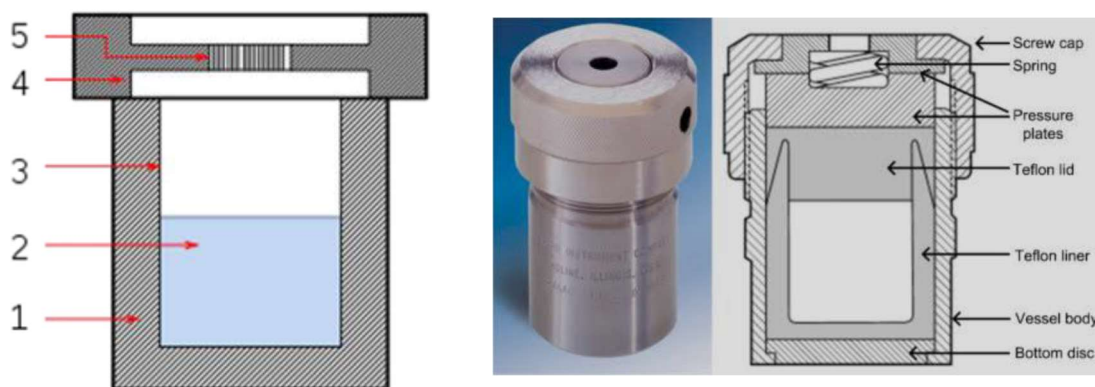


Fig.27. Parties constituant de l'autoclave

- (1) Autoclave en acier inoxydable
- (2) Solution de précurseur
- (3) Revêtement en téflon
- (4) Couvercle en acier inoxydable
- (5) Ressort

Le réacteur autoclave est constitué de cuves cylindriques épaisses et à parois en acier à fermeture hermétique. De même, cela l'aide à supporter des niveaux élevés de chaleur et de pression régulièrement et en toute sécurité, pendant une longue période. De plus, le tissu de l'autoclave doit également être résistant aux solvants. Alors que la partie la plus vitale du réacteur autoclave hydrothermal est probablement la « fermeture ». En dehors de cela, les joints sont une partie successive nécessaire de l'autoclave.

5.3.2 Avantages de la méthode de synthèse

Voici quelques-uns des principaux avantages de l'utilisation de la méthodologie de synthèse hydrothermale des nanoparticules, par rapport à d'autres méthodes, pour la cristallisation et la synthèse des nanomatériaux :

- ❖ Capable de produire des phases cristallines qui ne sont pas stables à des températures plus élevées en toute sécurité.
- ❖ Fait pousser des matériaux connus pour avoir une pression de vapeur plus élevée à mesure que leur point de fusion se rapproche.
- ❖ Crée des cristaux et des nanoparticules de plus grande taille et de haute qualité, avec un contrôle sur leur contenu et leur composition.

5.4 Méthode Solvothermale

La synthèse Solvothermale est une méthode de production de composés chimiques. Elle est très similaire à la voie hydrothermale (où la synthèse est réalisée dans un autoclave en acier inoxydable), la seule différence étant que la solution de précurseur est généralement non aqueuse. L'utilisation de la voie Solvothermale permet d'obtenir les avantages à la fois des voies sol-gel et hydrothermales. Ainsi, la synthèse Solvothermale permet un contrôle précis de la taille, de la distribution de forme et de la cristallinité des nanoparticules d'oxyde métallique ou des produits de nanostructure. Ces caractéristiques peuvent être modifiées en changeant certains paramètres expérimentaux, notamment la température de réaction, le temps de réaction, le type de solvant, le type de tensioactif et le type de précurseur.

5.5 La technique APCVD

Cette technique a été utilisée à l'origine pour des dépôts CVD de semiconducteurs, surtout à des températures très élevées autour de C 1000o. Plus que pour le dépôt du silicium polycristallin ou amorphe, cette méthode était employée pour la croissance épitaxiale des couches de silicium, ce qui est possible même à des températures autour de C 600o en utilisant du SiH_2Cl_2 ; et des systèmes de purification de gaz. Dans ce cas cependant les vitesses de croissance ne sont plus très grandes ($\approx 1\text{nm/min}$). Dans le domaine de fabrication de couches amorphes à environ C 600o , les vitesses atteignent environ 5-10 Å/s [5]. Pour déposer

directement du matériau polycristallin, la température doit être au-dessus de plus compatible avec des substrats de verre.

5.6 La CVD thermique

Dans ce cas, c'est la température du substrat qui fournit l'énergie nécessaire à l'activation de la réaction ainsi que la diffusion dans le substrat des atomes apportés à la surface. Cette température peut être obtenue par:

- Chauffage direct par passage d'un courant électrique dans le substrat
- Chauffage par induction haute fréquence : limite le choix du substrat puisque celui-ci doit être conducteur électrique et thermique
- Chauffage par radiation thermique : peut s'appliquer aux substrats mauvais conducteurs électriques.

5.7 MOCVD (Organo-Metallic CVD)

Les précurseurs utilisés sont des composés organo-métalliques qui comportent, dans leur structure, des liaisons caractéristiques des matériaux à déposer. L'instabilité thermique de ces composés permet d'obtenir leur décomposition et leur réaction à plus basse température. Cependant, des réactions parasites peuvent apparaître, entraînant l'introduction d'impuretés au sein de la couche. L'intérêt industriel pour cette technique est encore limité du fait du prix élevé de ces précurseurs ainsi que de leur toxicité.

5.8 LCVD (Laser CVD)

Cette technique consiste à irradier, grâce à un faisceau laser continu ou pulsé, soit très localement la surface du substrat (auquel cas la réaction chimique a lieu par simple activation thermique), soit la phase vapeur de façon à provoquer l'excitation des molécules et ainsi augmenter la réactivité des espèces gazeuses. Cette technique est aussi utilisée pour obtenir des dépôts dans des zones très localisées, notamment en micro-électronique, mais très limitée industriellement du fait de son coût.

5.9 PECVD (Plasma-Enhanced CVD)

Dans ce procédé, le plasma, généralement induit par un champ haute-fréquence (microonde ou radiofréquence), interagit avec la phase gazeuse pour former des espèces actives chimiquement, tels des ions et des radicaux libres.

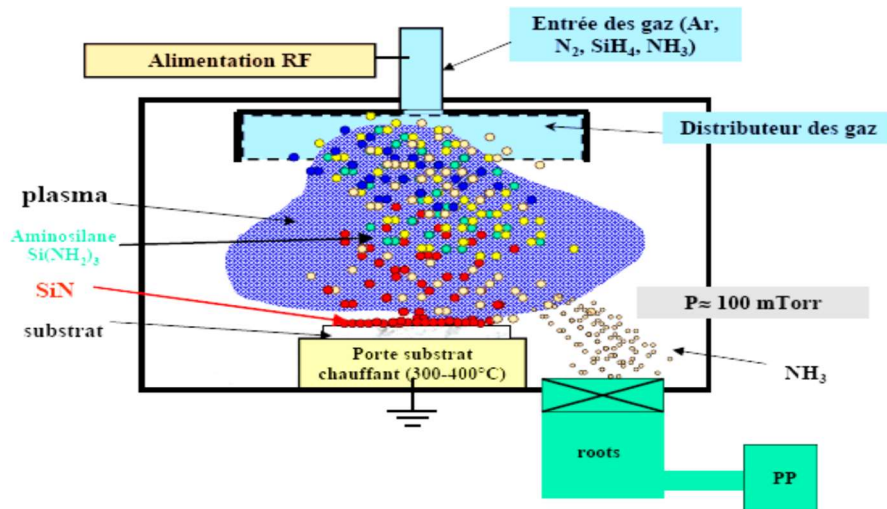


Fig.28. Principe de la technique PECVD

Ce procédé

permet les températures de dépôt les plus faibles (25-400 °C) autorisant alors l'utilisation de tout type de substrat. De plus, les vitesses de dépôt atteintes sont supérieures à celles d'un procédé CVD classique. Cependant, en raison des températures très basses, l'élimination des produits de réaction parasites est difficile, et on observe parfois leur incorporation dans les films en croissance. De plus, le bombardement du substrat par des particules énergétiques peut entraîner des défauts microstructuraux et de contraintes résiduelles importantes.

5.10 La technique ALD

La technique ALD (Atomic Layer Deposition) est utilisée pour pallier aux conditions sévères de température et de pression pour réaliser le dépôt en phase vapeur. Le procédé ALD, développé dans les années 70, est une technique particulière du dépôt en phase vapeur ou CVD. Dans les procédés CVD, les précurseurs gazeux des éléments à déposer sont mélangés, transportés ensemble et de façon constante pendant le dépôt d'une couche mince. Par contre, dans les procédés ALD, ils sont introduits chacun à leur tour au contact de la surface du substrat.

Dans le procédé ALD, la croissance de la monocouche est assurée par la succession des pulses du précurseur du métal à déposer sur la surface du substrat. Le réacteur est purgé après chaque dépôt pour éliminer toutes les espèces qui n'ont pas réagi et qui sont physisorbées, ainsi que les sous-produits éventuels de la réaction de chimisorption. Le cycle est répété autant de fois que nécessaire pour produire l'épaisseur désirée.

6 Applications

Les dépôts en phase vapeur sont exploités industriellement pour leurs propriétés

:

- Mécaniques- résistance à l'érosion, l'abrasion et au frottement
- Optiques-: réflexion, transmission, détection de rayonnement
- Electriques-conduction, isolation
- Physico-chimiques- barrière de diffusion, résistance à la corrosion, catalyse

Les techniques de dépôt en phase vapeur s'effectuent généralement à très hautes températures limitant ainsi le choix du substrat à utiliser et le domaine d'application.

7 Avantage et inconvénients des différents procédés

Les techniques PVD, essentiellement les pulvérisations ioniques sont utilisées avec succès pour déposer de couches de tailles au-dessus de 70 nm. Pour des tailles inférieures, la conformité et le contrôle de l'épaisseur ne sont plus satisfaisants par PVD.

Les méthodes CVD présentent plusieurs points forts par rapport à la PVD :

- ✚ Une meilleure conformité des films due à la participation active de la surface du substrat dans le procédé de dépôt.
- ✚ Un meilleur contrôle de la composition.
- ✚ Les dépôts peuvent être sélectifs dans certaines conditions.
- ✚ Les recuits ne sont pas toujours nécessaires.
- ✚ La capacité de traitement importante qui permet de baisser les coûts de production.

Chapitre 3 : Croissance de dépôts sur substrats

1 Les Co-dépôts

A température ambiante, bien que la phase ordonnée soit thermodynamiquement stable, nous n'avons observé que de la structure désordonnée. Le dépôt est un processus hors d'équilibre. A température ambiante, les mobilités en surface ou en volume ne sont pas suffisantes pour permettre le retour vers l'équilibre. Cependant, la température de transition ordre-désordre étant suffisamment élevée nous avons pu obtenir la mise en ordre en augmentant la température du substrat tout en restant en dessous de cette température limite.

2 Dépôt couches par couches

Pour déposer d'une température de dépôt plus basse, nous avons tenté d'élaborer à température ambiante une structure par le dépôt des plans atomiques de l'élément ou de composé. L'état d'ordre obtenu est toujours faible, avec une augmentation de température atteindre un état bien ordonné (structuré). On peut exprimer cette analyse par la technique de XRD ou l'intensité de pic faible (désordonné) fort (ordonné) et le décalage de celle-ci. Cependant, cet état est bien sûr du à l'incertitude sur les flux d'évaporation et la difficulté de déposer exactement un plan atomique durant le temps nominal correspondant. Nous appelons ce type de dépôt couche par couche et la technique qui peut contrôler ce dépôt de couche atomique est la technique RHEED.

3 Ordre à courte distance

On s'intéresse ici à la matière à l'état condensé, c'est-à-dire non gazeux, mais sans distinguer a priori entre l'état solide et l'état liquide. Si l'on trace la probabilité de trouver un atome (ou un ion) en fonction de la distance à une particule (atome,

ion) de référence, on trouve des oscillations plus ou moins régulières autour de distances caractéristiques, multiples d'une distance unitaire qui correspond à un type de liaison donné. L'arrangement des atomes à petite échelle n'est donc pas aléatoire : on parle d'ordre à courte distance. A l'état condensé, les atomes (ou ions) sont empilés de la manière la plus compacte possible compte tenu des contraintes de direction des liaisons (pour les liaisons covalentes), de stœchiométrie, de neutralité électrique (liaisons ioniques), éléments d'espèces chimiques différentes et de coordinence (nombre de liaisons par atome).

4 Les défauts dans les couches minces

Les structures cristallines sont en réalité très rarement parfaites. On y trouve une grande variété de défauts qui jouent un rôle fondamental envers les propriétés des matériaux. Ils sont décrits ici sans préjuger, pour le moment, des avantages et inconvénients liés à leur existence. Les défauts sont généralement classés selon le nombre de dimensions de l'espace qui sont concernées. Tous possèdent une énergie propre qui gouverne leur apparition et leur agencement dans le cristal.

Ils existent dans les couches minces réelles deux sortes de défauts : les défauts intrinsèques et extrinsèques. Ils se manifestent en volume de la couche mince, à la surface de celle-ci et à l'interface couche mince/substrat. Leur présence dans les couches minces est due aux techniques de dépôt et de dopage utilisées et à la nature de la surface du substrat. On retrouve dans les couches minces, en plus des défauts de surface, les défauts ponctuels et linéaires des matériaux cristallins massifs. Ainsi les dislocations sont également des défauts linéaires intrinsèques des couches minces. De même les lacunes et l'occupation irrégulière par les atomes des sites interstitiels représentent les défauts ponctuels intrinsèques des couches minces. Les défauts extrinsèques des couches minces sont également des défauts ponctuels et linéaires. Leur apparition dans les couches minces est provoquée par l'incorporation volontaire ou involontaire d'impureté dans la matrice de la couche mince et à la formation d'une interface couche mince/substrat stable.

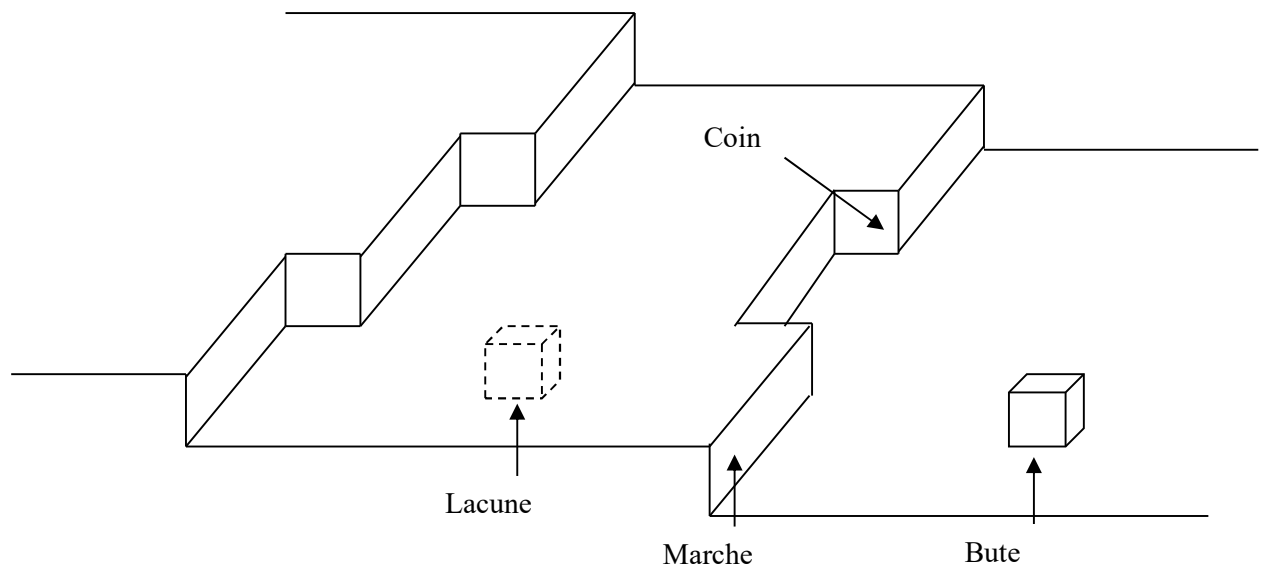


Fig 29. Schéma représente les différents défauts en surface

Chapitre 4 : Mise en ordre et morphologie de surface

Introduction

L'absence de mise en ordre significative par recuit d'une couche désordonnée dans des conditions expérimentales tel que la température et la durée similaires à celles du co-dépôt montre que la mise en ordre se fait au moment du dépôt. Les observations qui sont faite par diffraction d'électrons, microscopie tunnel et spectrométrie Auger indiquent le rôle essentiel de la surface en cours de croissance sur cette mise en ordre.

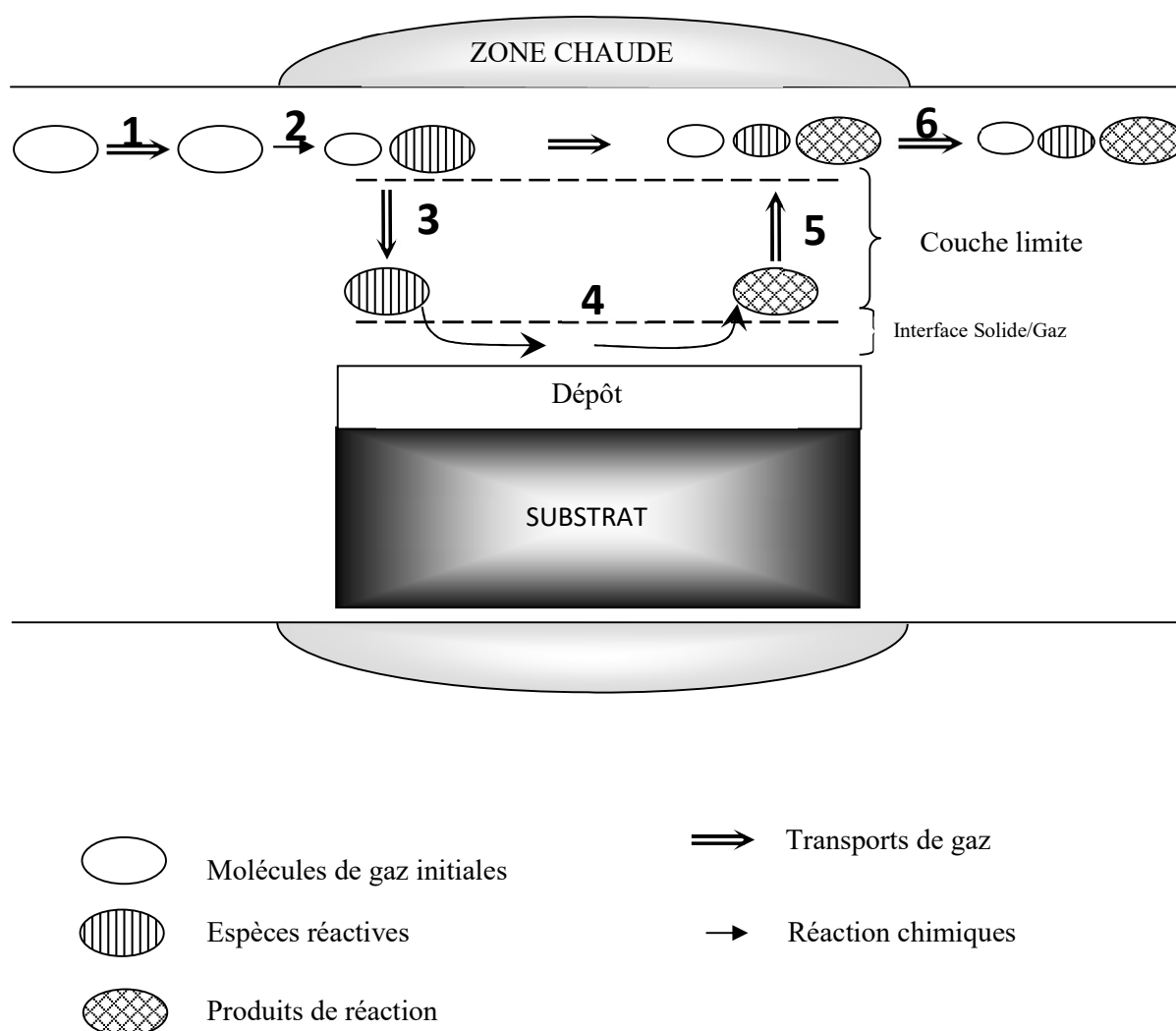
1 La surface en cours de croissance

Lors de la croissance bidimensionnelle (couches atomiques après couches atomiques), la rugosité de la surface liée à la densité de marches atomiques varie avec le remplissage des couches atomiques. Elle est minimale quand les couches sont complètes. Cela donne lieu à un régime de croissance avec des oscillations de réflectivité qui ont été observées par diverses techniques : diffraction d'électrons, diffraction de rayons X.

La caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite à savoir que le support influence très fortement les propriétés de la couche qui est déposée. La figure 30 représente les phénomènes de surface. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur aura des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre, ou un substrat monocristallin en silicium par exemple.

Pour obtenir un film mince de métal A, on envoie des atomes A sur un substrat B, la qualité du film ainsi obtenu dépend des compatibilités géométrique et chimique (ou électronique) des matériaux A et B. Lorsque le dépôt et le substrat sont de même nature ces désaccords disparaissent d'eux-mêmes et la qualité des films obtenus dépend

uniquement de la vitesse de déposition des atomes incidents et de la température du substrat. En effet, ce dernier est soumis à un flux d'atomes incidents lesquels peuvent, une fois déposés sur la surface, se déplacer figure 30.



1. Transport par convection forcée
 2. Réactions chimiques en phase homogène
 3. Transport par diffusion
 4. Réaction chimiques hétérogènes
 5. Transport par diffusion
 6. Transport par convection forcée
- (a) Adsorption des espèces réactives
 (b) Réactions à la surface
 © Désorption des produits gazeux

Fig. 30. Phénomènes de surfaces

Considérons un site (I) du substrat sur lequel un atome vient d'arriver : si cet atome a le temps de se déplacer (Fig. 31 : cas a) avant qu'un nouvel atome n'arrive en(I), (I) pourra de nouveau être occupé et ainsi de suite... . si au contraire(cas b), le premier

atome en (I), y reste, un second incident trouvera la place occupée et se posera sur le précédent. On voit donc que deux échelles de temps en compétition :

- Le temps nécessaire à un atome pour se déplacer sur la surface.
- Le temps s'écoulant entre les arrivées successives de deux atomes incidents sur un même site de la surface.

Le premier est caractéristique de la mobilité des atomes en surface qui dépend elle-même de la température du substrat, une température élevée va de pair avec une mobilité accrue. Le second est caractéristique de la vitesse de déposition ou du flux d'atomes incidents. Pour résumer, un faible flux et une température du substrat élevée favorisent en général une croissance bien ordonnée, dans le cas idéal, une croissance couche atomique par couche atomique ; ou contraire, une température basse entraîne en principe, la construction d'une surface rugueuse.

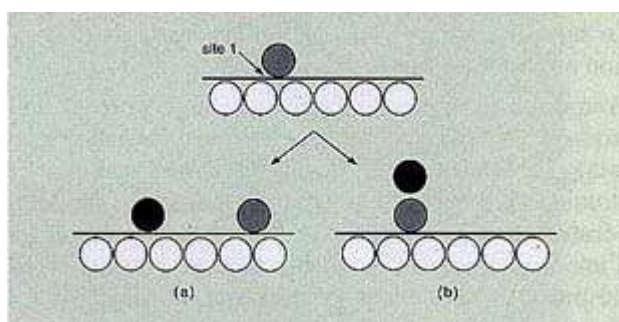


Fig 31. Un atome incident arrive sur une surface métallique au site I lorsqu'un deuxième atome incident arrive au même endroit, il ne pourra occuper le site I que si le premier a eu le temps de migrer sur la surface (cas a). Sinon il en résulte une croissance tridimensionnelle (cas b).

2 Mise en ordre chimique en surface

La formation de marches biatomiques est surprenante ; elle est défavorable du point de vue de l'entropie. La plupart des observations de marches biatomiques ont été réalisées dans les dépôts de couches ordonnés. Utilisant des monocristaux de dioxyde d'étain SnO_2 . Ont étudié l'influence de la transition ordre (quadratique)-désordre $\text{Sn}_x\text{O}_{2-x}$ sur les marches de surface. Cette transition dans le volume se traduit par une transition biatomique/monoatomique sur une surface de verre. L'explication avancée repose sur la conjonction d'une structure bicouche due à l'ordre chimique et de la ségrégation de l'un des éléments. Cette ségrégation apparaît nécessaire au mécanisme de mise en ordre en surface.

On observe sur les images de gauche (Fig. 31 a-b-c) l'évolution de la couverture de la surface du substrat lorsque la température de déposition croît entre 375°C et 425°C. les pores (taches noires) présents dans l'image (a) ont tendance à disparaître dans les images b et c. Ainsi le dépôt de l'oxyde d'étain adhère progressivement sur la surface du substrat sous forme d'îlots. Nous observons sur l'image (d) de la Fig. 31 des îlots de forme dendrite séparées les uns des autres. Les dendrites sont eux-mêmes formés d'îlots ou d'agrégats de petites tailles (image e et f).

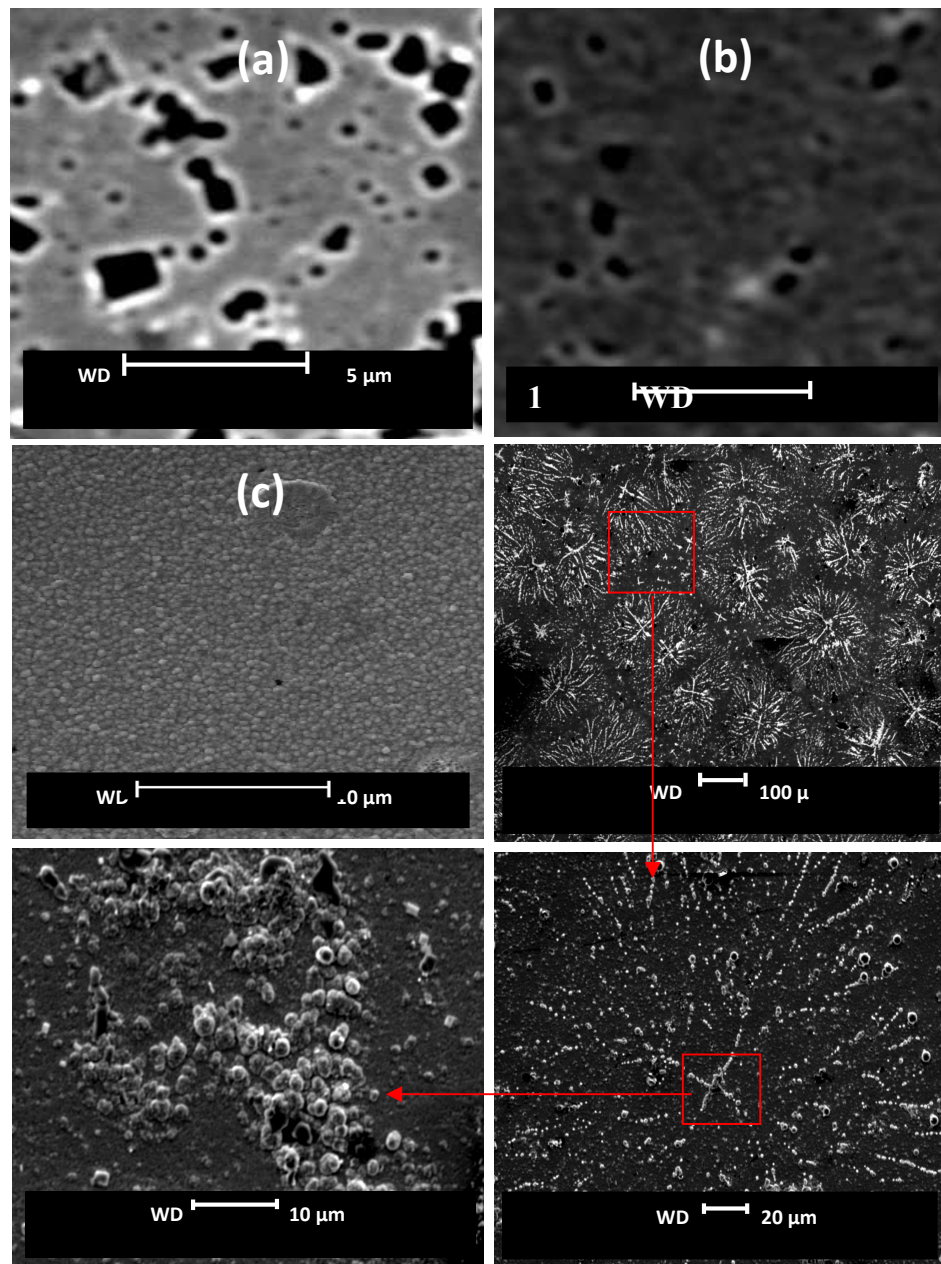


Fig 32. Morphologie des films minces de dioxyde d'étain non dopé (a, b, c) et dopé (d, e, f) à différentes conditions : (a) : $T = 375^{\circ}\text{C}$, (b) : $T = 400^{\circ}\text{C}$, (c) : $T = 425^{\circ}\text{C}$ à $t = 10\text{min}$. (d, e, f) : $T = 400^{\circ}\text{C}$, $t = 7.5\text{min}$, $Q = 0.20\text{g}$.

La migration des agrégats sur la surface vers un îlot déjà formé est à l'origine de la forme dendritique des îlots. Lorsqu'on augmente le grandissement on s'aperçoit que l'oxyde d'étain en couche mince est poly cristallin (Fig 32). Les cristaux sont des polygones avec une forme octaédrique prédominante. Les orientations parallèles aux longueurs des cristaux sont aléatoirement distribuées. Les tailles des cristaux sont très variable

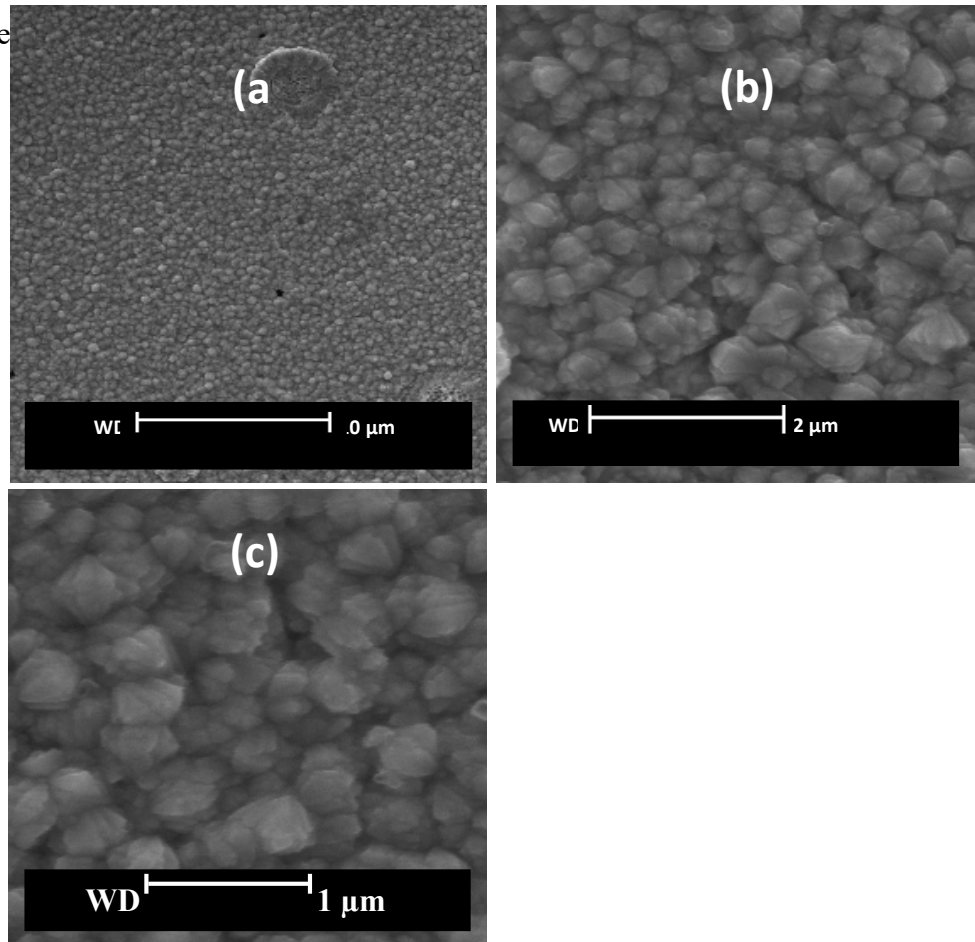


Fig 32. Topologie de SnO₂ non dopé à T= 425°C, t =10min.

3 Traitement thermique et irradiation

Nous avons tenté deux approches pour ordonner après dépôt d'une couche mince élaborée désordonnée ou partiellement ordonnée, le recuit simple et l'irradiation à température modérée.

3.1 Recuit

Pour améliorer les propriétés physiques structurales, électroniques et optiques d'une couche mince, on peut utiliser trois types de traitements thermiques : sous

air, sous gaz inerte et sous vide. Les deux premiers accomplis au sein d'un réacteur à parois chaud. Le recuit sous vide fait dans une enceinte sous vide avec une plaque chauffante.

3.2 Irradiation

L'irradiation d'un matériau avec un faisceau d'ions lui cause en général des dommages. Les collisions induites par l'irradiation désordonnent le réseau cristallin et modifient éventuellement ses propriétés. Cependant, la mobilité induite par l'irradiation peut permettre le retour vers les phases d'équilibre

Chapitre 5 : Application des dépôts de couches minces

1 1. Propriétés optiques

Les paramètres optiques des matériaux sont affectés leurs propriétés électriques. En effet, la fréquence de plasma présentée ci-dessus n'a pas une valeur fixe mais peut varier en fonction de la concentration des porteurs. Elle est définie suivant la relation :

$$\omega_p = \frac{\sqrt{n_V \cdot q^2}}{\epsilon_0 \epsilon_r m^*} \dots \dots \dots (1)$$

A cette fréquence, les valeurs du coefficient de transmission et de réflexion sont égales. Ainsi, la réflexion infrarouge peut être ajustée selon la demande de l'application. Le calcul donne une longueur d'onde de plasma correspondante λ_p . De même l'indice de réfraction est lié aux propriétés électriques et plus précisément à la concentration de porteurs. En combinant la relation de la fréquence de plasma (1) et celle de l'indice de réfraction

$$n = \epsilon_\infty^{\frac{1}{2}} \sqrt{1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2} \approx \sqrt{\epsilon_\infty} \dots \dots (2)$$

Nous avons la relation reliant les deux paramètres optiques et électriques soit :

$$n^2 \propto \frac{n_V}{\omega^2}.$$

En plus de bonnes propriétés optiques et électriques, d'autres critères influencent les choix des matériaux et des méthodes de dépôt. La gravure des couches, le coût de production ou encore la toxicité sont importants. La fréquence de plasma, la dureté des couches et l'adhérence, la tenue thermique et chimique des couches sont également des paramètres essentiels. Le contrôle des paramètres de la méthode de dépôt est d'une grande importance pour la croissance de films de haute qualité. Les propriétés physiques du film mince sont fortement liées à la structure, à la

morphologie et à la composition du dépôt. Ces facteurs sont influencés par les paramètres de dépôts des différentes techniques.

2 Applications des couches minces

La modification de la surface d'un substrat permet de coupler les propriétés du matériau de cœur (ou substrat) et du matériau de surface : ce dernier peut être soit directement issu du substrat dans le cas d'un traitement de surface ou d'un matériau d'apport pour un revêtement de surface. La modification de la surface d'un substrat apporte une ou plusieurs propriétés physicochimiques supplémentaires à ce dernier (résistance à la corrosion, isolation électrique...) : l'utilisation d'un substrat à faible valeur ajoutée permet de déduire les coûts de fabrication tout en ayant les propriétés physico-chimiques de surface requises.

Les propriétés physiques de couches minces de tel matériau permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ces couches des matériaux.

Au cours du XXème siècle, les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants :

2.1 Microélectronique :

elle a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en oeuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous types de couche passives (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur.

2.2 Optique :

tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches anti-reflet dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement anti-reflet des objectifs d'appareil photo, photo détection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques, guide optiques (contrôles d'énergie – architecture, véhicules, conversion d'énergie...). En optique la technologie couche mince est principalement exploiter pour deux types

d'application, d'une part les couches réflectrices et, d'autre part, les couches au contraire antireflet.

2.2.1 Couche réflectrice

Dans le premier cas on trouve les applications de type miroir plan ou non (par exemple: Miroirs astronomiques) et surtout réflecteurs complexes telles les optiques de phare de véhicules automobiles qui sont effectivement des dispositifs métallisés sous vide et comportant une couche d'aluminium. Cependant il faut noter que cette couche d'aluminium est relativement fragile et supporte mal des conditions d'environnement sévères. Aussi doit-on la protéger par une couche de silice, immédiatement après le dépôt d'aluminium, c'est à dire dans le même cycle de vide. Notons que les réflecteurs automobiles sont parfois en tôle et parfois en plastique avec éventuellement un vernis en sous-couche.

2.2.2 Couche antireflet

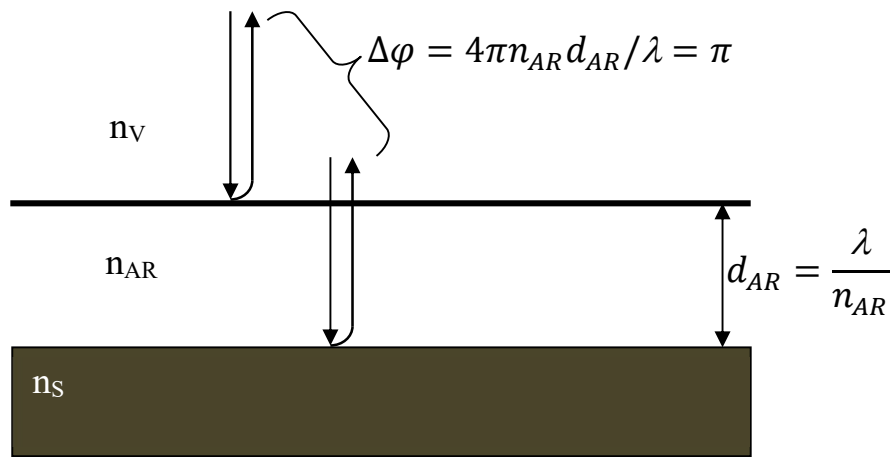
Le traitement antireflet le plus simple consiste à ajouter sur la surface d'un matériau massif une couche mince transparente dont l'épaisseur va permettre de déphaser l'onde de 180° lors de la propagation aller-retour dans la couche mince (figure 3). On obtient alors, pour la longueur d'onde λ_0 à laquelle cette condition est réalisée, une extinction parfaite si l'indice de la couche mince est choisi de manière à équilibrer l'amplitude des réflexions aux deux interfaces. La première condition, sur l'épaisseur de la couche, s'écrit :

$$n_{AR} \cdot d_{AR} = \frac{\lambda_0}{4}$$

La seconde condition sur l'indice s'écrit :

$$n_{AR}(\lambda_0)^2 = n_V(\lambda_0)n_S(\lambda_0) = n_S(\lambda_0)$$

Cette seconde condition est équivalente à dire que les coefficients de réflexion en amplitude aux deux interfaces ($r_{v,AR}$ et $r_{AR,s}$) doivent être égaux.



Les couches antireflets et/ou anti-UV sont réellement des couches minces et souvent même très minces (<10nm) constituées d'empilement de divers matériaux. On les trouve sur toutes les optiques photographiques, certains verres de lunettes, quelques parebrises de voiture... Parmi ces matériaux on peut citer les TCO (Transparency conductor oxydes).

2.3 Mécanique :

revêtements tribologiques (lubrification sèche; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion; barrières de diffusion).

2.3.1 Couches de protection

Les dépôts en couche mince peuvent aussi être employés, lorsqu'il s'agit de matériaux pour protéger ou renforcer une surface métallique.

- ✓ **Couches anti-corrosion**
- ✓ **Surfaces dures**
- ✓ **Surfaces de frottement**

Mais ses domaines d'applications des Couches minces, ne sont pas les seuls, car il existe d'autres secteurs où la technologie des couches minces a été largement employée comme

Thermique : l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne),

Biologie : micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles ...

Décoration : montres, lunettes, bijoux, équipements de maison...

2.3.2 Couches dures

Les couches dures déposées par procédé PVD (déposition Physique en phase Vapeur) sont devenues l'état de l'art pour la protection contre l'usure des outils de coupe. La durabilité de ces outils peut être multipliée par une couche dure de quelques micromètres.

Les couches dures sont également utilisées pour protéger les composants ayant des exigences supérieures en terme d'aspect esthétique tels que les montures de lunettes ou les accessoires de salle de bain. Les couches dures déposées par APCVD ou PECVD sont pour la plupart des nitrures, des borures ou des carbures des métaux tels que Titane, Chrome, Tungstène ou Zirconium.

2.3.3 Couche anticorrosion

La résistivité électrique élevée, l'homogénéité chimique, l'absence de joint de grains et de précipités confèrent généralement aux alliages amorphes de bonnes résistances à la corrosion. Les dépôts amorphes ($a. SiO_x$) sont généralement inertes, et permettent une fonctionnalisation du substrat métallique tout en le protégeant efficacement de la corrosion. Une bonne protection nécessite des films dénués de défauts, recouvrant uniformément la surface à protéger.

D'une manière générale, une protection anticorrosion efficace d'une pièce par un revêtement requiert un certain nombre de conditions à satisfaire :

- ✓ Une bonne et durable adhérence du film au substrat
- ✓ L'absence de défauts
- ✓ Une conductivité très faible.

2.4 Magnétique :

stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs.

2.5 Les différentes filières photovoltaïques en couche minces

2.5.1 Historique

En 1839, Alexandre Edmond Becquerel constate les effets électriques que produisent les rayons solaires dans une pile constituée par des électrodes de platine et de cuivre oxydé plongeant dans une solution électrolytique acide. En 1877, W. G. Adams et R. E. Day découvrent l'effet photovoltaïque du sélénium. Mais la recherche n'apporte plus

rien pendant longtemps. En 1940, Adler, reprenant une idée émise par Garrison en 1923, étudie la tension de circuit ouvert d'une pile et sa variation en fonction de l'intensité d'illumination. R. S. Ohl décrit, en 1941, la première réalisation d'une jonction p-n dans le silicium, à effet photovoltaïque, mais il faut attendre 1955 pour que des chercheurs des Bell Telephone Laboratories (Etats-Unis), C. S. Fuller, G. L. Pearson et M. B. Prince, annoncent la mise au point d'une cellule dont le rendement de conversion énergétique atteint 6 %, marquant ainsi véritablement la naissance de la photopile solaire. Par la suite, le développement des techniques utilisées dans l'industrie des semi-conducteurs (redresseurs et transistors) a permis d'améliorer la qualité des matériaux utilisés, des méthodes de fabrication et de l'organisation des piles photovoltaïques. Cette recherche est encouragée par la naissance de l'industrie spatiale qui cherche des solutions nouvelles pour alimenter ses satellites. Dès 1959, les Américains lancent un satellite Vanguard qui est alimenté par des piles photovoltaïques. Tous les grands laboratoires s'intéressent à cette nouvelle technologie et en 1960, M. Rodot et H. Valdman réalisent la première cellule photovoltaïque au Centre national de la recherche scientifique (C.N.R.S.). Quelques années plus tard, en 1973-1974, en pleine crise pétrolière, on se précipite sur toutes les possibilités de remplacer le pétrole et les énergies fossiles. Parmi les énergies renouvelables envisagées, la production directe d'électricité par l'effet photovoltaïque est en bonne place. On disposait, en effet, de photopiles à base de silicium monocristallin d'assez bon rendement, héritées des applications spatiales, mais à un prix relativement élevé et d'une productivité encore limitée. Il fallait donc fabriquer massivement des photopiles fiables à bon marché et de rendement acceptable. Le pari est gagné, les performances augmentent en flèche : 1 mégawatt-crête (= 1 000 000 watts) dès 1978 et 20 en 1985, pour atteindre 50 en 1992 : 50 millions de fois mieux en 20 ans. De plus, l'essor de la microélectronique et des ordinateurs, qui utilisent également le silicium dans la fabrication des microprocesseurs (puces), contribue à la diminution du coût de ce matériau (d'un facteur 10 tous les six ou sept ans).

Des laboratoires de recherches ont proposés d'autres matériaux sous d'autres formes qui pourraient remplacer le silicium dans la fabrication des composants photovoltaïques, tels que le CdTe ou le CIGS élaborés sous la forme de couche minces et tout les deux souvent associé à une couche fenêtre au CdS. Les premières cellules au CdTe ont été réalisées au Batelle Institut de Francfort, dès 1972.

Au moins huit techniques de dépôt de la couche active ont été envisagées: PVD (dépôt physique en phase vapeur), CVD (dépôt chimique en phase vapeur), CSVT (*Close Space Vapor Transport*), ED (dépôt électrolytique), Screen Printing (sérigraphie), Spray Pyrolysis (vaporisation suivie de pyrolyse), Hot Wall Epitaxy (épitaxie en phase vapeur à courte distance), dépôt contrôlé de couches atomiques successives (*Atomic Layer Epitaxy*).

L'autre filière photovoltaïque qui s'avère ayant des propriétés remarquables est le CIGS. Il est aujourd'hui l'un des matériaux sur lequel repose des technologies photovoltaïques qui ont permis d'atteindre des rendements records, cependant, ces nombreux succès reviennent à une longue période de recherches et de développement. Le CuInSe₂ a été synthétisé pour la première fois par Hahn en 1953 et proposé comme matériau absorbeur pour cellules solaires en 1974. Dans les années 1983-1984 Boeing Corp. atteint des rendements dépassant les 10% pour les films en CIGS. Mais il faut attendre 1998 pour connaître sa première commercialisation. Actuellement, shell solar, wurth solar en Europe, Global solar, ISET aux Etats-Unis, showa shell au Japon et autres compagnies ont développé le CIGS pour modules solaires photovoltaïques avec différentes techniques d'élaboration. La figure ci-dessous donne quelques chiffres sur la quantité de production d'électricité par année utilisant des substrats de Si et ou divers couches minces.

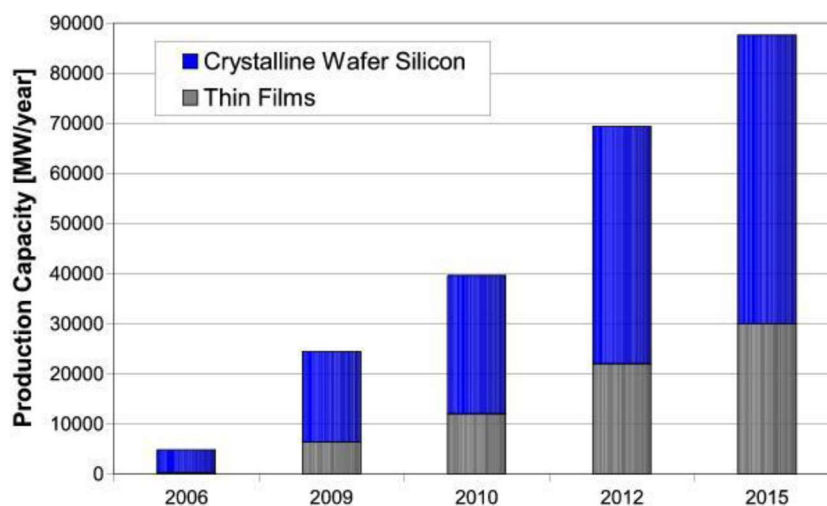


Fig 33. Production en Méga watt par année utilise substrat de Si ou une autre couche mince.

2.5.2 Le silicium en couches minces

Depuis la découverte des propriétés photovoltaïques du silicium en couche minces hydrogéné, en 1975, les scientifiques et les industriels du monde entier ont déployé une

intense activité dans le domaine des films minces. Cet engouement était principalement dû au fait que ces films ont un coefficient d'absorption de la lumière solaire bien plus supérieur à celui du silicium cristallin et qu'ils sont souvent produits directement à partir de la phase gazeuse. Ainsi, un module photovoltaïque en films minces peut être réalisé en une couche 400 fois plus mince qu'une cellule photovoltaïque cristalline et avec une surface 40 fois plus grande. Il semble donc évident que les coûts devraient être beaucoup plus faibles, la disponibilité des matériaux de base plus grande et le procédé de fabrication plus simple.

En plus d'une consommation bien moins importante en silicium, les cellules photovoltaïques en couches minces ont de nombreux avantages par rapport aux cellules en silicium massif. D'abord, le rendement théorique limite est plus élevé dans des dispositifs minces. Ceci s'explique par la diminution linéaire du taux de recombinaison en volume avec la diminution de l'épaisseur, alors que l'absorption de la lumière demeure presque inchangée (80 μ m de silicium suffisent pour absorber 90% des photons incidents). La figure 35 représente le coefficient d'absorption de Silicium monocristallin (c-Si) et amorphe (a-Si:H).

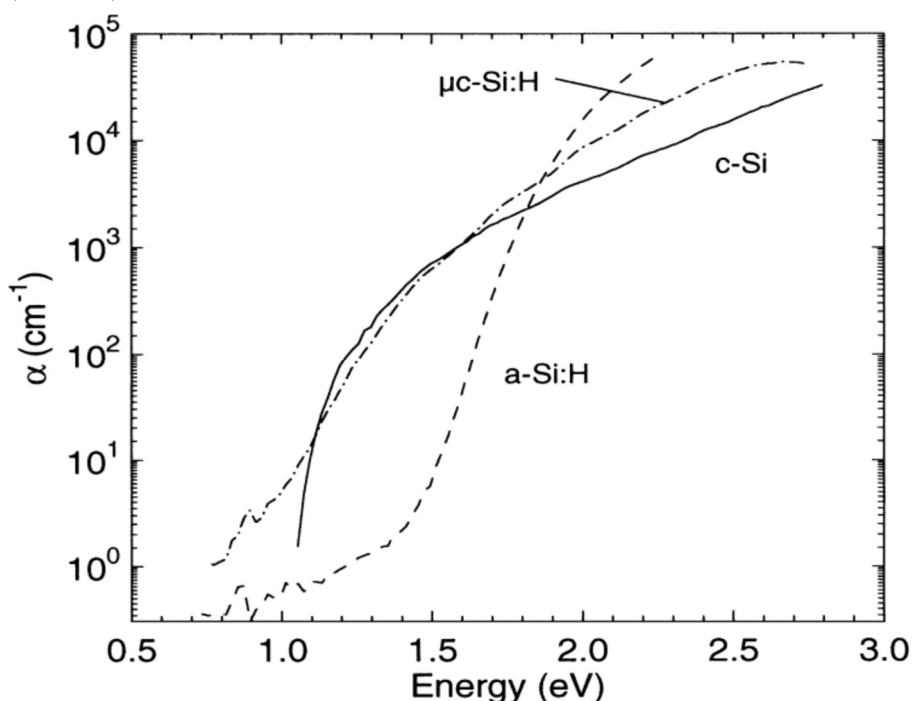


Fig 34. Coefficient d'absorption d'un cristal de silicium c-Si, du silicium amorphe (a-Si : H) et du silicium microcristallin (μ c-Si : H)

2.5.3 Le matériau CIS

Le di-séléniure de Cuivre et d'Indium (CIS) est un matériau composé de type I-III-VI, de structure chalcopyrite très prometteur, puisque le rendement théorique de l'hétérojonction (n)CdS-(p)CuInSe₂ se situe autour de 25 %. Les cellules à base de composés chalcopyrites quaternaires du type Cu (Ga,In)(Se,S)₂ ont récemment atteint des rendements de 17 %. Les principales améliorations sont venues de l'élargissement de la bande interdite du CuInSe₂ (EG= 1.02 eV) par l'utilisation d'alliages du type CuGaSe₂ et CuInS₂. Le coefficient d'absorption a le même seuil que celui du c-Si mais est 100 à 1000 fois plus fort dans la gamme 1.1 à 2.6 eV. La conductivité électrique est contrôlée par les écarts à la stoechiométrie, en particulier par le rapport Cu/In. Des mobilités d'électrons de 1000 cm²/Vs et de trous de 20 cm²/Vs ont été mesurées dans le monocristal. Les niveaux accepteurs dominant sont liés aux lacunes de Cu et les niveaux donneurs aux lacunes de Se. L'utilisation du ZnS, en plus d'éviter le cadmium toxique, a l'avantage d'une bande interdite plus large (3.2 eV contre 2.4 eV) : ce qui permet des d

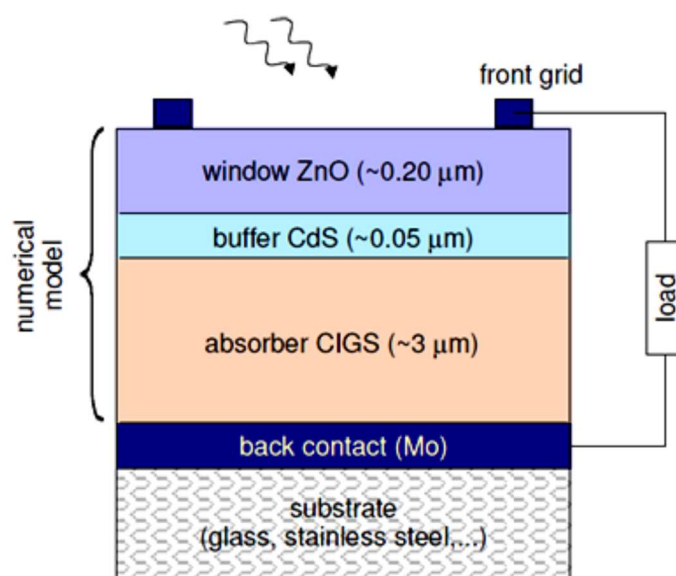


Fig 35. Image d'une cellule solaire à base de CIGS)

Travaux Pratiques

TP1 : Travail pratique sur le de dépôt de SnO_2 : Sb par la technique APCVD

Pour obtenir des couches minces par la technique de croissance cristalline APCVD (Déposition Chimique en Phase Vapeur sous Pression Atmosphérique). La croissance cristalline est réalisée dans un réacteur à paroi chaude composé de trois sources d'alimentation (Oxygène, Argon, Produits réactifs) et d'un four tubulaire horizontal modèle **Linn-Electro-Therm** (Fig. 1). Les sources d'oxygènes et d'argon sont contrôlées séparément. Comme exemple Les produits réactifs sous forme de poudre se composent de mélange ($\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$) et ($\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}-\text{SbCl}_3$). Le four tubulaire horizontal est composé de trois zones avec un volume cylindrique radial creux commun aux trois zones de 5 cm de diamètre. La température maximale pouvant être atteinte dans Chacune des trois zones est de 1300°C . Un régulateur relié au four permet de contrôler séparément la température d'une zone. La vitesse de régulation et la durée nécessaire pour q'une température se stabilise sont variables. Un tube en quartz de diamètre 2 cm introduit dans le cylindre creux est utilisé simultanément comme chambre de réaction et conduit de gaz. Dans la zone une on trouve le creuset en céramique contenant le produit réactif à évaporer. Les substrats en verre (servo-prax) sur lesquels se produit la déposition sont placés dans la zone deux. La déposition de l'oxyde d'étain en couche mince par la technique APCVD est le résultat de la réaction chimique :

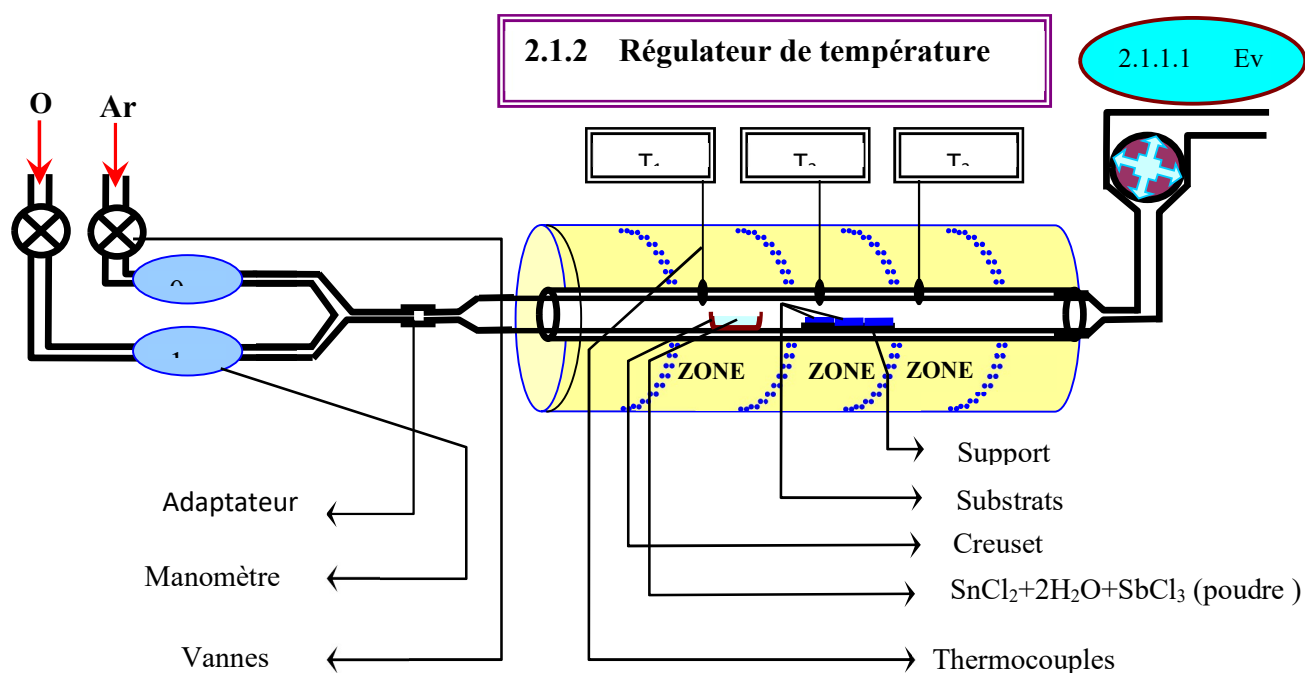
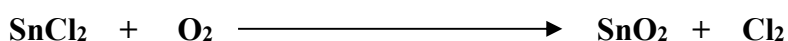


Fig 1. Dispositif expérimental de la technique de croissance cristalline APCVD

Il ressort de la description précédente du dispositif expérimental et du procédé de dépôt de couches minces d'Oxyde d'étain un nombre importants de paramètres expérimentaux. Les plus importants sont optimisés et résumés dans le tableau suivant :

Temps de dépôt	(7.5 – 12..5) min
Température de dépôt	(375 - 425)°C
Quantité de ($\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$)	8 g
Quantité de (SbCl_3)	X= 0.08-0.32g
Distance optimale Creuset - Substrats	(23 - 27.5) cm
Débits des Gaz	O_2 (1 bar)
	Ar (0.5 bar)
Dimension de substrats	(2.5x1.2) cm^2
Recuit	T= 200°C, t = 15 min

Les résultats obtenus suite à la mesure de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches minces $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ en fonction de la quantité SbCl_3 dans le réactif $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$, la température et le temps de dépôt sont représentés sur les figures 33. La figure 2.2 montre que les couches minces de l'Oxyde d'étain non dopé et dopé Sb sont caractérisés par une épaisseur variable entre (112.4- 162.96) nm. Nous constatons que l'augmentation de la température et du temps de dépôt entraîne une augmentation de l'épaisseur des couches minces de l'Oxyde d'étain non dopé.

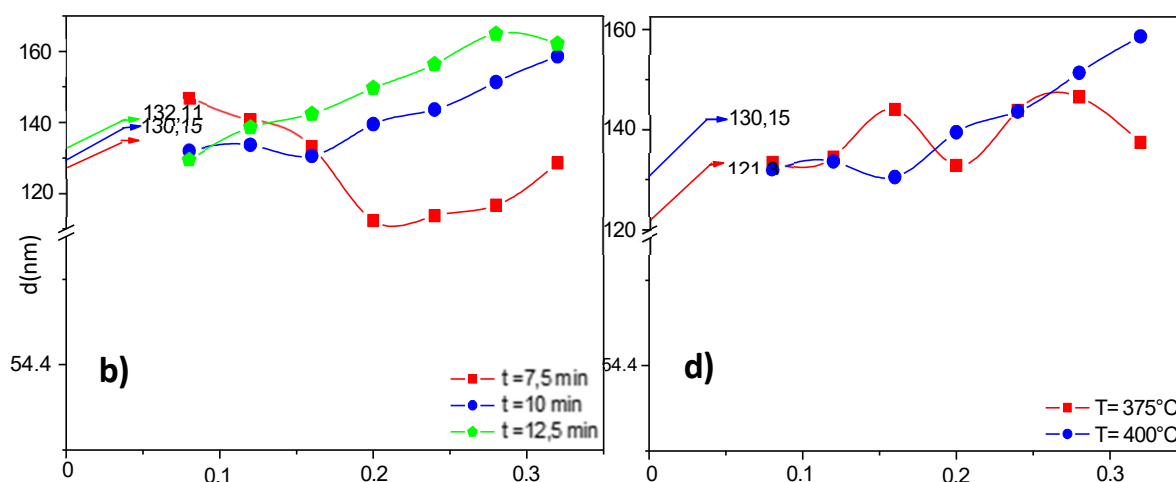
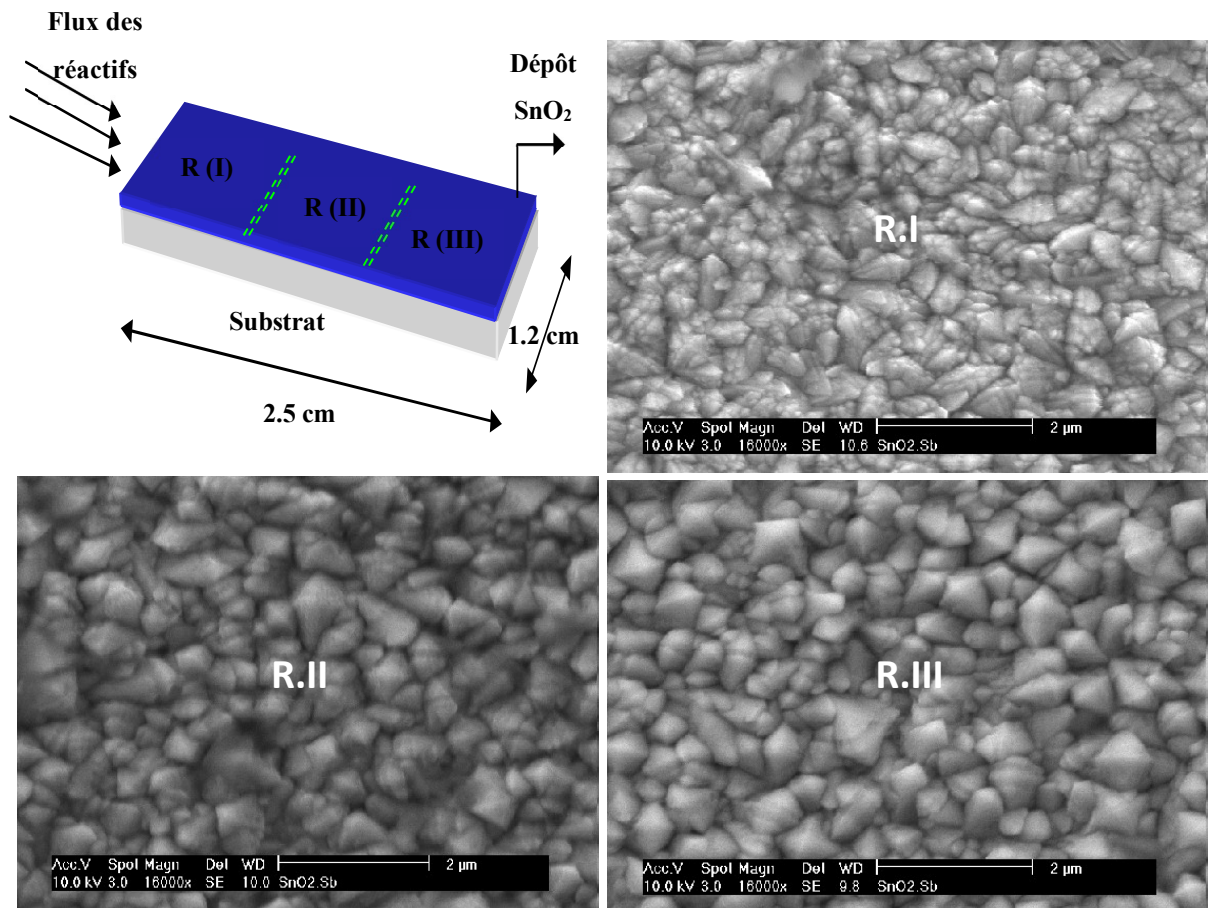


Fig 2. Epaisseur des couches minces $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ à différents températures et temps de dépôt

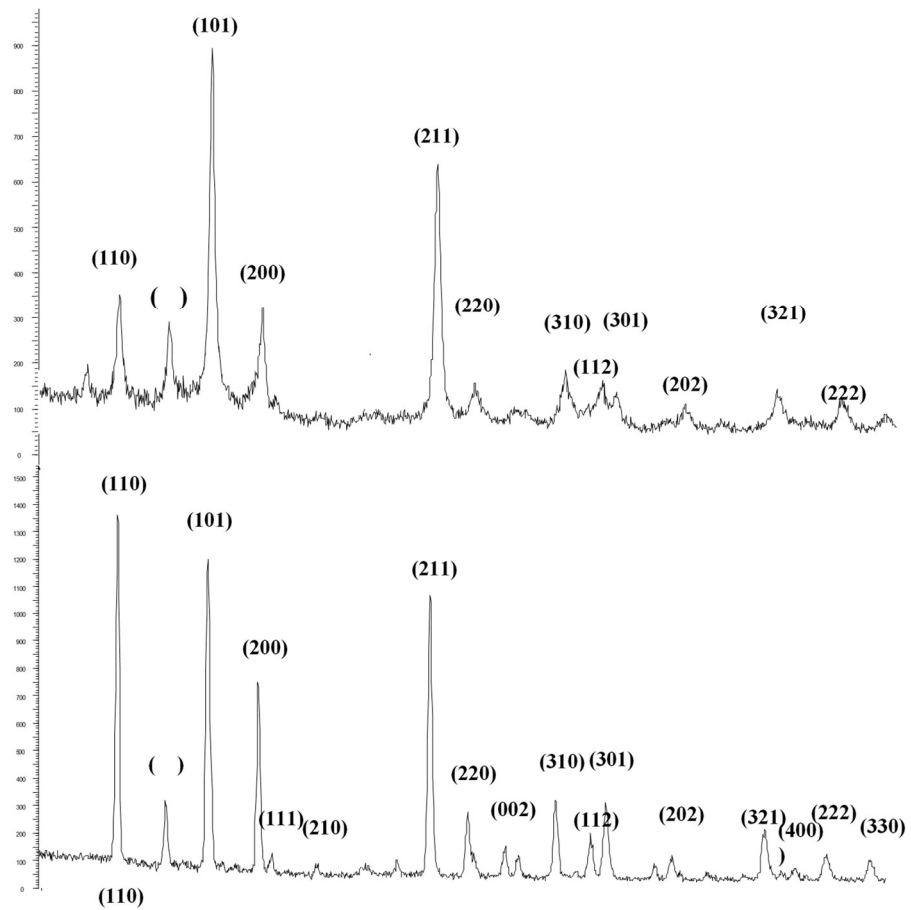
Les images MEB de la figure 2, enregistrées dans trois régions différentes du substrat montrent la morphologie d'un dépôt de $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$ avant recuit à $T = 425^\circ\text{C}$ pendant 10min. Nous observons sur l'image une variation de la largeur des joints de grains entre les trois régions R(I-III). Dans les régions R.II et R.III les joints de grains sont plus larges que ceux de la région I, dans laquelle les grains de petite taille ont légèrement coalescé avec les grains de grande taille voisins. Le calcul de la taille des grains montre que les échantillons de grain représentatifs des régions à (R.II-III) ont une taille comprise entre $0.96\mu\text{m}$ et $3.60\mu\text{m}$. Dans la région a (R.I) les grains prédominants ont une taille très proche ($1.32\text{-}1.98$) μm . La diminution de la largeur des joints de grains et la coalescence entre les grains de petite taille peuvent être à l'origine de l'uniformité de la taille des grains dans la région (R.I).



L'analyse structurale des dépôts en couches minces de SnO_2 non dopés et dopés Sb est effectuée par diffraction RX (XRD). Pour cela nous avons utilisé un diffractomètre D8 BRUKER ADVANCED ($\text{Cu-K}\alpha = 1.5408\text{\AA}$) équipé d'un

système d'analyse des spectres de diffraction. L'indexation des raies, la structure cristalline et la distance réticulaire sont déterminés par identification aux fiches ASTM. Afin d'étudier l'influence des conditions expérimentales sur les propriétés structurales des dépôts SnO₂, nous avons tracé des spectres de diffraction en fonction de la quantité de dopage, de la température et du temps de déposition (figures 3). L'existence des pics d'intensité de diffraction montre que le dépôt de couche mince SnO₂ non dopé et dopé Sb n'est pas amorphe. La superposition des spectres de diffraction des figure 3 avec les spectres étalon des fiches ASTM montre que SnO₂ et SnO₂: Sb déposés en couche mince sur des substrats en verre cristallisent dans la phase cassitérite synthétique. Le système cristallin est tétragonal de symétrie P4₂/mm. Les plans réticulaires, indexés sur les raies caractéristiques des spectres de diffraction sont donnés également par les fiches ASTM. Les orientations préférentielles respectives des structures cristallines de SnO₂ non dopé et dopé antimoine (Sb) sont (101) et (110). Nos résultats sont confrontés à des autres travaux. Les paramètres de maille (tableau 3.1) pour différentes conditions expérimentales sont calculés à partir de la relation :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$



Les valeurs obtenues montrent que les paramètres de maille a et c varient très peu en fonction de la température et le temps de dépôt.

Tableau : Paramètres de maille de films mince de dioxyde d'étain en fonction des conditions expérimentales.

Temperature de deposition (400°C)	Temps de deposition (min)	SnO ₂ non dopé		SnO ₂ dopé (Q=0.16g)	
		a	c	a	c
	10	4.74562	3.18477	4.76382	3.19967

References

- [1] A.R. Elshabini-Riad and F.D. Barlow, 'Thin Film Technology Handbook', III series McGraw-Hill, 640 p., 1998.
- [2] A. Chikouche, A. Ali messaoud « Physique à echelle atomiques des couches minces », Edition Université Européenne, 2013.
- [3] D. Reajadi, S. Prasad, P. Puthiyillam “ Sciences des surfaces et technologie des couches minces » Amazon, 2023.
- [4] N. Khemiri « Les matériaux chalcopyrites en couches minces » Edition Université Européenne, 2019.
- [5] M. Mebarki, A. Layadi « Propriétés physiques des couches minces de Fe sur Al, Si(100) et verre » Edition Université Européenne, 2017.
- [6] M. Bouchenafa , Thèse de magister « Elaboration et caractérisation des couches minces de SnO₂ : Sb par la technique APCVD » 2005.
- [7] A. Benhaya, Cours, Université de Batna, Algérie.
- [8] A. Marty, S. Andrieu. Croissance et structure des couches minces. Journal de Physique IV, Colloque, 1996.