



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



Université Akli Mohand Oulhadj - Bouira –

Faculté des sciences et sciences appliquées

Département de génie électrique

Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Science et Technologie

Filière : Génie biomédical

Spécialité : Instrumentation Biomédicale

THEME

**Elaboration des couches minces par le
procédé Sol-Gel type Spin Coating**

Réalisé par :

BANOUEH Tarek

AOUN Dyhia

Encadré par : Dr A. BOUGHAROUAT

2017/2018

Remerciements

On remercie le bon Dieu qui à éclairé notre chemin et qui nous a donné la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Nous tenons tout d'abord à remercier notre promoteur Mr A. BOUGHAROUAT pour son aide précieuse et sa disponibilité durant toute la période de l'élaboration de ce travail.

Nos remerciements vont également à Mr N. TOUKA, docteur à l'Université de Bouira, département physique, qui nous a toujours aidé avec ces conseils et ces remarques.

Nos vifs remerciements vont également aux membres de jury pour l'intérêt qu'ils ont portés à notre recherche en acceptant d'évaluer notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Nous remercions également tous les techniciens du laboratoire de génie des procédés, et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Enfin, Merci à tous nos collègues et les enseignants avec lesquels on a eu le plaisir de côtoyer durant tout notre cycle universitaire.

Dédicaces

« Louange à ALLAH, le seul et unique »

Je tiens à dédier ce modeste travail à : la mémoire de mon très cher père, qui nous a quitté il y a quelques mois « que Dieu l'accueillera dans son vaste paradis », qui ma toujours encouragé et soutenue durant les 18 années de mes études.

A ma très chère mère qui a toujours été à mes cotés et qui a toujours sacrifier pour m'offrir un climat de travail agréable.

A mes chers frères: Sofiane, Slimane et Lyes et ma très chère sœur Lydia.

A mes belles sœurs, mes neveux Aksyl et Ghilas et mes nièces Antinya et Meriem, qui j'aime beaucoup.

A Toute la famille AOUN.

A Tout mes ami(e)s

A Toute l'équipe du laboratoire génie des procédés, université de Bouira

Et à tous ceux qui mon apporté leur aide dans la réalisation de ce mémoire.

A Moi-même.

Dyhia



Dédicaces

Tout d'abord, je veux rendre grâce à Dieu,

C'est ainsi que je dédie ce travail

*A mes parents pour leur tendresse, patience et encouragement
avec toute mon affection.*

A ma très chère sœur que j'aime bien.

*A tout mes ami(e)s ainsi qu'à toutes les personnes que j'ai
connues, qui m'ont aidé, soutenu et encouragé.*

*A tous les enseignants de la spécialité pour leurs soutiens. Avec
lesquels j'ai beaucoup appris.*

Tarek



TABLE DES MATIERES

Tables des matières.....	i
Liste des figures.....	iv
Liste des tableaux	vi
Listes des abréviations et symboles.....	vii
Introduction générale.....	1

Chapitre 1 : Généralités sur les couches minces et leurs applications

1.1	Introduction	3
1.2	Généralités sur les couches minces.....	3
1.2.1	Définition d'une couche mince.....	3
1.2.2	Nature des couches minces.....	4
1.2.3	Structures des couches minces	4
1.2.4	Intérêt des couches minces	4
1.2.5	Application des couches minces.....	4
1.2.5.1	Semi-conducteurs	4
1.2.5.2	Optique	5
1.2.5.3	Métallurgie.....	5
1.2.5.4	Biotechnologie.....	5
1.3	Classification des techniques de dépôt.....	5
1.3.1	Processus se produisant dans les techniques physiques de dépôt (PVD).....	6
1.3.1.1	Principe de l'évaporation thermique sous vide.....	7
1.3.1.2	Dépôt par pulvérisation cathodique.....	8
1.3.2	Dépôt en phase vapeur chimique "CVD".....	9
1.3.2.1	Dépôt de couches minces par la technique PECVD	10
1.4	Le procédé Sol-Gel.....	11
1.4.1	Principe et description du procédé Sol-Gel.....	11

1.4.2	Description des étapes de réalisation des films par la méthode Spin-Coating ou la centrifugation :	12
1.4.3	le procédé Dip-Coating :	14
1.4.4	Les avantages du procédé Sol-Gel	14
1.5	Généralités sur l'oxyde cuivrique(CuO).....	15
1.5.1	Propriétés structurales	15
1.5.2	Propriétés physiques de l'oxyde cuivrique (CuO)	16
1.5.3	Propriétés électriques d'oxyde cuivrique	16
1.6	Conclusion	16

Chapitre 2 : Dispositif expérimental et moyens d'analyse

2.1	Introduction	17
2.2	Dispositif expérimental réalisé pour le dépôt des couches minces	17
2.2.1	Composants électroniques essentiels de l'appareillage Spin-Coating	18
2.2.1.1	Le moteur brushless A2212/13T	19
2.2.1.2	La carte Arduino Mega 2560.....	21
2.2.1.3	Le capteur infrarouge détecteur d'obstacles CAP770	22
2.2.1.4	Le variateur ESC OPTO 30A	23
2.2.2	Le langage Arduino	24
2.3	Elaboration des couches minces	24
2.3.1	Processus et étapes du dépôt des couches minces.....	24
2.3.2	Procédure chimique d'élaboration des couches minces.....	25
2.3.2.1	Le choix du substrat.....	26
2.3.2.2	Nettoyage des substrats.	26
2.3.2.3	Préparation de la solution pure.	27
2.3.3	Traitement thermique	29
2.3.3.1	Séchage.....	29
2.3.3.2	Recuit.....	30
2.4	Techniques de caractérisation.	31

2.4.1	Caractérisation structurale.....	31
2.4.2	Caractérisation morphologique	33
2.4.3	Caractérisation optique.....	34
2.5	Conclusion.....	37

Chapitre 3 : Résultats et discussions

3.1	Introduction	38
3.2	Les techniques de caractérisation	38
3.2.1	La caractérisation structurale	38
3.2.1.1	La diffraction des rayons X.....	38
3.2.2	La caractérisation morphologique.....	43
3.2.2.1	La microscopie électronique à balayage.....	43
3.2.2.2	La métallisation.	43
3.2.3	La caractérisation optique	47
3.2.3.1	La spectroscopie Raman.....	47
3.3	Conclusion	48
	Conclusion et perspectives	49
	Bibliographie.....	51
	Annexe A	56

Listes des figures

Chapitre 1 : Généralités sur les couches minces et leurs applications

Figure 1.1 : Croissance d'une couche mince de SiO ₂ sur silicium par oxydation thermique.....	3
Figure 1.2 : Diagramme représentant les techniques de dépôt des couches minces.....	6
Figure 1.3 : Exemples du procédé PVD.....	7
Figure 1.4 : Schéma général d'une chambre d'évaporation sous vide.....	8
Figure 1.5 : Schéma du principe de la pulvérisation.....	9
Figure 1.6 : Principe de dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	10
Figure 1.7 : Etapes d'un procédé de dépôt hétérogène phase gazeuse-surface solide.....	11
Figure 1.8 : Le procédé Sol-Gel.....	12
Figure 1.9 : Principe du dépôt des couches mince par Spin-Coating.....	13
Figure 1.10 : le procédé Dip-Coating.....	14
Figure 1.11 : Structure cristalline du CuO.....	15

Chapitre 2 : Dispositif expérimental et moyens d'analyse

Figure 2.1 : Schéma synoptique du dispositif expérimental	18
Figure 2.2 : (a) Connexion des composants de l'appareillage Spin-Coater, (b) Spin-Coater met en marche	18
Figure 2.3 : Le fonctionnement d'un moteur brushless	19
Figure 2.4 : Moteur brushless out-runner.....	20
Figure 2.5 : Carte Arduino Mega 2560	21
Figure 2.6 : Capteur infrarouge CAP770	23
Figure 2.7 : Variateur ESC OPTO 30A	23
Figure 2.8 : Etapes de la formation de la couche mince par Spin Coating	25
Figure 2.9 : (a) Procédure de nettoyage des substrats, (b) Substrats émis dans un bain à ultrasons	27
Figure 2.10 : (a) Première solution, (b) Mélange des deux solutions, (c) Solution finale sous agitation magnétique, (d) solution finale, (e) image réelle de la réalisation, (f) Couche mince déposée sur un verre (avant séchage).....	28
Figure 2.11 : Etuve (de marque Memmert UN55- 53L) utilisée pour le séchage.....	29

Figure 2.12: (a) Substrats en verre nettoyé, (b) Substrat en verre après séchage.....	30
Figure 2.13: Four à moufle de marque Nabertherm P330	30
Figure 2.14: Substrat après recuit pendant 1 heure à 350°, à 450° et à 550°	31
Figure 2.15: Schéma de diffraction de Bragg	32
Figure 2.16: Diffractomètre à rayon X.....	32
Figure 2.17: Microscope électronique à balayage.....	33
Figure 2.18: Schéma synoptique d'un microscope électronique à balayage.....	34
Figure 2.19 : Illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion Raman.....	35
Figure 2.20 : les types de Raman.	36
Figure 2.21 : Spectromètre de micro-Raman.	36
Figure 2.22 : Schéma synoptique d'un spectroscopie Raman.....	37

Chapitre 3 : Résultats et discussions

Figure 3.1 : Evolution des spectres de diffraction des RX.....	39
Figure 3.2: Métalliseur par pulvérisation cathodique et échantillons métallisés en Palladium-Or.....	43
Figure 3.3 : Images MEB pour les trois échantillons	44
Figure 3.4 : Surface d'une couche mince d'oxyde de cuivre	45
Figure 3.5 : Mesure de l'épaisseur à partir des images MEB.....	46
Figure 3.6: Spectre de la spectroscopie Raman pour un échantillon recuit à 350°C	47

Liste des tableaux

Chapitre 1 : Généralités sur les couches minces et leurs applications

Tableau 1.1 : Propriétés physiques du CuO.....16

Chapitre 2 : Dispositif expérimental et moyens d'analyse

Tableau 2.1 : Produits utilisés pour la préparation de la solution.....27

Chapitre 3 : Résultats et discussions

Tableau 3.1 : Taille des grains mesurée par l'équation de Scherrer.....41

Tableau 3.2 : Détermination des paramètres des mailles.....42

Tableau 3.3 : Taille des grains mesurée à partir des images MEB.....46

Tableau 3.4 : L'épaisseur mesurée à partir des images MEB.....46

Liste des abréviations et symboles

A

A : Ampère.

Å : Angstrom

C

°C : Celsius.

CDTA: Centre De Technologies Avancées.

Cu : Cuivre.

CuO : Oxyde Cuivrique.

CVD: Chemical Vapor Deposition.

cm : centimètre.

cm² : centimètre carré.

D

DRX : Diffraction des Rayons X.

E

E_g : Bande interdite.

ESC : Electronic Speed Controller.

etc : Et cetera.

e/s : entrées et sorties.

F

FWHM: Full Width at Half Maximum (la mi-hauteur).

G

g : gramme.

H

h : heure.

I

IR: Infra Rouge.

I2C: Inter Integrated Circuit Bus.

K

KB : Kilobyte.

km : kilomètre.

Kv : Kilo volt.

L

LCD: Liquid Crystal Display.

LED : Light Emitting Diode (Lampe à Diode Electroluminescente).

M

MBE : Microscope Electronique à Balayage.

MOSFET: Metal Oxyde Semiconductor Field Effect.

min: minute.

mol : mole.

mW : mégawatt.

O

O : Oxygène.

P

PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition.

PVD: Physical Vapor Deposition.

PWM : Pulse Width Modulation (Modulation de largeur d'impulsion).

Q

QCM : Quartz Crystal Microbalance.

R

RX : Rayon X.

S

Sol-Gel : Solution-Gélification.

SPI : Serial Peripheral Interface.

s : seconde.

T

T° : Température.

U

USB : Universal Serial Bus (Bus Universel en Série).

μL : micro litre.

V

v : Volt.

4

4UARTS : hardware serial ports.

Introduction générale

Introduction générale

Au cours de ces dernières années, la recherche scientifique et le développement industriel ont ouvert les voies de la miniaturisation menant à la naissance des disciplines de la nanoscience et de la nanotechnologie.

Avec le développement récent de cette dernière, les nanomatériaux envahissent de plus en plus le monde en raison de l'extraordinaire apport qu'ils procurent à savoir ; la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique, chose qu'était impossible auparavant, permettant ainsi d'explorer ce monde si mystérieux et de dévoiler les propriétés intrigantes de la matière à cette échelle [1,2].

En effet, l'obtention de matériaux de taille et de forme contrôlées à l'échelle nanométrique est un prérequis nécessaire à de nombreuses applications dans des domaines aussi variés que l'électronique, l'optique, la catalyse ou bien encore la médecine.

Les nanomatériaux sont ceux qui possèdent au moins une dimension de l'ordre de nanomètre. Ils se présentent sous la forme de nanoparticules (0D), de nanofiles, nanorubans et nanotubes (1D) ou encore de couches minces nanométriques (2D). [3]

Plusieurs méthodes d'élaboration des nanomatériaux se sont développées parmi lesquelles, nous pouvons citer les méthodes classiques tels que la PVD (Physical Vapor Deposition) et la CVD (Chemical Vapor Deposition), mais ces techniques exigent des fois des équipements sophistiqués, coûteux et par le vide très poussé et/ou des températures élevées qu'elles nécessitent. [3]

L'oxyde de cuivre (pratiqué dans ce mémoire) est chimiquement stable, dur, non toxique, abondant dans la nature et donc le bon marché. Il est préparé généralement sous forme de couches minces par différentes voies dont la voie Sol-Gel offre plusieurs avantages et pour laquelle nous avons opté pour la fabrication de notre oxyde. Outre le domaine photovoltaïque, il est utilisé dans d'autres domaines tels que la microélectronique (le capteur de gaz par exemple), la photocatalyse, l'électrocatalyse ...etc.

Le présent travail, dans ses trois chapitres, traite essentiellement l'élaboration de couches minces par voie Sol-Gel, en utilisant la technique Spin Coating, sur un substrat en verre.

Introduction générale

Le premier chapitre est consacré à la recherche bibliographique, le second chapitre résume la partie expérimentale d'élaboration des couches minces et le troisième chapitre est relatif en premier lieu aux résultats et discussions ainsi qu'une conclusion générale et perspectives.

Chapitre 1

Généralités sur les couches minces
et leurs applications

Chapitre 1 : Généralités sur les couches minces et leurs applications

1.1 Introduction

Au début de ce chapitre, nous allons présenter des généralités sur les couches minces ensuite on citera quelques méthodes de leurs dépôts physique et chimique, on exposera finalement le procédé Sol-Gel ainsi que les propriétés du produit chimique choisi.

1.2 Généralités sur les couches minces

Pour réaliser un composant microélectronique, seuls quelques microns d'épaisseurs sont nécessaires et le reste de l'épaisseur de la plaquette (plusieurs centaines de microns) sert plutôt comme support au composant.

1.2.1 Définition d'une couche mince [4]

Une couche mince est constituée d'un matériau dont l'épaisseur est très faible (quelques dizaines d'angstrones à quelques dizaines de microns) comparativement à celle d'un matériau massif (épaisseur supérieure à la centaine de microns). Cette faible valeur de l'épaisseur rend l'effet de la surface très important sur les propriétés du volume de la couche. Ce qui est en général négligé dans le cas des matériaux massifs. L'effet d'anisotropie est très prononcé dans une couche mince.

A cause de son épaisseur très faible, une couche mince ne peut être formée sans l'utilisation d'un substrat qui la supportera et auquel elle devra s'accrocher (adhésion).

Dans la plupart des cas, la couche mince est manipulée et utilisée avec ce substrat. L'effet de la structure de ce substrat a un effet considérable sur la croissance et les propriétés physico-chimiques et électriques de la couche mince.

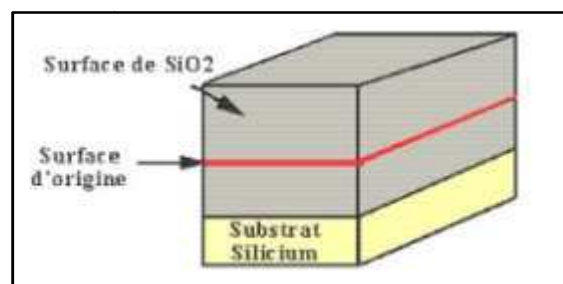


Figure 1. 1 : Croissance d'une couche mince de SiO_2 sur silicium par oxydation thermique [5].

1.2.2 Nature des couches minces

- Isolante (SiO_2 , SiN_4 , SiC , ...).
- Métallique (Al, Cr, Au, Ag, ...).
- Semi-conductrice (Si, GaAs, CdTe, ZnO, ...).
- Multicouche.

1.2.3 Structures des couches minces

- Amorphe.
- Nanocristalline.
- Microcristalline.
- Monocristalline (rarement).

1.2.4 Intérêt des couches minces [6]

On peut utiliser une couche mince pour ses propriétés spécifiques ou pour changer les propriétés d'un matériau massif. Lorsqu'on fabrique une couche mince, on vise généralement à réaliser un ou plusieurs des points suivants :

- Retrouver les propriétés massiques d'un matériau mais à une échelle beaucoup plus réduite.
- Changer les propriétés d'un matériau massif (le substrat) par l'intermédiaire de cette couche mince qui peut être composée du même matériau que celui du substrat ou d'un matériau complètement différent.
- Elaboration d'un nouveau matériau n'ayant pas d'équivalent en massif.
- Déposer sur des grandes surfaces à un rapport qualité prix parfois bas.

1.2.5 Application des couches minces [4]

1.2.5.1 Semi-conducteurs

- Couche de passivation ou de protection.
- Couche active comme le SiO_2 dans le cas d'un transistor MOSFET, le silicium polycristallin comme grille de transistors, le silicium amorphe (a-Si) dans les cellules solaires.

- Métaux de métallisation dans les composants (aluminium, isolant d'interconnexion, ...).

1.2.5.2 Optique

- Dans le domaine de la lunetterie : couches réfléchissantes, couches antibuées, couches dures antirayures, couches de décoration des montures de verre (dorure, ...), miroirs de télescope, ...etc.
- Dans le domaine de l'industrie automobile : couches réfléchissantes ou couches miroirs pour les phares de voiture, couches antibuées, anti reflets ou antibuées pour les vitres avant de voiture, ...
- Lasers : couches réfléchives.

1.2.5.3 Métallurgie

- Couches dures pour outils de coupe (TiC, SiC, ...), couches barrières thermiques, couches d'anticorrosion, couches lubrifiantes MoS₂, TiS₂, ...).
- Couches de décoration (dorure de manche de portes, dorure de bijoux, ...).

Exemple : couches colorées (Al₂O₃ dopées), orfèvrerie (TiN, CrN).

1.2.5.4 Biotechnologie

- Couches organiques sur des implants pour éviter des rejets (électrodes neurologiques, valves cardiaques, ...), couches sur l'emballage alimentaire (aluminium, films organiques, ...).
- Couches ferromagnétiques pour l'enregistrement (cassettes audio et vidéo, disques durs, disquettes...).
- Couches CD-Rom, ...
- Couches antistatiques.

1.3 Classification des techniques de dépôt [7]

Les processus amenant à la formation d'un film sont différents selon la technique de dépôt utilisée pour faire croître la couche mince. Il existe plusieurs techniques de dépôt de cette dernière.

On peut faire classer les techniques de dépôt de différentes manières :

- Suivant les processus mis en jeu (physiques (PVD) et/ou chimiques (CVD)).
- Suivant la nature de l'énergie utilisée pour créer les espèces à déposer (thermique ou plasma).
- Suivant la pression à laquelle on réalise la couche mince (basse pression ou pression atmosphérique).

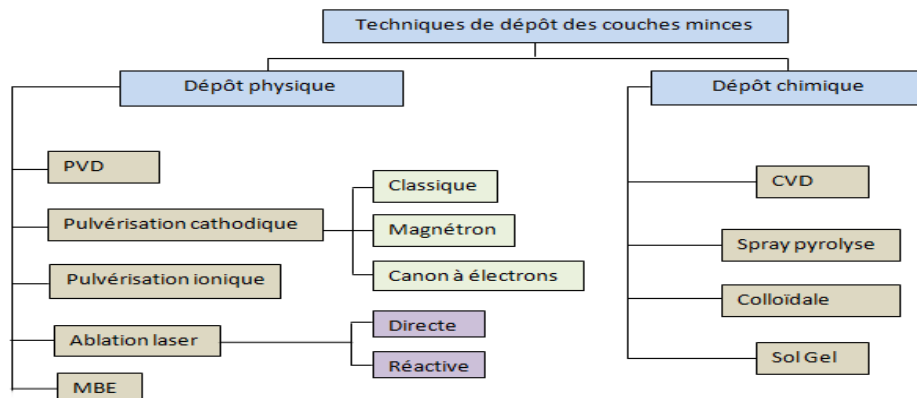


Figure 1. 2 : Diagramme représentant les techniques de dépôt des couches minces. [7]

1.3.1 Processus se produisant dans les techniques physiques de dépôt (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) présentent beaucoup d'avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Par exemple, les films obtenus par PVD sont denses et leur processus de dépôt est facile à contrôler [7]. Ils ne provoquent pas de pollution atmosphérique comme les techniques CVD.

La technique PVD consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température à l'aide d'un filament ou avec un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien en utilisant un laser. Une fois évaporé, le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée.

Exemples de la technique physique de dépôt :

- Evaporation thermique sous vide.
- Epitaxie par jets moléculaires.
- Pulvérisation cathodique.
- Dépôt par laser pulsé.

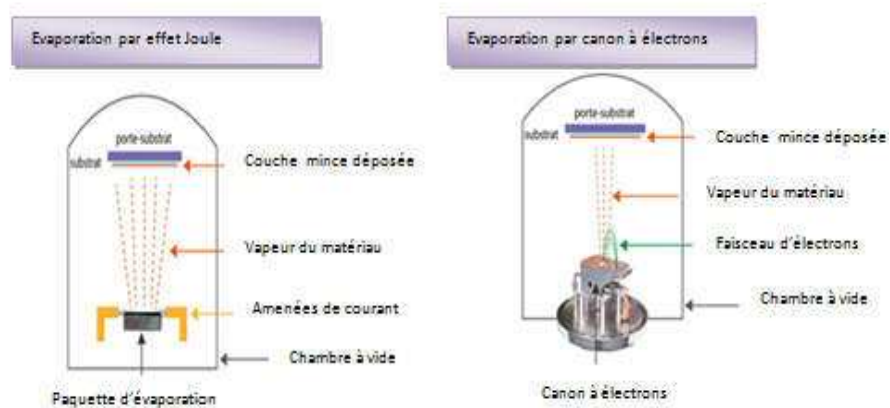


Figure 1. 3: Exemples du procédé PVD [8].

1.3.1.1 Principe de l'évaporation thermique sous vide [4]

La technique de dépôt de couches minces par évaporation thermique sous vide est basée sur le principe de :

- L'évaporation dans une enceinte sous vide d'un matériau initialement sous forme solide par l'intermédiaire d'un chauffage.
- Le transport de vapeurs du matériau jusqu'au substrat.
- La condensation des atomes du matériau évaporés sur un substrat.

Le transport des atomes du matériau évaporés se fait sous l'effet de l'énergie transmise par le creuset jusqu'à la température d'ébullition du matériau à évaporer. Ce transport est facilité par le vide poussé régnant dans l'enceinte.

Pour que les atomes évaporés se propagent en ligne droite jusqu'à la surface du substrat, leur libre parcours moyen doit être de plusieurs centimètres et surtout supérieur à la distance qui sépare le substrat de la source où est placé le matériau à évaporer (le dépôt est directionnel). Ce dernier est généralement placé suffisamment éloigné de la chaleur qui a induit l'évaporation.

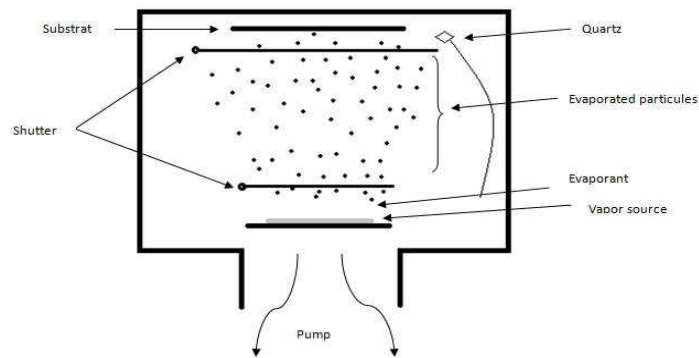


Figure 1. 4 : Schéma général d'une chambre d'évaporation sous vide [4].

Sur la figure 1.4, le shutter (ou écran) qui est mobile en rotation et parfois en translation, sert à faire écran contre les espèces qui s'évaporent en premier et qui sont généralement des impuretés (humidité, hydrocarbures, ...). Il peut également servir comme écran thermique ou pour réaliser des dépôts flash.

Le quartz placé à l'intérieur de l'enceinte le plus proche possible du substrat, sert à mesurer l'épaisseur du film déposé (QCM ou Quartz Crystal Microbalance).

1.3.1.2 Dépôt par pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique consiste en l'éjection de matière suite à l'impact de particules (atomes ou ions) sur le matériau à déposer. Dans cette technique, le matériau à déposer, appelé cible, se présente sous forme de plaque circulaire ou rectangulaire, fixé par collage ou brasure à la cathode. Celle-ci est reliée à une alimentation continue ou alternative selon le type de matériau à déposer. Une anode servant aussi de porte substrat est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques millimètres [7,9].

Ci-après les étapes nécessaires au dépôt par pulvérisation cathodique d'une couche mince :

- 1- Introduction de l'argon dans l'enceinte.
- 2- Polarisation de la cathode (cible) par une tension continue.
- 3- Une décharge électrique se produit et crée un plasma d'argon.
- 4- Les ions positifs Ar^+ sont attirés du plasma par la tension négative sur la cible, ils viennent bombarder la cible.
- 5- Les électrons se déplacent vers l'anode et entraînent le plasma.

-6- Un champ électrique important est créé entre l'anode et la cathode (électrons et ions ont des vitesses différentes).

-7- Les ions positifs Ar^+ sont accélérés par ce champ vers la cathode.

-8- Ces ions sont rapides (100 km/s) et bombardent la cible en éjectant les atomes, les ions et les électrons, donc les atomes éjectés viennent de déposer sur le substrat.

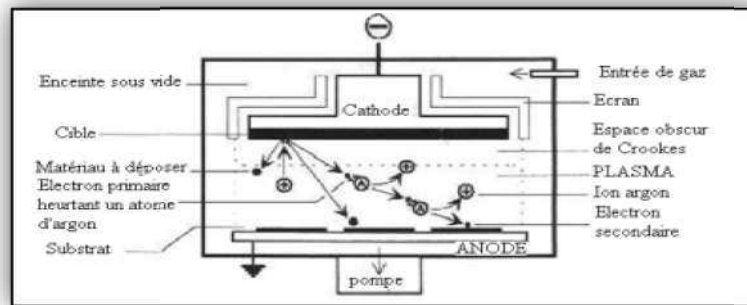


Figure 1. 5 : Schéma du principe de la pulvérisation [9].

Les principaux paramètres influant sur la qualité du dépôt sont : la pression du gaz utilisé dans l'enceinte, la puissance de l'alimentation qui agit sur la vitesse de dépôt et la température du substrat.

1.3.2 Dépôt en phase vapeur chimique "CVD"

La CVD (Chemical Vapor Deposition) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats.

Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique.

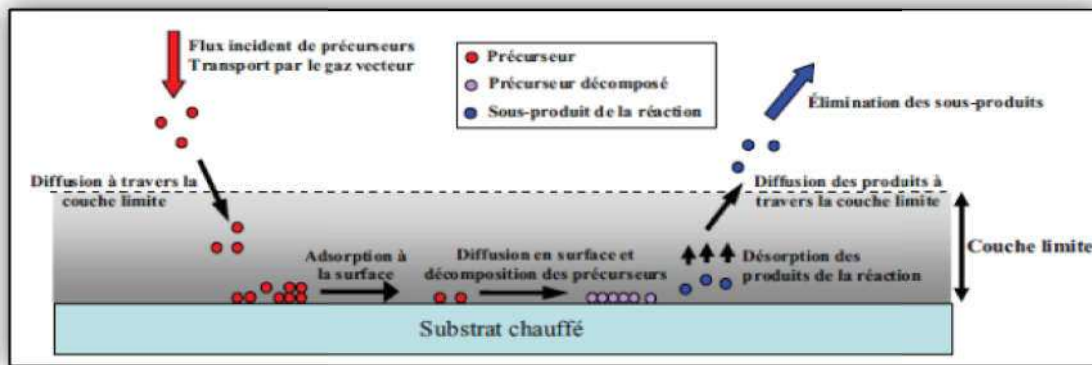


Figure 1. 6 : Principe de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [10].

Exemples de la technique CVD :

- CVD thermique classique.
- CVD assistée par plasma ou PECVD.

1.3.2.1 Dépôt de couches minces par la technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)

L'application d'un champ électrique sur les parois d'un milieu contenant un gaz réactif va générer des espèces réactives (ions, électrons, neutres, radicauxetc.). Ces espèces réactives vont être générées à travers l'excitation ou la dissociation des molécules du gaz par des collisions (principalement collisions électroniques). Des réactions chimiques vont être créées au niveau de la surface du substrat avec les molécules du gaz. Le bombardement ionique de la surface du substrat peut modifier cette dernière en créant des sites plus favorables à l'adsorption de certaines espèces et/ou la désorption d'autres [11].

La technique PECVD peut être utilisée pour déposer des couches minces ou pour la gravure. La figure 1.7 schématise le procédé plasma dans le cas d'un plasma capacitif à basse pression pour le dépôt de polymère à partir d'une vapeur d'organométallique.

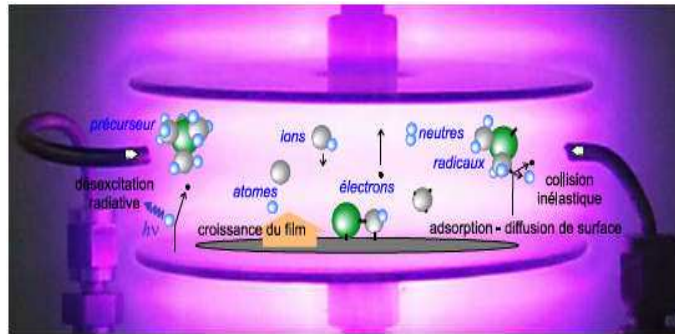


Figure 1.7 : Etapes du procédé du dépôt de la phase gazeuse-surface solide [12].

Les principales étapes qui mènent à la croissance d'un film sont :

- ❖ un amorçage par dissociation par impact électronique de la molécule initiale en radicaux précurseurs.
- ❖ Transport (du ou) des espèces réactives gazeuses vers le substrat.
- ❖ Adsorption de ces réactifs sur la surface sous le flux d'ions.
- ❖ Réaction en phase adsorbée et croissance du film.
- ❖ Désorption des produits secondaires volatils.
- ❖ Transport et évacuation des produits gazeux.

1.4 Le procédé Sol-Gel

La technique de « Sol-Gel » est l'abréviation de Solution-Gélificationnelle est très utilisée pour la préparation d'oxydes. Ce procédé est aujourd'hui de plus en plus utilisé pour la synthèse de poudres nanométriques. Cette méthode de chimie douce est employée depuis la deuxième moitié du vingtième siècle [13].

Cette méthode permet notamment, l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendue ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique et les biomatériaux.

1.4.1 Principe et description du procédé Sol-Gel

Le principe de base repose sur le processus solution-gélification en utilisant un précurseur chimique constitué des atomes métalliques du matériau souhaité en solution pour former un réseau d'oxyde par des réactions de polymérisation inorganique suivant divers mécanismes par une succession de réactions d'hydrolyse

condensation de précurseurs, qui peut être à son tour traité thermiquement, une étape de séchage suivie d'un traitement thermique qui permet l'élimination des composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique [7].

L'élaboration des matériaux par le procédé Sol-Gel transite donc, par quatre étapes importantes :

1. Mise en solution des précurseurs de base.
2. Gélification.
3. Séchage.
4. Eventuellement, un traitement thermique (recuit) [14,15].

Cette technique est utilisée à température et pression ordinaires. Les étapes finales de gélification, de séchage et d'évaporation se chevauchent dans le temps. Les différentes étapes qui interviennent dans la synthèse Sol-Gel sont schématisées sur la figure 1.8. La solution élaborée par voie Sol-Gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (Dip-Coating, Spin-Coating,...).

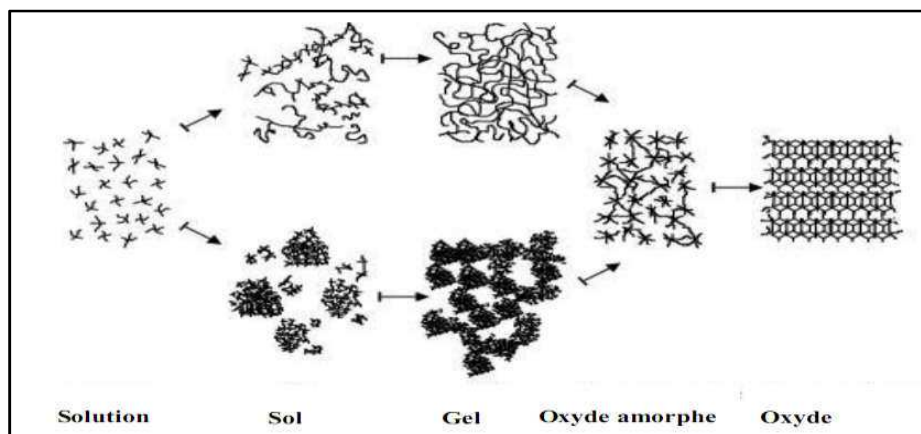


Figure 1. 8: Le procédé Sol-Gel [16].

1.4.2 Description des étapes de réalisation des films par la méthode Spin Coating (ou la centrifugation)

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Elle a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm^2 mais la porosité des couches obtenues est considérablement plus élevée.

Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, qui sont schématisées sur la figure 1.9.

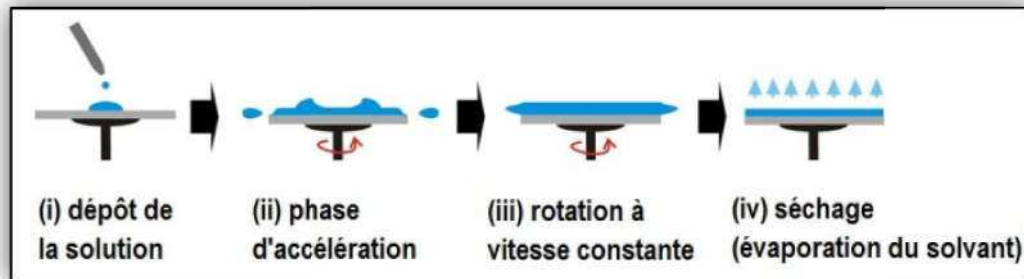


Figure 1. 9 : Principe du dépôt des couches minces par Spin Coating [17].

- i. Le dépôt de la solution.
- ii. Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.
- iii. La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
- iv. L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

Afin d'obtenir une couche solide, on utilise généralement un solvant assez volatil qui s'évapore au moins partiellement pendant l'opération. Il est également possible de passer le dépôt à l'étuve, pendant quelques minutes, à une température avoisinant les 100°C pour achever l'évaporation de solvant résiduel.

➤ Paramètres influençant le procédé de Spin Coating

Les propriétés du film dépendent de la nature de la solution (viscosité, vitesse de séchage, tension de surface, etc...) et des paramètres de dépôt (vitesse, accélération). En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de modéliser le calcul d'épaisseur du film déposé. Plusieurs modèles ont été donnés afin d'estimer l'épaisseur des films déposés, Meyerhofer a publié un modèle prenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt [18] ; pour une solution dont la viscosité est donnée l'épaisseur a été donnée par la relation suivante :

$$h = c \left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Avec :

c : une constante.

e : la vitesse d'évaporation.

η : la viscosité de la solution.

ω : la vitesse de rotation.

ρ : la densité de la solution.

1.4.3 Le procédé Dip-Coating

C'est une méthode qui consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière (figure 1.10). Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux.

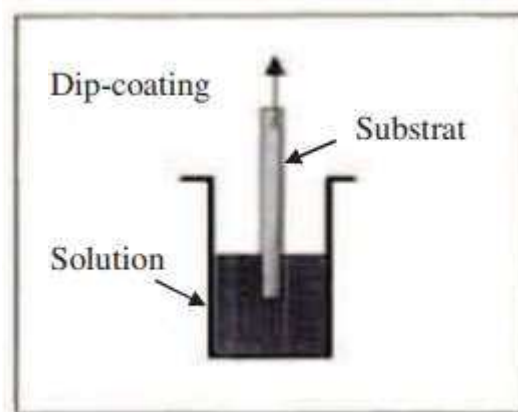


Figure 1.10 : le procédé Dip-Coating.

1.4.4 Les avantages du procédé Sol-Gel [6,19]

- Faible coût énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à une plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles.
- Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.

- Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.
- Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération.

1.5 Généralités sur l'oxyde cuivrique (CuO)

Dans cette partie nous présentons un aperçu sur les différentes propriétés physicochimiques de l'oxyde cuivrique, et les domaines de son application.

1.5.1 Propriétés structurales

L'oxyde cuivrique utilisé dans le cadre de ce travail est un cristal ténorite beaucoup plus compliqué. La maille monoclinique contient quatre molécules CuO. Ces constantes de réseau sont : $a = 0,47$ nm, $b = 0,34$ nm, $c = 0,51$ nm et $\beta = 99,54^\circ$ (figure 1.11). Chaque atome a quatre voisins proches de l'autre genre. Dans le plan(110), chaque atome de Cu est lié à quatre atomes de O coplanaires au coin d'un parallélogramme presque rectangulaire. L'atome O est coordonné à quatre atomes Cu pour former un tétraèdre déformé. [20]

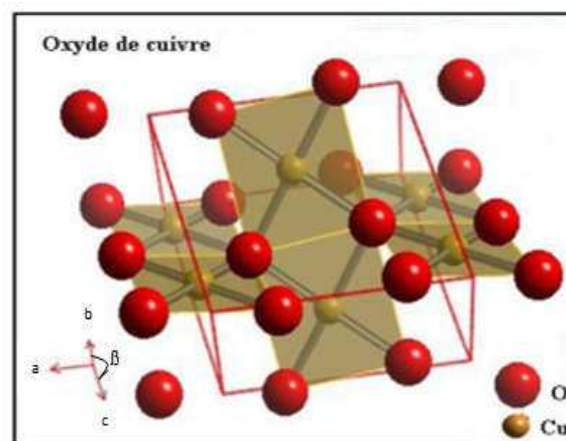


Figure 1.11: Structure cristalline du CuO. [21]

1.5.2 Propriétés physiques de l'oxyde cuivrique (CuO)

D'autres propriétés physiques du matériau sont indiquées dans le tableau suivant :

Tableau 1.1 : Propriétés physiques du CuO.

Densité	6.4
Masse moléculaire	79.55g/mol
Constantes de réseau à température ambiante	a=4.69, b=3.42, c=5.13, $\beta=99.54^\circ$
Point de fusion	1134°
Permittivité relative	12.0
Masse de la bande de conduction	0.16-0.46 me
Masse de la bande de valence	0.54-3.7 me
Longueur de la liaison Cu-O	1.95Å
Longueur de liaison O-O	2.62 Å
Longueur de la liaison Cu-Cu	2.90Å
Energie de bande interdite à température ambiante(E_g)	1.2eV

1.5.3 Propriétés électriques d'oxyde cuivrique

L'oxyde de cuivre CuO est un semi-conducteur de type p avec une énergie de la bande interdite E_g comprise entre 1.2 et 1.4 eV. Le CuO montre généralement une faible conductivité. De grande variation dans les valeurs de résistivité ont été rapportées ainsi qu'une forte dépendance de la résistivité en fonction de la méthode d'élaboration. L'évolution de la conductivité avec la température montre cependant un comportement original pouvant être utilisé en tant que composant clé pour les verres semi-conducteurs ou bien encore les captures de gaz à base de semi-conducteur [22].

1.6 Conclusion

Nous avons rappelé dans ce chapitre quelques notions sur les couches minces, nous avons ensuite présenté une classification des techniques de dépôt des couches minces ainsi que deux exemples pour chaque technique. Nous avons présenté également la technique utilisée dans ce mémoire et qui est la Sol-Gel. Enfin, quelques généralités sur les propriétés de l'oxyde cuivrique ont été également introduites.

Chapitre 2

Dispositif expérimental et moyens
d'analyse

Chapitre 2 : Dispositif expérimental et moyens d'analyse

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons décrire les différentes techniques expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude. Nous avons réalisé un dispositif expérimental pour déposer des couches minces par la technique Spin Coating.

Dans la première partie de ce chapitre, nous décrirons la technique et la description de l'appareillage Spin Coater qu'on a réalisé durant notre travail.

Dans la deuxième partie, nous présentons le protocole expérimental permettant l'élaboration des couches minces d'oxyde de cuivre (CuO) par la voie Sol-Gel.

Enfin, dans la troisième partie nous allons présenter les trois techniques de caractérisation et d'analyse utilisées dans l'étude structurale, morphologique et optique des couches élaborées.

2.2 Dispositif expérimental réalisé pour le dépôt des couches minces

Le Spin Coater ou « la centrifuge » est une tournette basée sur le recouvrement par centrifugation du produit déposé sur la surface du substrat.

L'utilisation de cette méthode nous donne l'avantage de réduire de façon significative le cout de dépôt de différents matériaux polymères, molécules organiques, oligomères en couches minces sur tout les types de substrats (flexible, rigide, silicium, ...) de taille très variable.

En s'inspirant du principe de la centrifugation on a conçu notre propre Spin-Coater à partir d'un moteur brushless ayant une capacité d'atteindre différentes vitesses, en fonction de la tension d'alimentation, couplé à un variateur de vitesse ESC 30A et un capteur infrarouge détecteur d'obstacles CAP770 qui capte le nombre de tours par minute. La vitesse maximale arrive jusqu'à 12000 tours par minute, le diamètre maximal du substrat est de 40mm avec une épaisseur limite de 03mm.

La figure 2.1 montre le schéma synoptique du dispositif expérimental de notre réalisation.

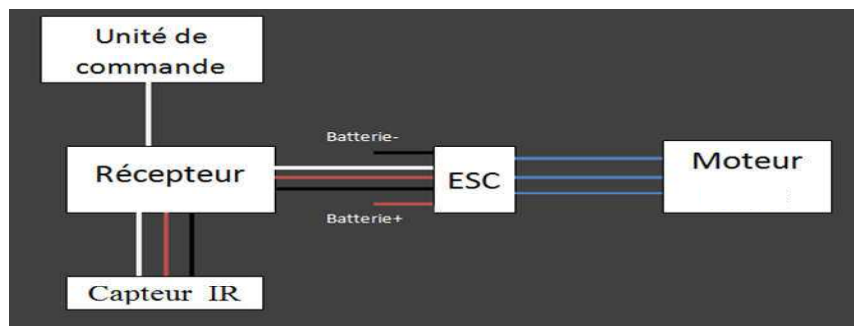


Figure 2.1 : Schéma synoptique du dispositif expérimental.

On montre ci-dessous une image réelle de notre dispositif expérimental Spin-Coater

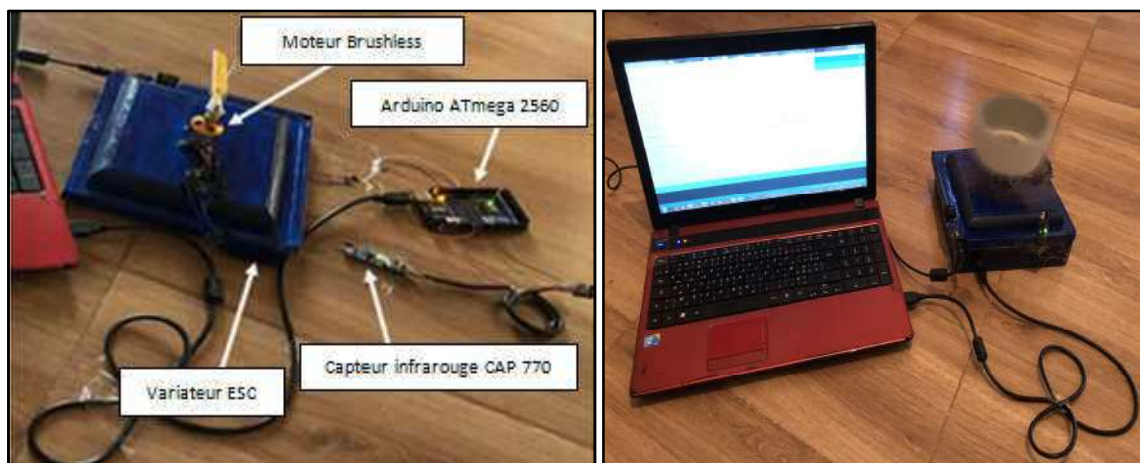


Figure 2.2 : (a) Connexion des composants de l'appareillage Spin-Coater, (b) Spin-Coater met en marche.

2.2.1 Composants électroniques essentiels de l'appareillage Spin- Coating

- Un moteur brushless A2212/13T (1000kv).
- Un capteur infrarouge détecteur d'obstacles CAP770.
- Une carte Arduino Mega 2560.
- Un variateur de vitesse ESC OPTO 30A.

2.2.1.1 Le moteur brushless [23,24]

Un moteur sans balais, ou « moteur brushless », ou machine synchrone auto-pilotée à aimants permanents, est une machine électrique de la catégorie des machines synchrones, dont le rotor est constitué d'un ou de plusieurs aimants permanents et pourvu d'origine d'un capteur de position rotorique (capteur à effet de Hall, synchro-résolver et codeur incrémental par exemple).

Un moteur brushless comporte les mêmes éléments qu'un moteur à courant continu, excepté le collecteur, mais l'emplacement des bobines et des aimants permanents sont inversés. Le rotor est composé d'un ou plusieurs aimants permanents, et le stator de plusieurs bobinages.

➤ Commande des moteur brushless

Les moteurs brushless sont des moteurs sans balais. Donc, pas de frottement, pas de parasites et pas de limites de durée de vie par usure. Dans les moteurs à courant continu avec balais, l'ensemble collecteur balais assure mécaniquement la commutation dans l'alimentation des bobines en fonction de l'angle du rotor. Dans un moteur brushless cet élément n'existe plus, il faut donc créer cette commutation électroniquement : c'est le rôle du contrôleur qui se chargera d'effectuer les différentes alimentations dans un ordre déterminé.

➤ Fonctionnement

Les bobines sont alimentées de façon séquentielle. Cela crée un champ magnétique tournant à la même fréquence que les tensions d'alimentation. L'aimant permanent du rotor cherche à chaque instant à s'orienter dans le sens du champ. Pour que le moteur brushless tourne, les tensions d'alimentation doivent être adaptées continuellement pour que le champ reste en avance sur la position du rotor, et ainsi créer un couple moteur. L'animation ci-dessous montre son fonctionnement :

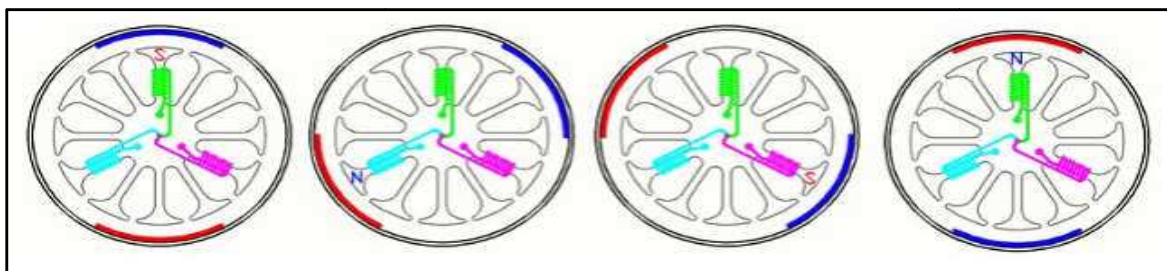


Figure 2.3 : Le fonctionnement d'un moteur brushless.

➤ Régulation de vitesse d'un moteur brushless

Globalement, la vitesse maximale d'un moteur brushless est liée à sa tension d'alimentation, ou de rapport cyclique dans le cas d'une commande en PWM, par un coefficient appelé kv. La valeur de ce coefficient dépend de la construction du moteur (nombre de bobines, de pôles, d'encoche, type fil pour les bobines, ...). Contrairement à un moteur synchrone triphasé où on ajuste la fréquence pour obtenir la vitesse souhaitée, ici c'est la vitesse du moteur brushless qui va indiquer au contrôleur à quelle fréquence il doit assurer la commutation. Pour réguler la vitesse d'un moteur brushless, il faut donc faire varier la d'alimentation de chaque bobinage, tout en maintenant une fréquence de commutation adaptée à la fréquence de rotation mesurée du moteur.

Le brushless qu'on a utilisé, montré sur la figure 2.4, est un out-runner qui est constitué d'un stator interne comportant 12 bobines, connectées en étoile. Ce rotor cylindrique et multi pôles et il fournit une puissance mécanique.

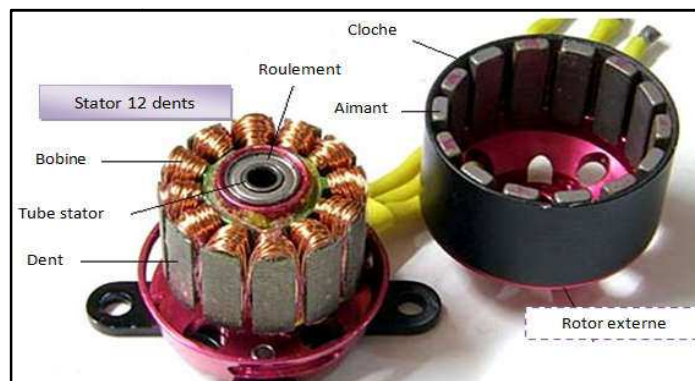


Figure 2.4: Moteur brushless out-runner. [24]

Ce moteur synchrone triphasé se compose en trois types :

- 1) Le moteur à rotor externe : le rotor est autour du stator. Cette configuration est intéressante en termes de couple moteur.
- 2) Le moteur à rotor interne : le rotor est à l'intérieur du stator. Les vitesses atteintes par ce type de moteur sont très élevées.
- 3) Le moteur à rotor disque : le rotor et le stator peuvent être constitués de deux disques face à face.

2.2.1.2 Carte Arduino Mega 2560

Arduino, et son synonyme Genuino, est une marque qui couvre des cartes matériellement libres sur lesquelles se trouve un microcontrôleur. Ce microcontrôleur peut être programmé pour analyser et produire des signaux électriques, de manière à effectuer des tâches très diverses comme la domotique (le contrôle des appareils domestiques, éclairage, chauffage, ...etc), le pilotage d'un robot, de l'informatique embarquée, ...etc. [25].

La carte Arduino Mega 2560 est une carte électronique qui dispose de quatre ports séries matériels qui permet une communication simultanée avec de multiples appareils en série. Ce dernier point est très appréciable car il permet de dédier la ligne USB série à la communication avec un ordinateur sans perturber les connexions avec les appareils séries. Cette carte est basée sur un ATmega 2560 cadencée à 16MHz. Elle dispose de 54 e/s dont 14 PWM, 16 analogiques et 4UARTS. [26]

Elle peut se programmer avec le logiciel Arduino. Le contrôleur ATmega2560 contient un bootloader qui permet de modifier le programme sans passer par un programmeur.

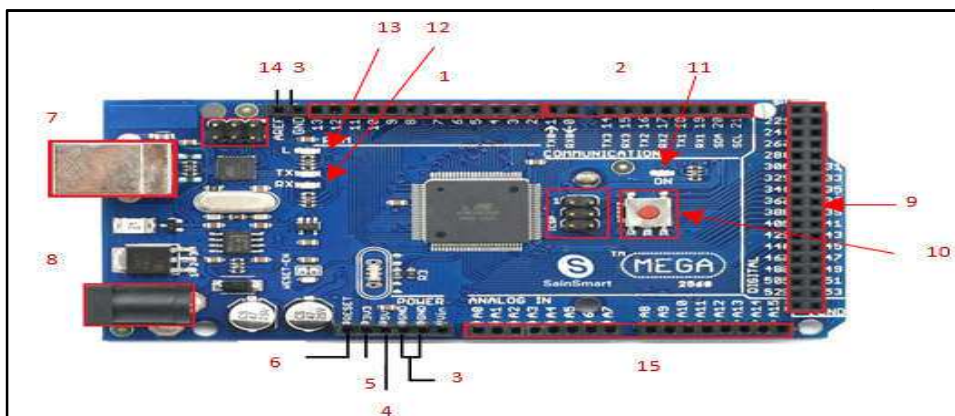


Figure 2.5 : Carte Arduino Mega 2560.

Caractéristiques principales (Voir figure 2.5) [27]

1. Les ports PWM. Ils servent d'entrée ou de sortie analogique ou digitale. Ils servent aussi à créer des fréquences.
2. Les ports de communication (3 ports série).
3. Le ground (terre).
4. Sortie 5v.

5. Sortie 3,3v.
6. Entrée reset. Si elle est connectée au ground elle fait le travail de bouton reset.
7. Port série. Il sert à l'alimentation et au transfert de données par USB.
8. Prise d'alimentation. Elle sert à alimenter la carte. Tension conseillée : entre 7 et 12 volts.
9. Pins digital d'entrée ou de sortie. Ils ont deux états : LOW et HIGH (0v et 5v).
10. Bouton reset. Sert à redémarrer la carte pour relancer le programme.
11. LED verte qui montre que la carte est allumée.
12. LEDs jaunes qui indiquent l'utilisation du port série.
13. LED jaune qui indique l'activité du processeur. Peut être commandée par le pin PWM
14. AREF. La référence des pins analogiques.
15. Les pins d'entrée analogiques. On peut leurs appliquer une tension de 0 à 5v et Arduino la détecte l avec une assez bonne précision : elle peut détecter 1024 tensions différentes. (16 entrées).

Elle est caractérisée aussi avec :

- Une mémoire Flash de 256 kB.
- Une mémoire SRAM de 8 kB.
- 54 broches d'E/S dont 14 PWM.
- Bus I2C et SPI.
- Une gestion des interruptions.

2.2.1.3 Le capteur infrarouge détecteur d'obstacles CAP 770 [28]

C'est un capteur d'évitement d'obstacle IR (figure 2.6) compatible avec Arduino et qui permet de détecter un obstacle par infrarouge. Il est composé d'un émetteur infrarouge et d'un récepteur qui détecte la réflexion de l'intensité lumineuse. A l'aide du potentiomètre présent, on pourra régler la distance de détection. Il est constitué également d'une LED qui s'allume au branchement et une autre qui s'allume lors de la détection d'un obstacle.

- Alimentation : 3.3 / 5 VDC.
- Sortie digitale (0 ou 1).
- Equipé d'un LM393.
- Distance de détection : 2 à 30 cm.
- Angle de détection 35°.

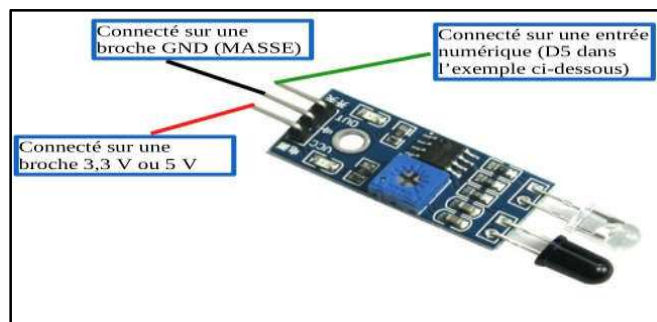


Figure 2.6 : Capteur infrarouge CAP770.

2.2.1.4 Le variateur ESC OPTO 30A [29]

Les ESC (Electronic Speed Controller) ou les variateurs permettent de réguler la vitesse des moteurs brushless, le principe est assez simple : les ESC reçoivent une valeur PWM par le récepteur de la télécommande ou à travers d'un contrôleur quelconque pour ensuite faire tourner les moteurs. Un ESC est composé de 2 fils plus et moins pour l'arrivée d'énergie, 3 fils pour réguler la vitesse et éventuellement alimenter un récepteur ou contrôleur (plus, moins, données) et trois fils de sorties pour faire tourner le moteur. Sur la fiche technique des moteurs est mentionné leur consommation maximale, si un moteur est marqué avec une consommation maximale de 25A, il faut prendre des ESC d'au moins 30A. Il faut faire attention à avoir toujours une marge d'au moins 20% de la consommation maximale du moteur pour éviter les mauvaises surprises. (Figure 2.7).

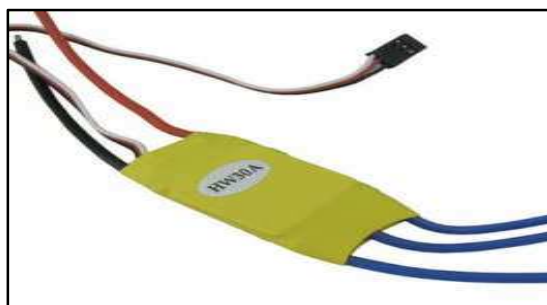


Figure 2.7 : Variateur ESC OPTO 30A.

2.2.2 Langage Arduino

Pour la programmation dans l'Arduino, un des meilleurs langages qui nous aide à pouvoir programmer facilement est le langage C car l'Arduino a son propre langage qui ressemble beaucoup à ce langage. [30]

Tout en permettant l'utilisation des fonctions classiques disponibles en langage C, le langage Arduino est un véritable « méta-langage » orienté pour la programmation microcontrôleur qui offre des fonctions de syntaxe très simples mais très puissantes, comme par exemple les fonctions « analogRead, map ou encore shiftout ». La plupart des bibliothèques utiles sont également disponibles pour la communication série avec le PC, l'utilisation de l'afficheur LCD standard, de clavier matriciel et de servomoteur ou encore de moteur pas à pas à l'usage, ce langage est vraiment très efficace et fait gagner un temps précieux. [31]

2.3 Elaboration des couches minces

Les couches minces de l'oxyde cuivrique (CuO), l'objet de notre étude, sont élaborées en milieu liquide par voie Sol-Gel. Le processus que nous avons retenu est le Spin Coating.

2.3.1 Processus et étapes du dépôt des couches minces

En général, après la préparation de la solution, le processus de Spin Coating peut être divisé en quatre phases :

1. Dépôt du sol sur le substrat nettoyé.
2. Spin-on : l'augmentation de la vitesse de rotation du substrat assez lentement (étape d'accélération) et l'étalement de la solution (les gouttes).
3. Spin-off : rotation un peu plus vite à vitesse constante (étape uniforme), pour évaporer le solvant en jouant sur l'épaisseur.
4. Après l'évaporation du solvant, la taille finale du film est enfin atteinte.

Les différentes étapes de la formation d'une couche mince par Spin Coating sont illustrées sur la figure 2.8.

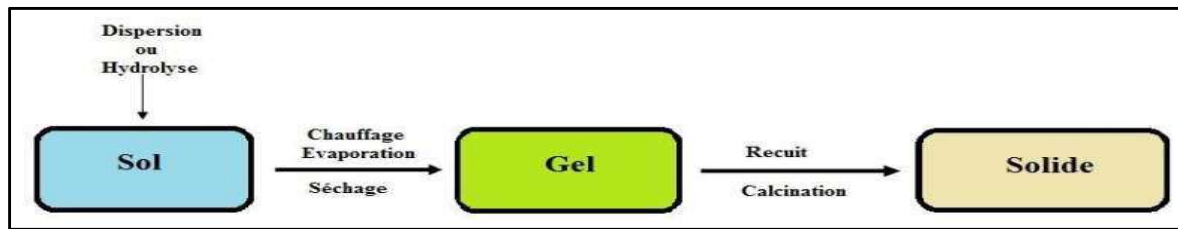


Figure 2.8 : Etapes de la formation de la couche mince par Spin Coating.

Toutes les couches ont été synthétisées dans les mêmes conditions :

- ✓ Vitesse de rotation égale à 2800 tours/min.
- ✓ Temps de rotation : 40 secondes.
- ✓ Température de séchage égale à 100°C.
- ✓ Temps de séchage égal à 10 minutes.
- ✓ Température de l'endroit : 20°C.
- ✓ Nombre de couches : 3.

2.3.2 Procédure chimique d'élaboration des couches minces

Un des avantages de la méthode Sol-Gel (chimie douce) est la simplicité du procédé expérimental, qui nécessite un matériel de base constitué des éléments suivants :

- 04 béchers.
- 04 creusets.
- Une pissette.
- Une éprouvette graduée en ml.
- Une balance électronique.
- Une plaque chauffante munie d'une agitation magnétique (de marque Stuart).
- Un barreau magnétique.
- 01 spatule.
- Pince de précision.
- 01 micro pipette.
- Une étuve (de marque Memmert UN55- 53L).
- Un four à moufle (de marque Nabertherm P330)
- Un bain à ultrason (de marque Rocker).

2.3.2.1 Le choix du substrat

Le choix des substrats est dicté par les propriétés physico-chimiques des couples substrat / sol et substrat / matériau à déposer. La nature et l'état de la surface du substrat conditionnent la microstructure et la qualité du dépôt.

Pour choisir un tel substrat il faut vérifier quelques conditions :

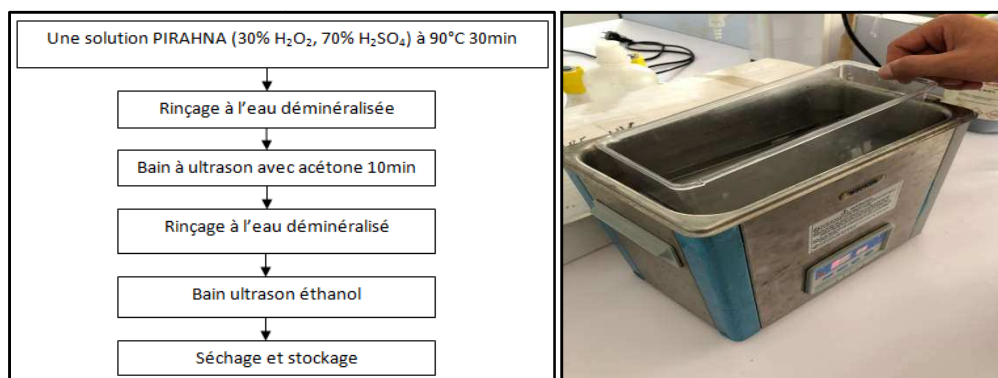
- L'adhérence de la solution avec le substrat.
- Vérifier que la composition chimique du substrat ne doit pas entraîner la contamination du film mince à déposer par diffusion d'espèces chimiques au cours du recuit.
- Etre adéquat avec le recuit nécessaire.

Dans le cadre de ce travail, le type du substrat utilisé est le verre. Nous nous sommes intéressés à plusieurs substrats dont le verre, substrat isolant. Le premier type de verre avec dimensions 18 x 24 mm et d'épaisseur de l'ordre de 0,1 mm, et à cause des contraintes mécaniques lors les différentes étapes on a eu trop de ruptures (substrat fragile) ; ce type de substrat a été abandonné par la suite. Un autre type de verre ; des simples lames de microscope (MENZEL : ISO Norm 8037/I), de forme rectangulaire et d'une épaisseur de l'ordre de 1 mm. Ces substrats sont ceux que nous avons couramment utilisés vu leurs faible coût ; Cependant leurs utilisation est limitée par la température de ramollissement qui est de 720°C.

2.3.2.2 Nettoyage des substrats

L'objectif principal de ce travail c'est de réaliser des films fins sur des substrats en verre préalablement nettoyés pour une application quelconque.

L'état de surface du substrat est primordial, car il conditionne la qualité du futur dépôt. Les substrats doivent être dépourvus de graisse, de rayures et d'aspérités, pour assurer une mouillabilité et une épaisseur de dépôt uniforme sur la totalité de leurs surfaces. Le traitement se fait chimiquement par un procédé choisi illustré dans la figure 2.9.



(a)

(b)

Figure 2.9 : (a) Procédure de nettoyage des substrats, (b) Substrats émis dans un bain à ultrasons.

2.3.2.3 Préparation de la solution pure

Tableau 2.1 : Produits utilisés pour la préparation de la solution.

Produits chimiques	Quantités
Chlorure de cuivre(II) dihydraté (CuCl ₂)	2g
Ethanol (C ₆ H ₆ O)	20ml
Glycérol (C ₃ H ₈ O ₃)	185ml
Triéthylamine (C ₆ H ₁₅ N)	870 μL
Acide hydrochlorique (HCl)	1 μL

Solution 01

Pour élaborer les couches minces de CuO pures, on verse d'abord, dans un bécher de 25 ml ; nettoyé avec de l'eau distillée et séché dans l'étuve à 50°C, dissous 2g de Chlorure de cuivre (II) dihydraté dans un bécher contenant 10 mL de l'éthanol avec agitation magnétique, ensuite la quantité de 185 μL de glycérol va être ajouter à la solution.

Solution 02

Une autre solution préparée avec la dissolution dans un autre bécher contenant 10 mL d'éthanol, 870 μL de Triéthylamine avec 1 μL de HCl.

Solution finale

Le mélange des deux solutions doit stocker pendant 24 h à température ambiante et sous agitation magnétique. Pendant l'agitation, le bécher est couvert pour éviter toute sorte de contamination et d'évaporation de l'éthanol (Figure 2.10).

La solution va être déposée sur le substrat en verre, qui va mettre en rotation à 2800 tours par minute pendant 40 s en utilisant l'appareil Spin Coater.

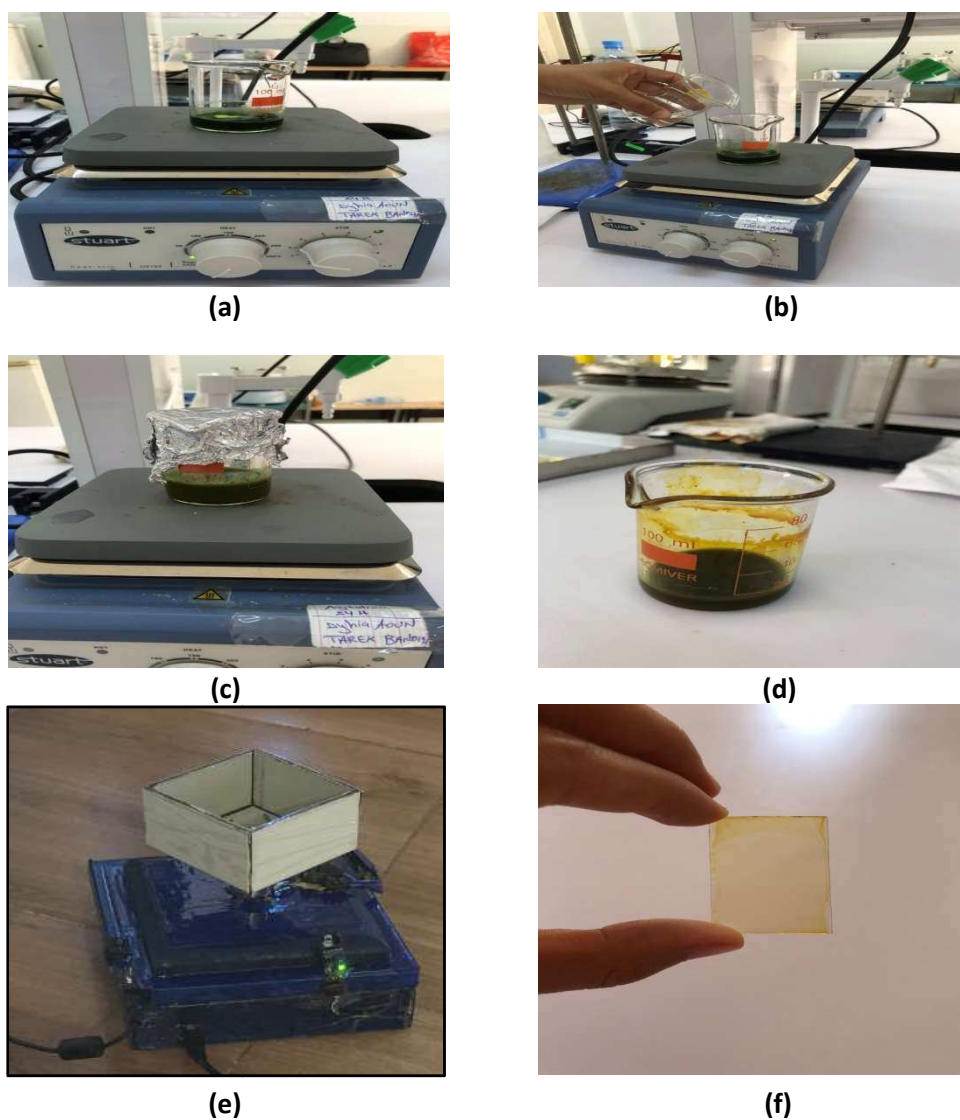


Figure 2.10 : (a) Première solution, (b) Mélange des deux solutions, (c) Solution finale sous agitation magnétique (24h), (d) solution finale, (e) image réelle de la réalisation, (f) Couche mince déposée sur un verre (avant séchage).

2.3.3 Traitement thermique

Les couches minces sont amorphes après l'opération de séchage. Or toutes les utilisations de ces matériaux se basent sur leurs propriétés à l'état cristallin. Il faudrait donc leurs faire subir un traitement thermique approprié.

2.3.3.1 Séchage

L'opération du séchage des couches minces est une étape très importante et très délicate, elle est l'une des causes qui rend la réalisation d'un matériau solide difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau. Elle consiste à extraire le solvant contenu dans les pores du gel afin de le remplacer par l'air, en tentant de conserver au mieux la structure et l'intégrité du réseau solide formé [32].

L'extraction totale du solvant est envisageable. Lors du séchage des gels il y a deux facteurs qui rendent cette opération délicate :

- La présence des pores de dimensions nanométriques.
- La faible quantité de matière solide rend les propriétés mécaniques des gels très faibles.

Dans notre cas, le séchage s'effectue juste après le dépôt, dans une étuve de marque Memmert UN55- 53L (figure 2.11) pendant 10 minutes à 100°C. Après le séchage, vient le refroidissement des films dans des conditions conventionnelles (à l'air libre).



Figure 2.11 : Etuve (de marque Memmert UN55- 53L) utilisée pour le séchage.

Le processus de dépôt/chauffage doit répéter trois fois de plus jusqu'à obtenir des films avec des épaisseurs remarquable. (Voir figure 2.12)

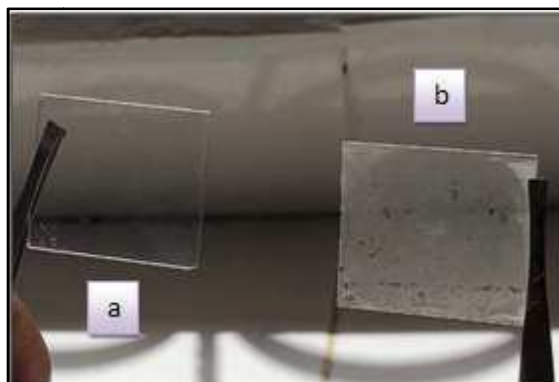


Figure 2.12 : (a) Substrat en verre nettoyé,
(b) Substrat en verre après séchage.

2.3.3.2 Le recuit

Il permet d'une part l'élimination des espaces organiques résiduels après séchage, et d'autre part la densification du matériau par cristallisation. C'est uniquement après recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 1400 °C [33]. Finalement, les films obtenus on doit les mettre dans un four (montré sur la figure 2.13) pour le recuit à 350C°, 450C° et 550°C pendant 1 heure.



Figure 2.13 : Four à moufle de marque Nabertherm P330.

Les substrats obtenus après le recuit sont montrés dans la figure 2.14.

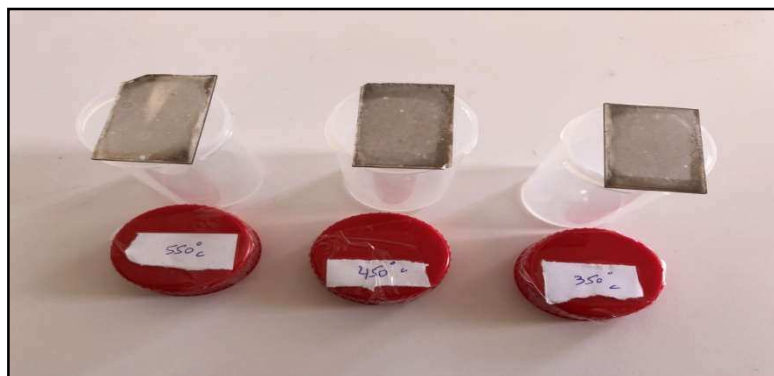


Figure 2.14 : Substrats après recuit pendant 1 heure à 350°C, à 450°C et à 550°C.

2.4 Techniques de caractérisation

Pour caractériser les dépôts réalisés on a utilisé trois méthodes de caractérisation: la diffraction des rayons X (structurale), la microscopie électronique à balayage (morphologique) et la spectroscopie Raman (optique).

2.4.1 Caractérisation structurale

➤ Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X, est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux solides (aussi cristallins qu'amorphes).

Dans notre travail nous avons utilisé un appareillage de référence qui est un diffractomètre à rayon X : « D8 , advance » de longueur d'onde $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ (centre de recherche nucléaire de Birine .Ain Oussera).

• Principe

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique, est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour, ensuite, être mesurées par le détecteur comme il est illustré sur la figure 2.15. [34]

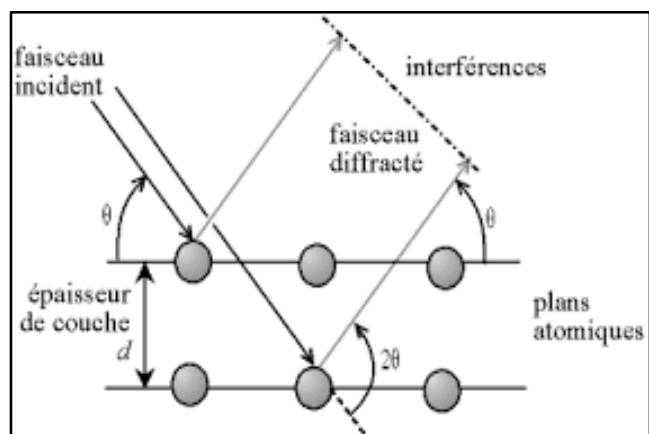


Figure 2.15 : schéma de diffraction de Bragg. [34]



Figure 2.16 : Diffractomètre à rayon X de marque ADVANCE type D8.

2.4.2 La caractérisation morphologique

➤ Microscopie électronique à balayage (MEB)

Tels qu'il est connu, le pouvoir séparateur d'un microscope optique (i.e. son grossissement) est limité par longueur d'onde de la lumière visible ; aucun détail de dimension supérieure à $0.2 \mu\text{m}$ ne peut être observé.

Par conséquent, la microscopie électronique à balayage a gagné le terrain. Cette nouvelle technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs.



Figure 2.17 : Microscope électronique à balayage [de marque JEOL JSM-6360LV.CDTA d'Alger].

- **Le principe**

Le principe balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Le microscope à balayage utilise un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'électrode.

Le MEB utilise un filament en tungstène, composé d'une colonne à électrons, d'un circuit à vide et de la partie électronique. L'ensemble est commandé par un micro-ordinateur. Le canon installé toute en haut de la colonne, produit un faisceau d'électron qui est focalisé en une fine sonde, de moins de 5nm , sur l'échantillon avec un balayage. Les électrons émis par

l'échantillon sont collectés par un détecteur et convertis en un signal qui est amplifié. La résolution permet de réaliser des grossissements de l'ordre de 200 000 fois.

L'appareil de microscopie électronique à balayage utilisé est de marque JEOL JSM-6360LV au centre de technologies avancées (CDTA) d'Alger.

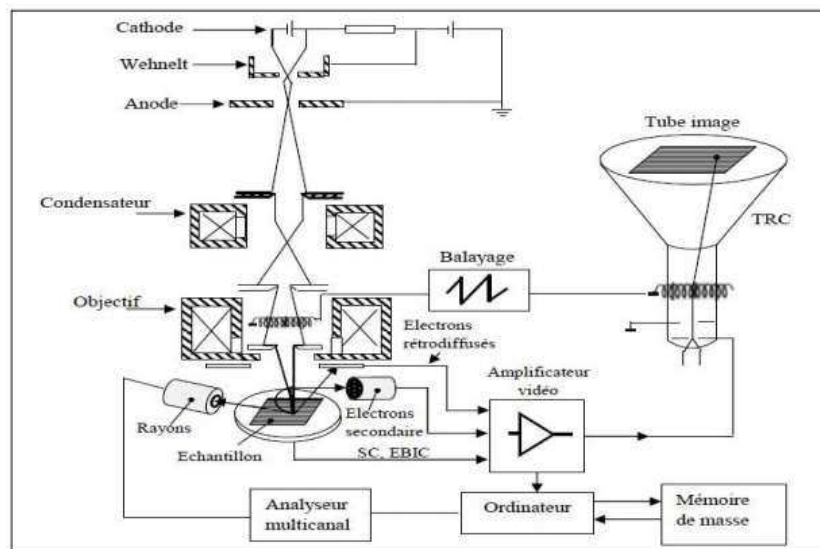


Figure 2.18 : Schéma synoptique d'un microscope électronique à balayage.

2.4.3 La caractérisation optique

➤ La spectroscopie Raman [35]

Le Raman est une technique de spectroscopie vibrationnelle mais ne repose pas, contrairement à l'infrarouge moyen et proche, sur l'absorbance d'un échantillon mais sur sa capacité à diffuser de manière inélastique la lumière. Lors de l'excitation par une puissante onde monochromatique (typiquement Laser), le faisceau est dans sa quasi-totalité transmis alors qu'une infime partie de la lumière est diffusée.

Parmi la diffusion de la lumière, on distingue 2 types de signaux :

- **Le signal majoritaire Rayleigh** : représente la diffusion élastique de la lumière. Autrement dit, les photons diffusés dans toutes les directions de l'espace possèdent la même énergie (la même fréquence) que les photons incidents.

- **La diffusion inélastique :** photons diffusés avec changement de fréquence, est minoritaire et correspond à l'effet Raman. Lorsque l'échantillon a absorbé une partie de l'énergie lumineuse, les photons sont alors diffusés avec une énergie moindre que celle des photons incidents et on parle alors d'effet Raman Stokes. En opposition, l'effet Raman anti-Stokes représente les photons diffusés avec plus d'énergie que ceux du Laser. Comme ce phénomène présuppose que la molécule soit dans un état énergétique excité pour céder de l'énergie aux photons.

Donc, on a deux types de Raman :

- **RAMAN stockes :** si le photon diffusé est à plus faible énergie. Le photon incident a cédé à la molécule au repos une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration nécessaire à la transition de l'état fondamental E_0 ($v=0$) à l'état excité E_1 ($v=1$).
- **RAMAN Anti-stockes :** si le photon diffusé est à plus grande énergie. La molécule dans un état excité a cédé au photon incident une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration lors de la transition de l'état excité E_1 ($v=1$) à l'état fondamental E_0 ($v=0$).

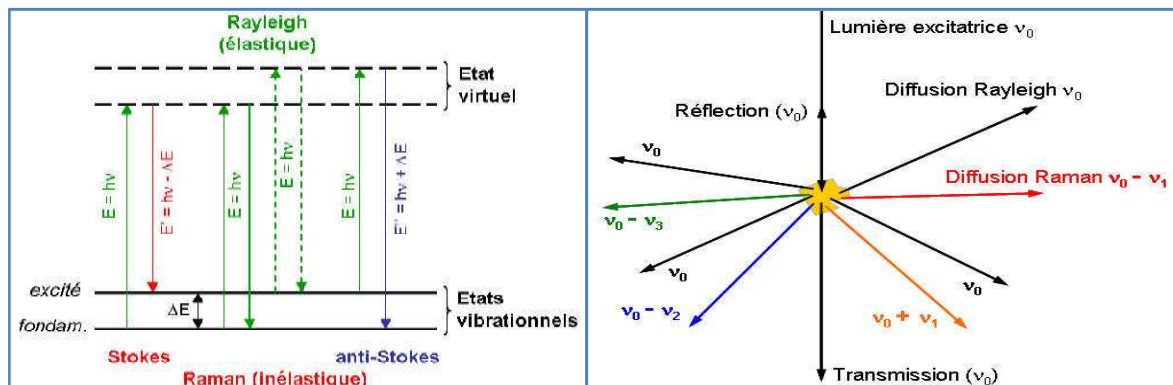


Figure 2.19 : Illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion Raman. [36]

Comme illustré sur la figure 2.19, après irradiation par le Laser, la molécule transite dans un état énergétique virtuel puis redescend très rapidement sur un niveau réel. Seules les transitions +/-1 étant observées en Raman, cette technique de spectroscopie sonde les transitions vibrationnelles fondamentales des liaisons chimiques et est donc caractérisée par une excellente résolution spectrale.

Les fréquences des raies Raman, généralement exprimées en nombre d'onde, sont rapportées à la raie excitatrice prise comme origine. Ces valeurs sont reliées aux énergies de vibration de la molécule. Il est à noter que l'intensité des raies Stokes est plus importante (~ d'un facteur 1000) que celles des raies anti-Stokes. Les spectres Raman sont donc généralement étudiés dans la région des raies Stokes.

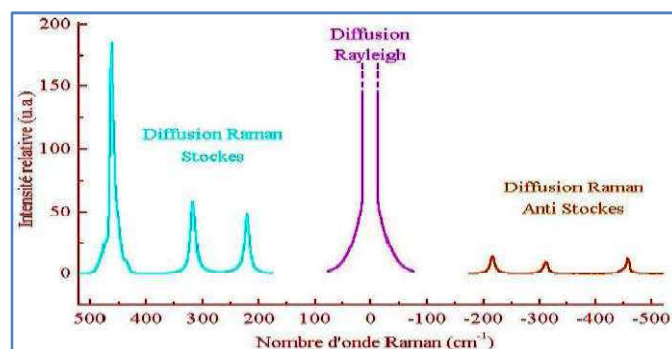


Figure 2.20 : les types de Raman. [37]

Dans notre travail, nous avons utilisé un spectromètre de micro-Raman “confocal LabRamH Revolution. Horiba Jobin Yvon” (voire figure 2.21). C’est un appareil qui présente une très bonne résolution spatiale, grâce à l’association d’un microscope optique muni de différents objectifs ($\times 10$, $\times 40$ et $\times 100$), et une excellente résolution spectrale due à sa focale de 800 mm combinée à des réseaux de 2400, 1800, 600 ou 300 traits par mm.



Figure 2.21 : Spectromètre de micro-Raman (confocal LabRamH Revolution’ de Horiba Jobin Yvon. CDTA d’Alger).

Ce spectromètre est été couplé à un microscope Olympus BX41. La puissance du laser de 633 nm était d'environ 17 mW et le spot laser focalisé avait environ 2 à 3 μm de

diamètre apparent. En supposant de telles valeurs de diamètre de spot et de puissance laser, nous avons pour le faisceau laser non filtré une irradiation de l'ordre de $100 \text{ kW} / \text{cm}^2$ sur place.

Ce dispositif expérimental est doté d'un système informatique de pilotage. Les caractéristiques des spectres Raman obtenus (fréquence, intensité, position des pics, largeur à mi-hauteur...) Sont analysées par le logiciel LabSpec.de Horiba.

Le schéma synoptique du spectroscopie Raman est illustré sur la figure 2.22 .

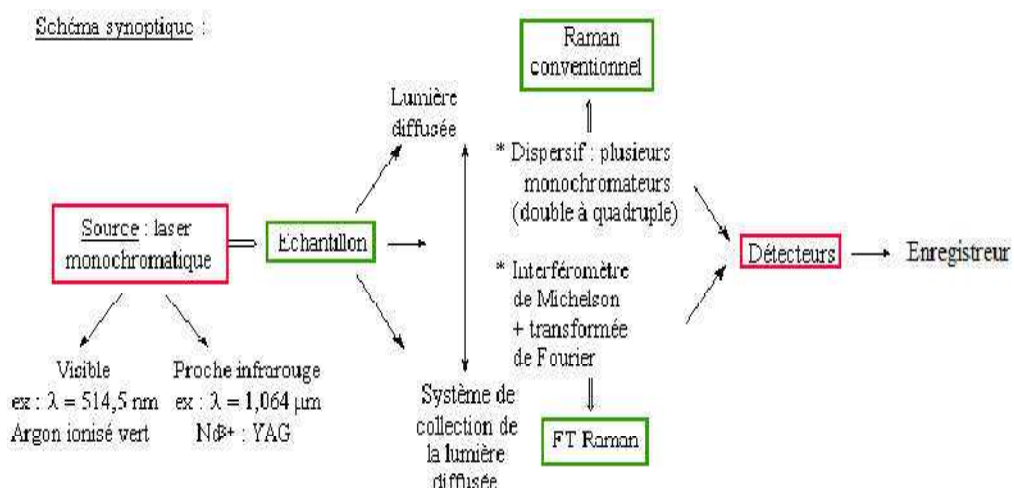


Figure 2.22: Schéma synoptique d'un spectroscopie Raman. [37]

2.5 Conclusion

Nous avons subdivisé ce chapitre en trois parties, la première est consacrée à la technique et la description de l'appareillage Spin-Coater. Nous avons présenté également dans la deuxième partie le protocole expérimental utilisé pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de cuivre par la voie Sol-Gel. Enfin, dans la troisième partie nous avons cité trois méthodes de caractérisation : structurale (DRX), morphologique (MEB) et optique (spectroscopie Raman).

Chapitre 3

Résultats et discussions

Chapitre 3 : Résultats et discussions

3.1 Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les résultats obtenus concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre (CuO) déposées par la voie Sol-Gel et la technique Spin Coating. De multiples paramètres tels que la température de recuit, la concentration de la solution, le type de solution utilisée sont à envisager pour optimiser cette technique. Le paramètre étudié dans ce mémoire est la température de recuit.

Les films obtenus ont été caractérisés par trois techniques de caractérisation. Nous allons présenter et commenter les résultats obtenus en faisant appel en premier lieu à la diffraction des rayons X. En second lieu, la microscopie électronique à balayage (MEB). En dernier lieu, la spectroscopie Raman. Ces techniques ont été développées dans le chapitre 2.

3.2 Les techniques de caractérisation

En vue d'étudier l'influence de la température du recuit sur les couches minces d'oxyde de cuivre CuO qui sont déposées sur des substrats en verre, après dépôt de 03 couches et recuit pendant 1 heure, nous avons réalisé une série d'échantillons à trois températures de recuit différentes : 350°C, 450°C et 550°C.

Les trois techniques de caractérisation qu'on a choisie ici sont : la caractérisation structurale (DRX), morphologique (MEB) et optique (spectroscopie Raman).

3.2.1 La caractérisation structurale

3.2.1.1 La diffraction des rayons X (DRX)

La caractérisation structurale des solides cristallins peut être faite par plusieurs moyens et en particulier par la diffraction des rayons X. Le diffractomètre utilisé pour la caractérisation a un faisceau de RX où une longueur d'onde $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ et un monochromateur en graphite.

A partir des spectres des rayons X, on peut déterminer l'état des couches d'oxyde de cuivre qui peuvent être cristallines, polycristallines, ou bien amorphe selon les conditions expérimentales utilisées dans le dépôt.

Le but de cette étude est de réaliser des films du CuO orientés perpendiculairement à la surface du substrat et pouvoir comprendre l'influence de la température du recuit sur

l'orientation cristalline. Pour confirmer cette dernière il faut que les films soient orientés selon l'axe c et le plan (002) pour former une structure d'un plan constitué soit d'atomes d'oxygène soit d'atomes du cuivre [38].

Ce plan est caractérisé par une faible énergie de formation ce qui explique la facilité de cristallisation suivant cette direction.

Les films de CuO orientés selon les plans (001) ou (110) par exemple, axe c parallèle à la surface, ont pour plan de base un plan formé d'un mélange d'atomes d'oxygène et de cuivre de nombre égaux, ce qui facilite les arrangements entre ces atomes, et par conséquent, cela nécessite moins d'énergie cinétique. [38]

La figure ci-dessous représente l'évolution des spectres des rayons X du CuO en fonction de la température du recuit.

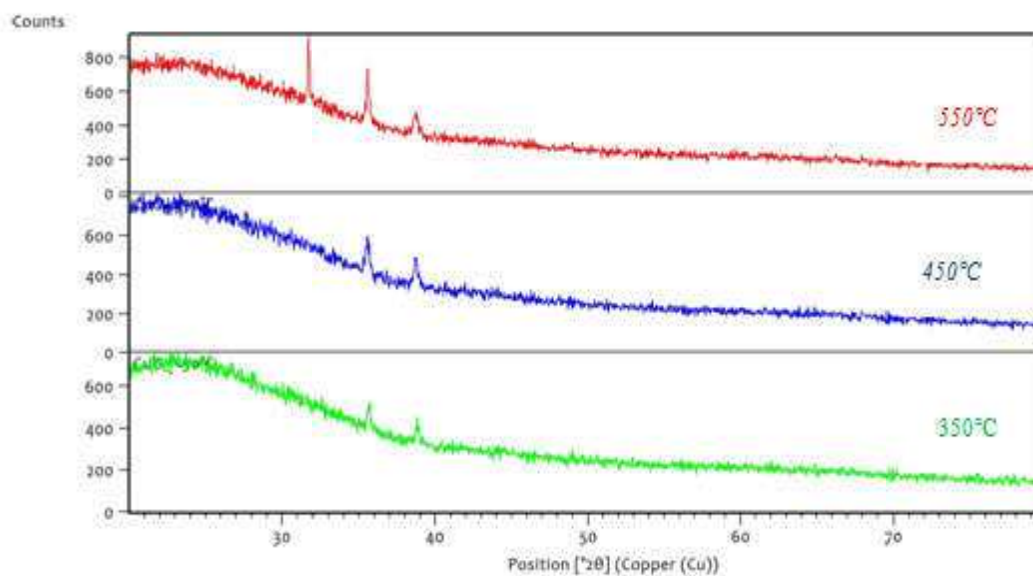


Figure 3.1 : Evolution des spectres de diffraction des RX des couches minces du CuO à différentes températures de recuit : du haut en bas : $T = 550\text{ °C}$, $T = 450\text{ °C}$ et $T = 350\text{ °C}$.

A partir de ces spectres, nous remarquons que le spectre DRX obtenu dans les films élaborés à 350°C (en vert) présente une apparition de 2 raies, la première raie ($2\theta=35.496^\circ$) correspondante au plan (002) et une deuxième raie ($2\theta=38.731^\circ$) correspondante au plan (111) et cela explique le début de la cristallisation.

Avec l'augmentation de la température à 450°C (bleu) nous remarquons une augmentation de la raie relative au plan (002) et une augmentation du pic relatif au plan (111).

En revanche, nous remarquons que les films recuits à une température de 550°C (rouge) présente une augmentation de deux raies obtenues à ($2\theta=35.496^\circ$) et à ($2\theta=38.731^\circ$) suivant les plans (002) et (111) respectivement avec une diminution de la mi-hauteur des ces deux raies et l'émergence d'une troisième raie ($2\theta=32.497^\circ$) correspondante au plan (-110).

L'apparition de ce nouveau pic peut s'expliquer par l'influence de la température du recuit sur la cinétique de croissance, à plus haute température les précurseurs jouiront d'une plus grande mobilité ce qui peut favoriser la croissance suivant plusieurs directions.

La diminution de la mi-hauteur indique l'amélioration de la cristallinité du film. [39]

A partir de cet analyse on remarque que l'intensité des pics des spectres de DRX croit avec l'augmentation de la température de recuit, cette croissance de l'intensité des pics s'accompagne d'une diminution de leur largeur à mi-hauteur (FWHM), ce qui se traduit par une augmentation de la taille des grains que nous pouvons expliquer par le phénomène de recristallisation et de croissance des cristallites de nos échantillons par simple augmentation de la température de recuit [40,41].

Cela suggère à dire que les films sont fortement texturés et que l'augmentation de température du recuit provoque une meilleure cristallisation de la couche et une confirmation de la formation d'oxyde de cuivre CuO. Ce résultat est accordé par Ghorannevis et al [42].

❖ Détermination de la taille du grain

Les spectres DRX, nous ont permis de déterminer la structure ainsi que la taille des nano-cristaux de l'oxyde de cuivre en fonction de la température de recuit pour des films préparés à partir de chlorure de cuivre. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 3.1.

Cette dernière est calculée à partir de l'équation de Scherrer [43] :

$$L = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

Où :

L : la taille des cristallites.

K : une constante égale à 0,94.

λ : la longueur d'onde de la radiation égale à 1,5406 Å.

β : la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction.

θ : l'angle de diffraction.

Tableau 3.1 : Taille des grains mesurée par l'équation de Scherrer.

Echantillons	(hkl)	L (nm)
3 couches/ 1h à 350°C	(002)	403.59
3 couches / 1h à 450°C	(002)	461.17
3 couches /1h à 550°C	(002)	473.54

A partir de ce tableau, on remarque que la taille des cristallites croît avec l'augmentation de la température de recuit et que la relation entre les deux est une relation linéaire [44] et c'est ce qui confirme les résultats précédents (le phénomène de recristallisation et de croissance des cristallites).

❖ Méthode de détermination des distances inter-réticulaires et des paramètres de maille

Les distances inter réticulaires des différentes familles de plan dhkl sont calculées au moyen de la relation de Bragg [45].

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (3.2)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (3.3)$$

Où:

a et c : les paramètres cristallins.

hkl: les indices de Miler.

Le paramètre "a" à été calculé à partir de la formule (2.2), et le paramètre "c" à été déduit à partir de l'équation (2.1). La comparaison des paramètres de mailles obtenues expérimentalement avec les valeurs théoriques de a et c nous donne des informations sur l'état des contraintes dans la couche considérée.

Tableau 3.2 : Détermination des paramètres de maille.

$2\theta(^{\circ})$	hkl	$d_{hkl} (A^{\circ})$	a calculé (A°)	c calculé (A°)
35.496	(002)	2.527		5.054
38.731	(111)	2.323	4.0235	
38.9572	(200)	2.31	4.62	

Les valeurs théorique de a et c données dans la fiche ASTM sont :

$$A = 4.6853 A^{\circ} \quad , \quad C = 5.1303 A^{\circ}.$$

Si on compare les valeurs de paramètres qu'on a trouvé avec les valeurs théoriques, nous pouvons en déduire que les films ici sont sous contraintes.

Ces contraintes sont de deux types : une composante thermique relative aux différences entre les coefficients d'expansion thermique et une composante intrinsèque qui dépend de divers paramètres (matériau sur lequel croit la couche et les paramètres du dépôt).

On remarque qu'il existe une variation de (-1.39%) jusqu'à (-14.13%) pour le paramètre a et de (-1.48%) pour c. Ces variations sont dues à celle des coefficients d'expansion thermique de la couche. Ces différences montrent bien que la cristallite de CuO collée sur le substrat suivant une face parallèle à c, car nous avons une orientation préférentielle (002), se trouve en expansion ce qui implique aussi une compression suivant a.

3.2.2 La caractérisation morphologique

3.2.2.1 Le microscope électronique à balayage

Avant d'accéder au MEB on a fait une métallisation à nos échantillons avec un métalliseur de marque « Cressigton Sputter Coater 108 » au CDTA d'Alger (figure 3.2) pour rendre l'échantillon conducteur et bien visualiser et améliorer la qualité de l'image.

3.2.2.2 La métallisation

L'interaction entre les électrons et la matière conduit à des accumulations de charges à sa surface. Ces charges sont évacuées vers la masse si l'échantillon est conducteur. Si l'échantillon est isolant ou n'est pas assez conducteur, l'accumulation de charges déforme le faisceau d'électrons entraînant une élévation de température à l'endroit de l'irradiation, ce qui peut endommager les objets biologiques. Pour remédier à cet inconvénient on le rend conducteur en le recouvrant d'une fine couche de métal qui va également permettre d'augmenter la qualité d'image [46].

Dans notre cas on a recouvert les échantillons avec une couche de 10 nanomètres du Palladium-Or (60% et 40% respectivement) pour bien rendre l'échantillon conducteur et améliorer la qualité des images vues sur le MEB. (Voir figure 3.2)



Figure 3. 2: (a) Métalliseur par pulvérisation cathodique de marque Cressigton Sputter Coater 108, (b) Echantillons métallisés en Palladium-Or (placés sur un porte échantillons MEB).

La morphologie des différents films a été observée par un microscope électronique à balayage (MEB) de marque JEOL JSM-6360LV (au centre de technologies avancées. CDTA d'Alger). Cet appareil nous renseignera sur la rugosité de surface, la morphologie des couches et la structure (aspect colonnaire ou pas).

Nous avons choisi trois échantillons, à des températures de recuit différentes, dans le but de voir l'influence du paramètre du recuit sur les couches minces.

La micrographie de la figure 3.3 nous permet de voir les trois échantillons :

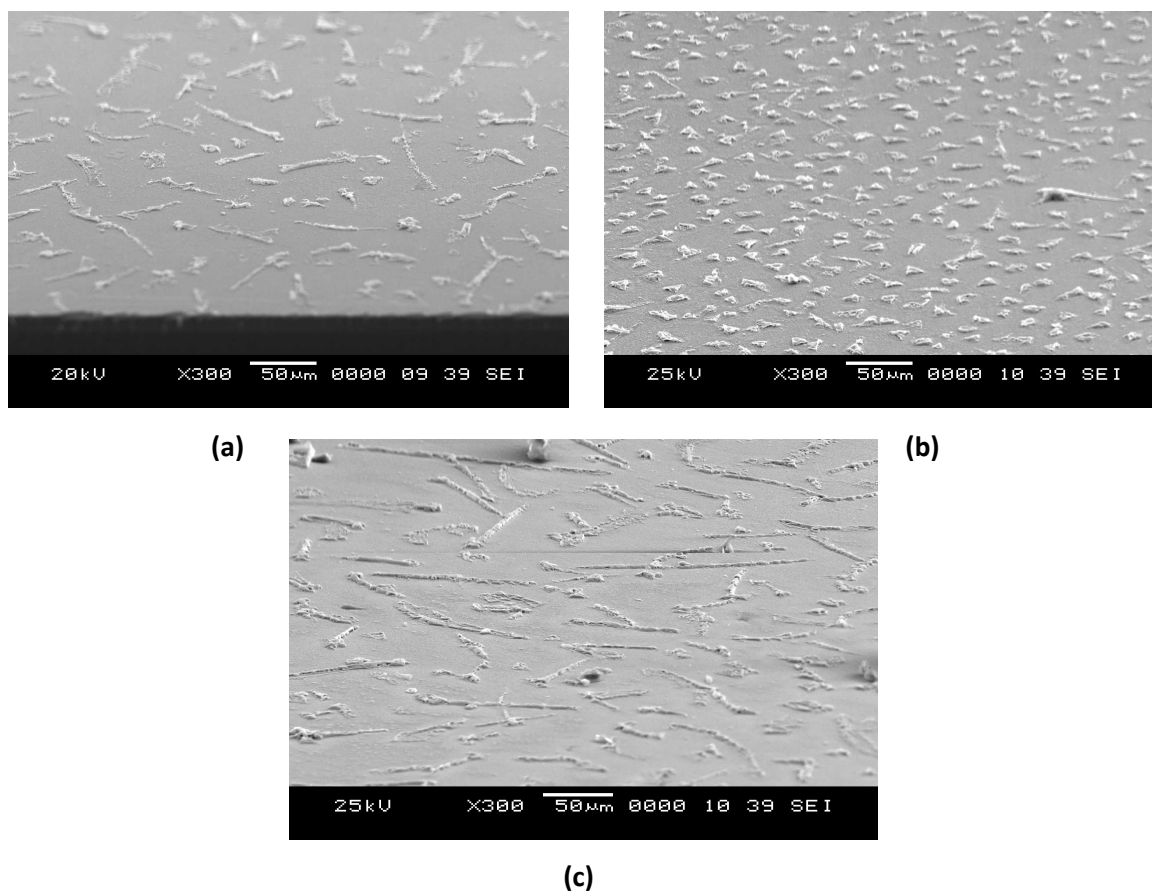


Figure 3.3 : Images MEB pour les trois échantillons. **(a)** recuit à 350°C, **(b)** recuit à 450°C, **(c)** recuit à 550°C.

Les images MEB nous ont permis d'observer la texture et l'état de surface de nos couches de CuO élaborées par la méthode Sol-Gel. A partir de ces images on peut observer que sa morphologie est nanostructurée et la présence des amas de formes différentes, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, qui sont distribués aléatoirement dans une matrice lisse mais pas vraiment uniforme.

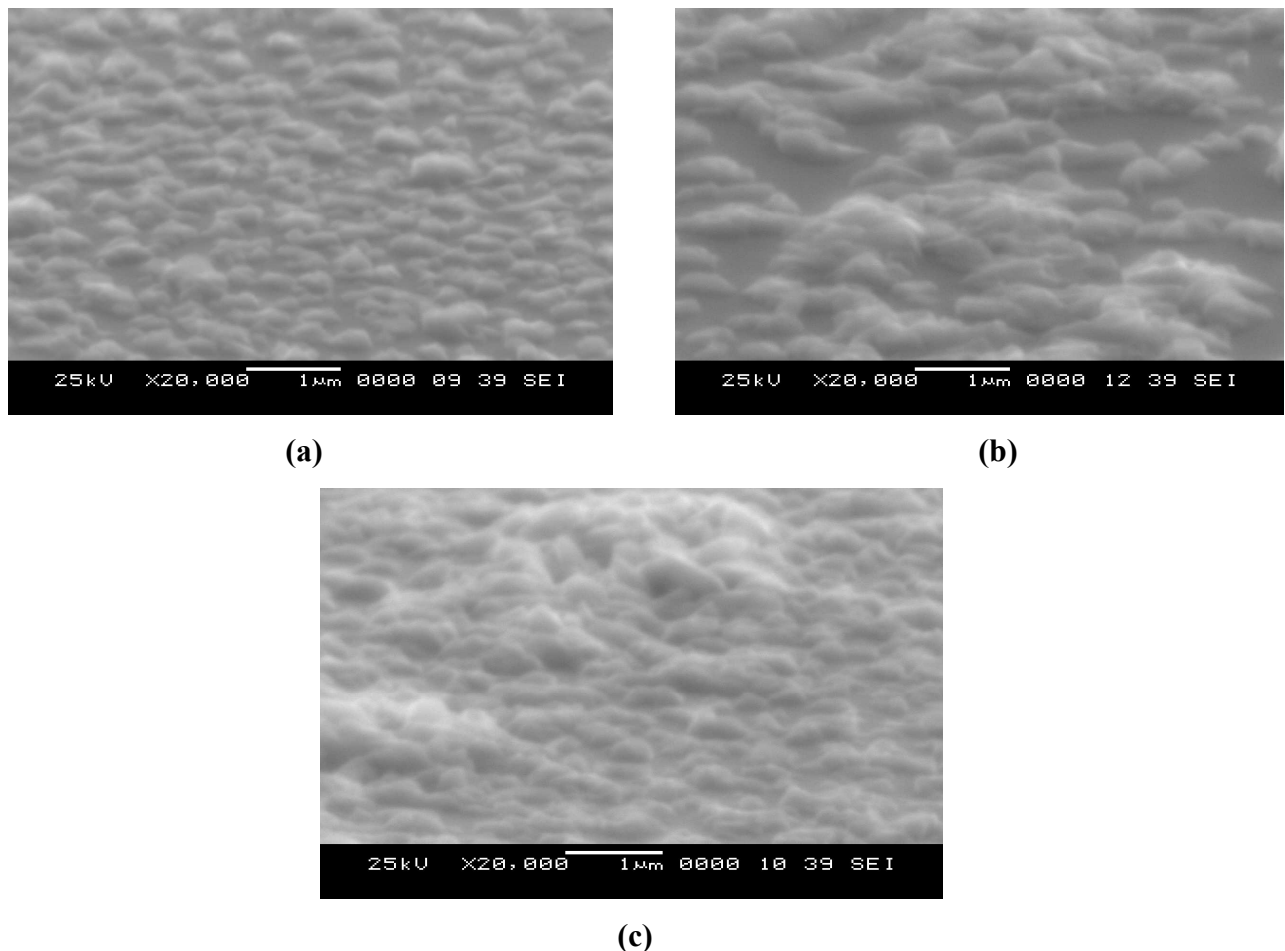


Figure 3.4 : Surface d'une couche mince d'oxyde de cuivre. **(a)** recuit à 350°C, **(b)** recuit à 450°C, **(c)** recuit à 550°C.

A partir de la figure 3.4 on constate une condensation des agglomérats (après recuit) qui ont été dispersés sur la surface avant recuit. On peut expliquer ce comportement par le fait que les agglomérats qui ont été formés à la fin de processus de dépôt ne trouvent pas le temps suffisant pour leur coalescence.

Donc le recuit provoque une amélioration surfacique de ces couches.

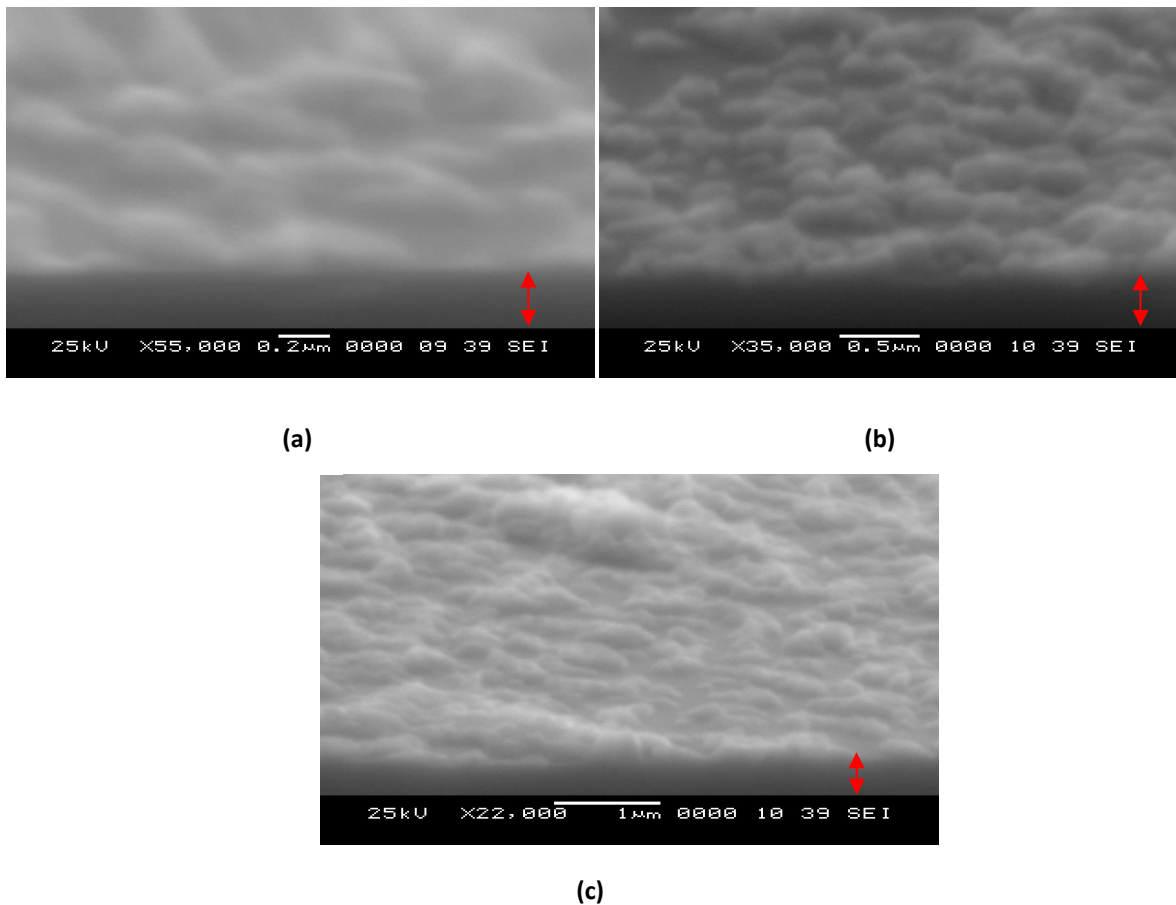
❖ Estimation de la taille de grain

Les images observées sur la figure 3.4 représentent des agglomérats de cristallites sous différentes formes de l'ordre de quelque centaines de nanomètre. Les résultats de la mesure de la taille des grains obtenus sont montrés dans le tableau suivant :

Tableau 3.3 : La taille des grains mesurée à partir des images MEB.

Température du recuit	350°C	450°C	550°C
La taille moyenne des grains (nm)	540	850	860

❖ Estimation de l'épaisseur des couches minces

**Figure 3.5** : Mesure de l'épaisseur à partir des images MEB.
(a) recuit à 350°C, (b) recuit à 450°C, (c) recuit à 550°C

Les résultats de la mesure de l'épaisseur de nos couches minces sont représentés sur le tableau suivant :

Tableau 3.4 : L'épaisseur mesurée à partir des images MEB.

Température du recuit	350 °C	450 °C	550 °C
Epaisseur (nm)	250	320	420

Les résultats obtenus des mesures de la taille de grain et de l'épaisseur de la couche mince suggèrent à dire que la relation entre ces deux dernières avec la température de recuit est une relation linéaire et cela nous confirme le phénomène de recristallisation et de croissance des cristallites et de l'épaisseur aussi en fonction de la température de recuit.

3.2.3 La caractérisation optique

3.2.3.1 La spectroscopie Raman

Dans notre travail, nous avons utilisé un spectromètre de micro-Raman 'confocal LabRamH Revolution' de Horiba Jobin Yvon caractérisé par sa très bonne résolution spatiale, grâce à l'association d'un microscope optique muni de différents objectifs ($\times 10$, $\times 40$ et $\times 100$), et une excellente résolution spectrale due à sa focale de 800 mm combinée à des réseaux de 2400, 1800, 600 ou 300 traits par mm. Et une puissance laser de 633nm d'environ 17mW.

La figure suivante est un spectre Raman enregistré à l'aide d'un logiciel BIORAD de l'échantillon recuit à 350°C. Les valeurs présentes dans ce spectre sont reliées aux énergies vibrationnelles des molécules.

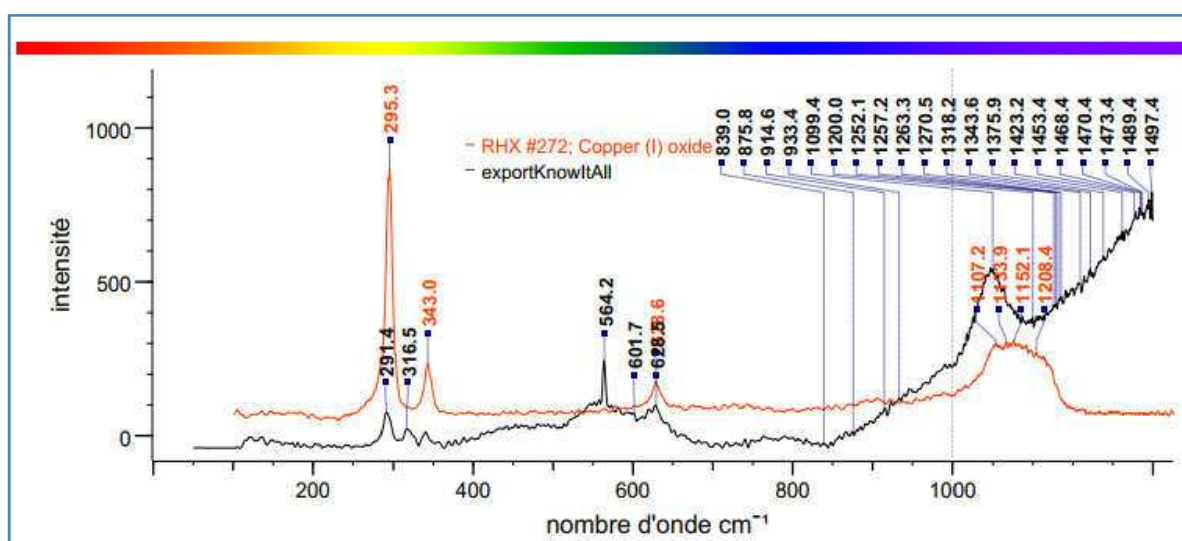


Figure 3.6 : Spectre de la spectroscopie Raman pour un échantillon recuit à 350°C.

Pour analyser le spectre obtenu (en noir), on doit le séparer en trois bandes caractéristiques D1 (100 à 400 cm^{-1}), D2 (400 à 800 cm^{-1}) et D3 (800 à 1400 cm^{-1}) pour pouvoir comparer au spectre rouge standard donné par le spectroscope de Copper Oxide (I).

Nous pouvons remarquer sur la bande D1 deux excitations à 291.4 cm^{-1} et 316.5 cm^{-1} et cela veut dire qu'il ya une signature vibrationnelle avec un bon rapport signal sur le bruit.

Sur la bande D2, on remarque aussi deux pics d'excitation à 601.7 cm^{-1} et 623.5 cm^{-1} et c'est ce qui indique une signature vibrationnelle mais avec un faible rapport signal sur le bruit.

Sur la bande D3, il y a un grand nombre d'onde remarquable mais avec un faible rapport signal sur le bruit.

Tels qu'il est connu, le CuO appartient au groupe spatial C6 (2h (C2/c)), à partir du diagramme de corrélation, les représentations irréductibles associées aux vibrations du réseau d'une cellule primitive sont données comme suit : [47]

$$RA = 4Au + 5Bu + Ag + 2Bg \quad (3.4)$$

La théorie des groupes prédit 12 vibrations dont trois sont des modes Raman ($Ag + 2Bg$), six sont des modes actifs infrarouges ($3Au + 3Bu$) et trois sont des modes acoustiques ($Au + 2Bu$) [48, 49]. Il est bien connu que les nanoparticules CuO purs possèdent des bandes à **Ag** (296 cm^{-1}), **B (1) g** (346 cm^{-1}), **Bg (2)** (631 cm^{-1}) [50].

Donc nous pouvons dire que les pics apparus sur notre spectre sont correspondants et très proches des bandes vibrationnelles standards du CuO et cela suggère à confirmé la présence d'un CuO monophasé avec une structure monoclinique [51].

3.3 Conclusion

Ce dernier chapitre est consacré à la discussion des résultats obtenus lors de la caractérisation de nos films. Nous avons opté à trois méthodes de caractérisation : la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie Raman. La DRX a montré que nos films sont fortement texturés et que l'augmentation de la température influence et provoque une meilleure cristallisation des couches minces. La MEB, nous a permis de voir la morphologie nanostructurée des nos couches ainsi qu'une amélioration surfacique de ces dernières. La spectroscopie Raman a confirmé une bonne cristallisation des nanoparticules CuO et la présence de l'oxyde de cuivre sur nos substrats.

Conclusion et perspectives

Conclusion et perspectives

L'intérêt des nanostructures semi-conductrices d'oxydes métalliques a été développé d'une manière impressionnante depuis leur découverte. Cet intérêt est suscité par les nombreuses propriétés qui peuvent être pleinement exploitées dans plusieurs domaines; tels que les cellules solaires, les batteries, les supraconducteurs, les systèmes de stockage magnétiques, les capteurs de gaz et en général la micro-électronique.

Le but que nous nous sommes fixé dans ce travail consiste dans un premier temps à réaliser notre propre Spin-Coater et ensuite à élaborer par voie Sol-Gel des couches minces d'oxydes de cuivre sur un substrat en verre.

Le procédé Sol-Gel est une technique d'élaboration de matériaux très attrayante, car il est connu pour permettre de synthétiser à basse température, aussi bien des poudres nanométriques que des matériaux à microstructure fine. Il assure de surcroît une grande pureté chimique et une grande homogénéité et permet aussi de contrôler la morphologie des matériaux synthétisés d'une manière précise.

La préparation de la solution se fait à une température proche de l'ambiante par un mélange de produits chimiques sus-cités auparavant, dans des proportions massiques et volumiques adéquates, pour en obtenir une solution qui va être agitée d'une façon continue pendant 24 heures jusqu'à l'obtention d'une solution homogène et gélifiée.

Les couches minces des oxydes de cuivre obtenues par cette technique ont été caractérisées par les méthodes d'analyse : structurale, morphologique et optique. Les dépôts ont été observés par la microscopie électronique à balayage (MEB) et leurs structures ont été déterminées par la diffraction des rayons X (DRX) ainsi qu'une caractérisation optique avec la spectroscopie Raman.

La technique de dépôt des couches utilisées dans ce travail est la technique Spin Coating (la centrifugation). Elle consiste simplement à déposer quelques gouttelettes de la solution préparée sur un substrat choisi et faire tourner le Spin Coater d'une vitesse constante pendant un temps précis jusqu'à l'étalement total de la solution sur le substrat. Le nombre de couches dans chaque échantillon est de 3. Après chaque dépôt le substrat

Conclusion et perspectives

subit un séchage de 10 minutes à 100 °C. Après le séchage, vient le refroidissement des films dans des conditions conventionnelles (à l'air libre) et enfin la calcination ou un recuit dans trois températures différentes (350 °C, 450 °C et 550 °C).

D'après les résultats obtenus par la DRX, on a constaté que les films sont fortement texturés et que l'augmentation de la température du recuit provoque une meilleure cristallisation de la couche et une confirmation de la formation d'oxyde de cuivre (CuO) sur nos substrats. L'analyse par MEB a montré une morphologie nanostructurée avec une amélioration surfacique des couches déposées ainsi qu'une confirmation du phénomène de recristallisation et de croissance des cristallites et de l'épaisseur en fonction de la température de recuit. La spectroscopie Raman a fait apparaître les 3 pics essentiels dans le mode acoustique de cette technique et cela confirme qu'on est dans le bon sens et une bonne cristallisation des nanoparticules CuO.

En termes de perspectives, nous proposons d'approfondir d'avantage le travail effectué pour l'élaboration de meilleurs couches d'oxyde de cuivre, en utilisant d'autres substrats, en faisant varier la composition et la concentration de la solution, ainsi que d'autres paramètres tels que la vitesse de rotation du Spin Coater, le temps de rotation, la molarité, le changement du précurseur ... etc.

Références bibliographiques

- [1] A.J. Nozik, "Physica E Low-dimensional systems and nanostructures", Elsevier. Volume 14, April 2002, page 115-120.
- [2] M. Henini, M. Bugajski, Microelectron. J. 36 (2005) 950.
- [3] T. Brouri, « Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO », thèse de doctorat, Paris, Université Paris-Est, 2011.
- [4] S.SAHLI, notes de cours : nanotechnologie. Université des frères Mentouri Constantine, 30 p.
- [5] O. Bonnaud, notes de cours : technologies des composants en microélectronique. Université de Rennes1, 75 p.
- [6] J. EL GHOUL, « élaboration et caractérisation des nanoparticules ZnO dopée Vanadium », Mémoire master, Tunis, université de Tunis El MANAR, 2007.
- [7] H. Benelmadjat, "élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs", thèse magister, université des frères Mentouri, Constantine, 2007.
- [8] Neyco VACCUM & MATERIALS. Les matériaux d'évaporation . [en ligne]. <https://www.neyco.fr/page/les-materiaux-d-evaporation> (consulté le 18/04/2018).
- [9] H.ZEROUB, M. LARBI, « les verres dans les bâtiments », thèse d'ingénieur d'état en génie des matériaux, université Mhamed BOUGARA, Boumerdes.[consulté le 18/04/2018]. Disponible à l'adresse : <https://www.memoireonline.com/06/11/4570/Le-verre-dans-le-batiment.html>
- [10] I.Gelard, « hétérostructures d'oxydes multiferroïques de manganites de terres rares hexagonaux RMnO₃—Elaboration par MOCVD à injection et caractérisations structurales et physiques », Thèse de doctorat, Grenoble, Institut polytechnique, 2009 , pp.46.

Références bibliographiques

- [11] Kihel Mouloud, « *Etude des propriétés physico-chimiques et diélectriques des films minces déposés par plasma PECVD à partir de vapeurs de TMS* », thèse de Magister en électronique, Constantine, Université des frères Mentouri-Constantine, 2006.
- [12] Vincent Rouessac, « *Contribution à l'étude microstructurale des couches minces supportées a-SiOXCy:H et autres membranes poreuses* », thèse de doctorat, Montpellier, Université de Montpellier II, 2007.
- [13] Majumder, S.B., M. Jain, P.S. Dobal and R.S. Katiyar, 2003. *Material Science and Engineering B.*, 103: 16-25.
- [14] E.I. Ko, Sol-gel process, *Handbook of heterogeneous catalysis*, Editeurs: G.Ertl, H. Knozinger, J. Weitkmap, Wiley-VCH: Weinheim (1997) 86-94.
- [15] Z.C. Orel, I. Mušivec, *Nanostruct. Mater.* 12 (1999) 399-404.
- [16] G.Westin, *Chemical communications*, Stockholm University 4 (1994).
- [17] M. FREGNAUX, « *Elaboration et caractérisation des nanocristaux de sulfure de Cadmium-dépôt en couches minces nanostructurées* », thèse de doctorat en physique de la matière condensée, sous la direction de Jean-Pierre LAURENTI et Jean-Jacques GAUMET, Lorraine, 2012, 169 p.
- [18] H. Dislich, P. Hinz, *J. Non-Cryst. Solids* 48 (1982) 11-16.
- [19] « Dossier technique : le procédé sol gel ». [En ligne]. <http://rescoll.fr/wp-content/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf> (consulté le 22/05/2018).
- [20] N.SAIT,D AMRANE, « *Elaboration et caractérisation de films d'oxyde de cuivre électrodéposés pour des applications photovoltaïques* », thèse de Master, Bejaïa, université Abderrahmane MIRA, 2017.
- [21] « Crystal structure of CuO ».2014.[en ligne].https://www.researchgate.net/figure/Crystal-structure-of-CuO_fig2_286547047 (consulté le 22/05/2018).
- [22] C. Audrey, « *Elaboration et caractérisation de film nano composites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de Co2* », thèse de doctorat, université de Toulouse France, 2012.

Références bibliographiques

- [23] « Des moteurs à courant continu ». [en ligne]. <http://moteurindustrie.com/moteurs-a-courant-continu/moteurs-a-courant-continu.html> (consulté le 05/07/2018).
- [24] « Moteur brushless ». [En ligne]. http://projet.eu.org/pedago/sin/tutos/moteur_brushless.pdf (consulté le 05/07/2018).
- [25] P. Chantereau et E. Bartmann, Le grand livre d'Arduino, éd. Eyrolles, 2014 .
- [26] « Carte Arduino MEGA 2560 ». [En ligne]. www.arduino.cc (consulté le 09/05/2018).
- [27] John Nussey, Arduino pour les nuls, 2ème éd, 2017.
- [28] G.Rauscassié . « Utilisation de ardublock-programmation Arduino », [document électronique], Toulouse, 2016, adresse <http://disciplines.ac-toulouse.fr/sii/files/ressources/didacticiels/programmation/arduino/Ardublockdidacticiel-evitement-obstacle-ir.pdf> (consulté le 05/07/2018).
- [29]R. Laurent. « Moteurs, Esc, hélices, comment choisir le bon ensemble ? » [en ligne]. <https://altdrone.ch/2015/09/27/moteurs-esc-variateurs-helices-comment-choisir-le-bon-ensemble/2/> (Consulté le 05/07/2018).
- [30] M. Guilloux. « langage de programmation utilisé pour Arduino ». Octobre 2017.[en ligne]. <https://www.developpez.com/actu/166397/Quels-langages-de-programmation-utilisez-vous-pour-Arduino-Partagez-votre-experience/> (consulté le 02/08/2018).
- [31] X. Hinault. « Référence du langage Arduino ».février 2010. [en ligne] . <http://playground.arduino.cc/french/reference> (consulté le 02/08/2018).
- [32] F. Aoudjit, « synthèse et caractérisation des catalyseurs xérogels et aérogels à base de molybdène et de tungstène et leur application dans l'isomérisation des paraffines C5-C6 », thèse magister, Boumerdes ,2008.
- [33] L.C. Klein, Sol-gel Optics: Processing and applications, Kluwer academic publishers, London (1994).
- [34] J. Bosson et J. Guilton, Manipulations d'électrochimie, MASSON; 1972.
- [35] Metrohm France – Mathieu JOURDAIN – Complémentarités de la spectroscopie Infrarouge et Raman – Page 1.

Références bibliographiques

- [36] B. Gilbert, Spectrométrie Raman, Notes de cours, Université de Liege, 2005.
- [37] S. ZAYDOUN, notes de cours : Spectroscopie de vibration dans l'infrarouge. Université de Rabat, 20p.
- [38]: S. ZEROUAL, « dispersion des nanocristaux des semi-conducteurs ZnS et CdTe dans la matrice cristalline KBr et étude de leurs propriétés optiques », thèse de magister, Constantine, université des frères Mentouri, 2000.
- [39] S. Benramache, and B. Benhaoua, "Influence of annealing temperature on structural and optical properties of ZnO: In thin films prepared by ultrasonic spray technique" Superlattices and Microstructures vol. 52, pp. 1062–1070, 2012.
- [40] C. C. Vidyasagar, Y. Arthoba Naik, T. G. Venkatesh and R. Viswanath, Powder Tech. 214, 337, [en ligne]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2011.08.025> (consulté le 05/08/2018).
- [41] Wang Dong, Z. Q. Chen, D. D. Wang, J. Gong, C. Y. Cao and Z. Tang, et al., J. Magn. Mater. 332, 3642 (2010), [en ligne]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.07.014> (consulté le 05/08/2018).
- [42] Z. Ghorannevis, M. T. Hosseinejad, M. Habibi, P. Golmahdi (2015) Effect of substrate temperature on structural, morphological and optical properties of deposited Al/ZnO films, J Theor Appl Phys 9: 33–38 DOI 10.1007/s40094-014-0157-1.
- [43] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Pub, Notre Dame, (1978).
- [44] H. Hashim, S. F. A. Samat, S. S. Shariffudin and P. S. M. Saad . "Investigation of Annealing Temperature on Copper Oxide Thin Films Using Sol-Gel Spin Coating technique". 2018. [En ligne]. <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/340/1/012008/meta> (consulté le 02/09/2018).
- [45] S. Ivanova, "Formation de nanoparticules d'or supportées : De la préparation à la réactivité catalytique" thèse de doctorat, Université Louis Pasteur (2004).
- [46] S. MEHADJEBI, " La synthèse des nano poudres de Cu O avec la méthode précipitation Sol-Gel en utilisant le précurseur CuSO4 et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques", thèse magister, Constantine, université des frères Mentouri, 2015.

Références bibliographiques

- [47] M.A. Dar, Q. Ahsanulhaq, Y.S. Kim, J.M. Sohn, W.B. Kim, H.S. Shin, Versatile synthesis of rectangular shaped nanobat-like CuO nanostructures by hydrothermal method; structural properties and growth mechanism, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 6279–6284.
- [48] T.H. Tran, V.T. Nguyen, Copper oxide nanomaterials prepared by solution methods, some properties, and potential applications: a brief review, *Int. Sch. Res. Not.* 2014 (2014) 1–14.
- [49] Kliche, G.; Popovic, Z. V. “Far-infrared spectroscopic investigation on CuO”, *phys.Rev.B* (1990), 42 , 10060-10066.
- [50] S. Guha, D. Peebles, J. Wieting, “Raman and infrared studies of cupric oxide”, *Bull. Mater. Sci.* 14 (1991) 539.
- [51] HF Goldstein, Kim D, Yu PY, Bourne LC (1990) Raman study of CuO single crystals, *Phys Rev B* 41: 7192.

Annexes

Annexe A

1. Résultats donnés par la DRX

00-045-0937						Jul 15, 2018 1:45 PM (GIGABYTE)											
d-Spacings (38) - Cu O - 00-045-0937 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056 Å																	
2(°)	d(Å)	I	h	k	l *	2(°)	d(Å)	I	h	k	l *	2(°)	d(Å)	I	h	k	l *
32.4961	2.753000	8	-1	1	0	67.9431	1.378500	9	1	1	3	98.4065	1.017500	1	0	2	4
35.4947	2.527000	100m	0	0	2	68.0891	1.375900	11	-2	2	0	99.8142	1.006900	2	3	1	3
35.4947	2.527000	m	-1	1	1	72.4270	1.303800	5	3	1	1	103.3894	0.981600	2	-1	1	5
38.7304	2.323000	91	1	1	1	75.0294	1.264900	5	0	0	4	103.5226	0.980700	2	-2	2	4
38.9572	2.310000	28	2	0	0	75.2247	1.262100	6	-2	2	2	107.0858	0.957700	1	-4	2	0
46.2476	1.961400	2	-1	1	2	80.1804	1.196100	2	-2	0	4	109.4191	0.943700	1	-1	3	3
48.7252	1.867300	20	-2	0	2	82.3754	1.169700	3	-3	1	3	110.1636	0.939400	2	-4	2	2
51.3793	1.776900	1	1	1	2	83.1027	1.161300	2	2	2	2	111.2079	0.933500	1	-4	0	4
53.4514	1.712800	6	0	2	0	83.6490	1.155100	2	4	0	0	113.5707	0.920700	2	1	1	5
58.3350	1.580500	9	2	0	2	86.5668	1.123500	1	-4	0	2	113.9719	0.918600	2	-3	3	1
61.5332	1.505800	15	-1	1	3	89.7212	1.092000	2	-1	3	1	115.6778	0.909900	1	1	3	3
65.7847	1.418400	8	0	2	2	91.6487	1.074000	1	1	3	1	116.9391	0.903700	1	-5	1	1
66.2480	1.409600	11	-3	1	1	95.6716	1.039200	1	2	0	4						

Figure A.1 : Liste des pics et des paramètres de Miller (obtenue lors de la DRX).

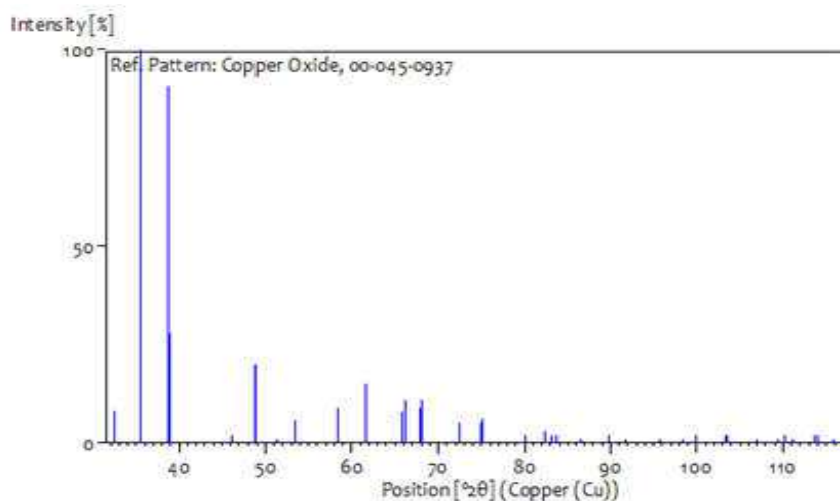


Figure A.2 : Motif de bâton des intensités des pics.

Annexes

Crystallographic parameters	
Crystal system:	Monoclinic
Space group:	C2/c
Space group number:	15
a (Å):	4.6853
b (Å):	3.4257
c (Å):	5.1303
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	99.5490
Gamma (°):	90.0000
Calculated density (g/cm ³):	6.51
Measured density (g/cm ³):	6.45
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	81.20
Z:	4.00
RIR:	2.50

Figure A.3 : Paramètres de cristallisation standard (DRX).

2. Images obtenues du MEB

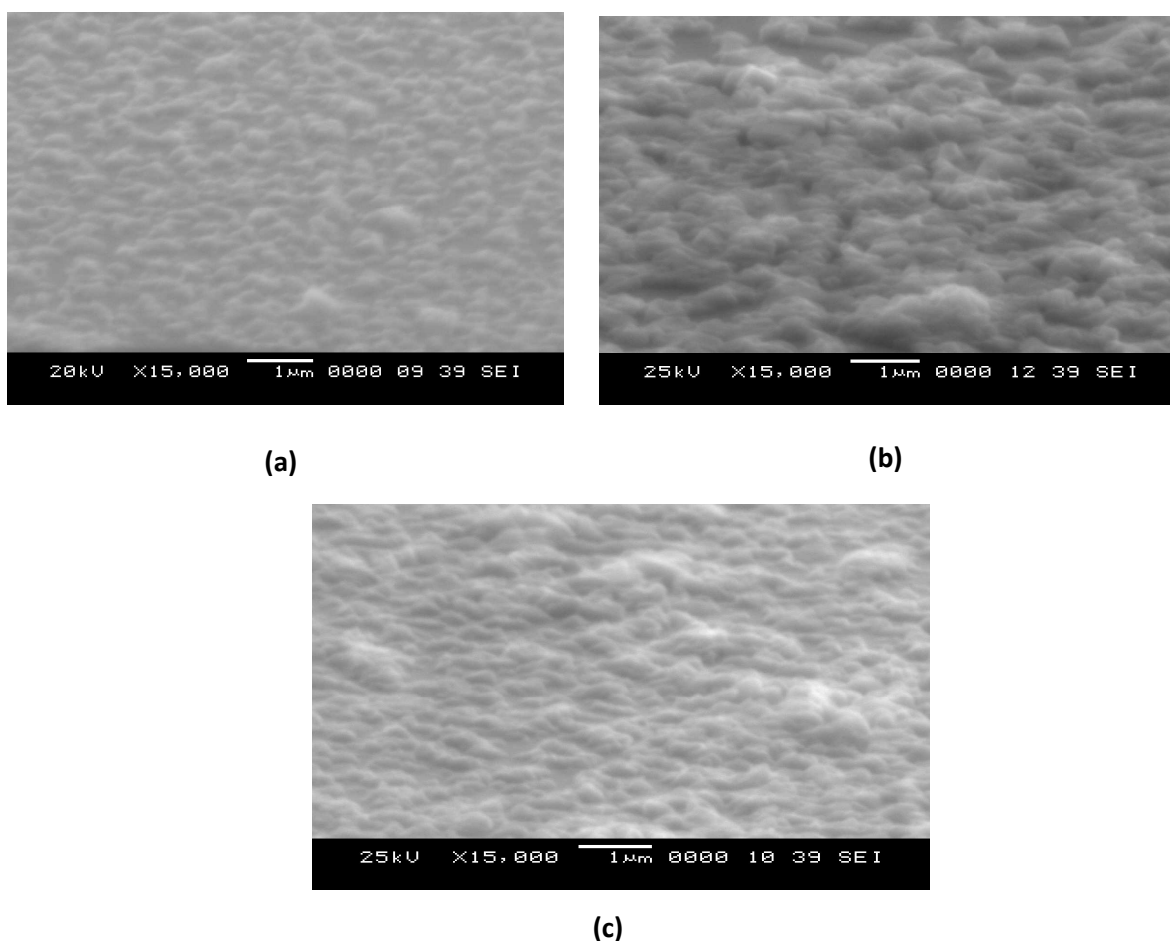


Figure A.4 : Images MEB utilisées pour la mesure de la taille des grains. (a) recuit à 350°C, (b) recuit à 450°C, (c) recuit à 550°C.

Résumé

Dans ce travail nous avons élaboré des couches minces de CuO par voie Sol-Gel et par l'appareillage Spin Coater réalisé durant cette étude. Les échantillons élaborés sont calcinés dans trois températures différentes (350°C, 450°C et 550°C). La caractérisation structurale des couches minces obtenues a été faite par la diffraction des rayons X (DRX), la caractérisation morphologique a été faite par la microscopie électronique à balayage (MEB) et la caractérisation optique a été faite par la spectroscopie Raman. La DRX a permis de confirmer l'état de cristallite de nos couches minces ainsi que la formation du CuO avec une direction préférentielle suivant le plan (002). La caractérisation par MEB a montrée l'état de surface des couches élaborées ainsi que la taille des grains et l'épaisseur. Enfin, la spectroscopie Raman nous a permis la confirmation d'une présence d'une couche mince à base du CuO.

Mots clés : CuO, Sol-Gel, couche mince, Spin Coater.

Abstract

In this work we have elaborate a thin films of CuO by Sol-Gel method with the apparatus Spin coater realized during this study. The elaborate samples are calcined in three different temperatures (350°C, 450°C and 550°C). The structural characterization of the thin films was made by the X-ray diffraction (XRD). The morphological characterization was made by the Scanning Electron Microscopy (SEM) and the optical characterization was made by the Raman spectroscopy. The XRD confirm the crystallite state of the thin films as well as the CuO formation with a preferential direction along the plan (002). The characterization with SEM showed the surface condition of the elaborate layers as well as the grains size and thickness. Finally the Raman spectroscopy allows us the confirmation of the thin films presence based of CuO.

Keywords: Spin Coater, CuO, Sol-Gel, thin films.

ملخص

في هذا العمل قمنا بتطوير شرائح رقيقة من CuO بواسطة تقنية Sol-Gel باستعمال جهاز Spin Coater. تم تحميل العينات المعدة في ثلاث درجات حرارة مختلفة (350°C، 450°C و 550°C). إجراء التوصيف الهيكلي للأغشية الرقيقة التي تم الحصول عليها تم عن طريق حيود الأشعة السينية (DRX)، إجراء التوصيف المورفولوجي تم عن طريق المسح المجهر الإلكتروني (MEB) وتم إجراء التوصيف البصري بواسطة مطيافية رامان (Raman Spectroscopy). تقنية DRX جعلت من الممكن تأكيد الحالة البلورية لطبقتنا الرقيقة بالإضافة إلى تشكيل CuO مع اتجاه تفضيلي على طول الاتجاه (002). أظهر توصيف MEB الحالة السطحية للطبقات المفصلة بالإضافة إلى حجم وسماكة الحبوب. أخيراً، تسمح لنا مطيافية رامان بتأكيد وجود طبقة رقيقة تعتمد على CuO.

الكلمات الرئيسية: SpinCoater, CuO, Sol-Gel, شرائح رقيقة.