

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

Université de Tébessa



Faculté des Sciences Exactes  
et Sciences de la Nature et de la Vie

Département de des Sciences de la matière

Mémoire  
Présenté en vue de l'obtention du diplôme de MAGISTER

Option : Physique de la matière condensée

Par  
Zerfaoui Hana

## Caractérisation optique des couches minces SiCN

Date de soutenance : .....

Devant le jury

Chemam Faycal	<i>Prof</i>	Université de Tébessa	Président
Guerfi Noureddine	<i>M.C.A</i>	Université de Tébessa	Rapporteur
Boumali Abdelmalek	<i>M.C.A</i>	Université de Tébessa	Examineur
Farah Mouhamed Saleh	<i>M.C.A</i>	Université de Constantine	Examineur

### *Remerciements :*

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique. Je remercie Monsieur **A.BOUMALI BOUMALI**, directeur du LPAT de m'avoir accueilli parmi les membres du laboratoire et pour leurs conseils.*

*Nos échantillons ont été réalisés au laboratoire de Matériau Inorganiques (LMI) de l'université de Balaise Pascale.*

*Je tiens tout d'abord à remercier, tout particulièrement, Monsieur **N.GUERFI** Maître de conférence à l'Université de Tébessa qui m'a proposé le sujet et dirigé mon travail.*

*Je le remercie pour son aide précieuse et pour sa grande patience. Au long de ces deux années j'ai pu apprécier sa façon de travailler son calme et profiter de ses connaissances et de ses conseils.*

*Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur **F.CHEMAM** , professeur à l'Université de Tébessa , de présider mon jury.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur **M.S. Farah**, Maître de conférence à l'Université de Mentouri Constantine, qui ma fait l'honneur d'avoir accepté de juger mon travail.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur **A.BOUMALI**, Maître de conférence à l'Université de Tébessa , qui ma fait l'honneur d'avoir accepté de juger mon travail.*

*Je voudrais également remercier tous les membres du **Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique LPAT***

*J'exprime ma profonde gratitude à tous mes enseignants, dans tous les cycles.*

## Abstract

---

The thin films are prepared with the technique of cathode sputtering magnetron and to characterize these SiCN films we used the spectroscopy Infra Rouge (IR) and the Ultra spectroscopy (UV).

IR spectroscopies and visible UV give: Types of the chemical bond in these films , change of the optical gap according to the rate of nitrogen.

**Key words:** IR, visible UV, optical Gap.

Mémoire effectué

au

*Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique LPAT*



## TABLE DE MATIERE

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

### **CHAPITRE I LE CARBONUTRURE DE SILICIUM SiCN.**

I-1. Introduction.....	04
I-2. Généralité sur le carbonitruure de silicium SiCN.....	04
I-3. Conclusion .....	10
I-4. Références bibliographie.....	11

### **CHAPITRE II : TECHNIQUE D'ELABORATION**

II- 1. Introduction.....	12
II-2. Méthodes d'élaboration des couches de SiCN.....	12
II-3.Généralité sur la pulvérisation cathodique magnétron .....	13
II-3.1. Introduction .....	13
II-3.2.Principe .....	14
II-3.3. Mécanisme de croissance.....	16
II-3.4. Avantages de la pulvérisation cathodique.....	18
II-4.conclusion.....	19
II-4. Références bibliographie.....	20





# Introduction générale

---

Le carbure de silicium (SiC) est un matériau semi-conducteur dont le domaine d'applications est beaucoup plus large que le silicium grâce à d'excellentes propriétés Physiques. Il est possible d'élaborer des dispositifs en carbure de silicium pouvant travailler sous des tensions supérieures à 1 kilovolt et à des températures de l'ordre de 600 à 850°C. La capacité des dispositifs en carbure de silicium à pouvoir travailler à plus haute puissance et à plus haute fréquence que les dispositifs en silicium destinent ce matériau à investir les marchés de l'électroménager, des télécoms, des systèmes pour la conversion d'énergie, des véhicules électriques, des réseaux de distribution électrique et téléphonique.

Dans le SiC comme dans les autres types de cristaux il existe les défauts de cristal : dislocation , fautes d' empilement( centres de recombinaison) , défauts ponctuels et impuretés ces derniers sont encore la raison principale du faibles rendement des fabrications des composants les diodes Schottky et transistors MESFTs sont effectué par ces défauts. On peut trouver les SiC dopé par l'Aluminium, l'Argon et l'Azote, ils jouent le rôle d'un donneur dans le SiC c'est un contaminant que l' on retrouve dans tous les polytypes et c'est le dépont choisi pour réaliser des substrats ou des couches dopé de type n l' azote se substitue au carbone en site hexagonal et en site cubique . En plus de ces propriétés mécaniques, le SiCN a également été étudié pour des applications en optoélectronique, aussi il pourrait jouer un rôle important, dans la fabrication de cellules solaires et de mémoire optique.

# Introduction générale

---

La ligne directrice de ce travail concerne l'étude détaillée des propriétés optiques de couches minces de carbonitride de silicium SiCN. Nous nous sommes intéressés particulièrement à la caractérisation de SiCN grâce à ces excellentes propriétés physiques (large bande interdite, bonne conductivité, stabilité thermique, bonne résistance mécanique, bonne résistance aux rayonnements...)

ce travail traite de la synthèse des couches minces de carbonitride de silicium par pulvérisation cathodique magnétron dans le mélange gazeux Ar/N<sub>2</sub>.

Ce mémoire est organisé comme suit :

## **Dans le premier chapitre :**

nous avons fait une étude bibliographique de synthèse sur les couches minces de carbonitride de silicium SiCN. Cette étude bibliographique non exhaustive montre que les films minces de carbonitride de silicium présentent de nombreux intérêts pour des applications en mécanique, en médecine, en optoélectronique et bien d'autres domaines non encore exploités. Plusieurs travaux ont été cités.

**Le deuxième chapitre :** est consacré au dispositif expérimental utilisé pour réaliser notre échantillon SiCN, nous avons préparé une série de couches minces SiCN à l'aide de la technique de pulvérisation cathodique magnétron DC. Plusieurs paramètres influencent la composition et la microstructure des couches minces obtenues.

**Le troisième chapitre :** nous discutons de la caractérisation optique des couches SiCN faite à l'aide de deux techniques: (infrarouge IR, ultraviolet UV).

# Introduction générale

---

La première nous permet découvrir les types des liaisons qui apparaissent sur ces échantillons SiCN la seconde à partir des courbe de la coefficient d' absorption en fonction de nombre d' onde d'après l'UV on obtient deux type de courbe la transmission de nos échantillon de SiCN et le gap optique de ces couches.

**Dans le quatrième chapitre :** nous avons présenté l'exploitation des résultats expérimentaux obtenus dans ce travail.

## **I-1. Introduction**

Ce chapitre présente les propriétés générales des matériaux que nous allons étudier. Dans un premier temps, nous ferons des rappels d'ordre général sur les carbonitrides de silicium qui sont les matériaux de base des structures étudiées. Dans un deuxième temps, nous présenterons les caractéristiques spécifiques de ces matériaux. Nous insisterons spécialement sur les propriétés physiques et mécaniques et particulièrement les propriétés optiques.

## **I-2. Le carbonitride de silicium**

Le diamant et les matériaux binaires de type  $\text{SiC}_x$ ,  $\text{SiN}_x$  et  $\text{CN}_x$  ont tous individuellement des propriétés intéressantes. En effet, le  $\text{SiC}_x$  est connu pour sa dureté et ses propriétés électroniques, le  $\text{SiN}_x$  pour ses propriétés de transparence optique et le  $\text{CN}_x$  pour sa dureté. Tous ces matériaux réunis en un composé solide pourraient former un film de  $\text{SiCN}$  avec des propriétés excellentes réunissant celles des matériaux qui le composent, en jouant sur les taux des éléments qui le composent et des phases. En plus de ces propriétés mécaniques, le  $\text{SiCN}$  a également été étudié pour des applications en optoélectronique. Xie et al. [1] ont montré qu'il pourrait jouer un rôle important, dans la fabrication de cellules solaires, de mémoire optique, et dans les dépôts antireflet grâce à sa bande interdite élevée comprise entre celle du  $\text{SiC}_x$  (2,86 eV) et celle du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (5 eV). Ils ont aussi montré que le  $\text{SiCN}$  possède une bonne propriété d'émission de champ (3,3 mA/cm<sup>2</sup> pour 24 V/μA). Chen et al. [2] ont montré la possibilité de réduire la bande interdite et augmenter la photosensibilité dans l'UV en augmentant le taux de carbone dans les films de  $\text{SiCN}$  pour des applications en photo-détection UV par exemple. Par ailleurs la synthèse de films de  $\text{SiCN}$  est possible et a déjà été réalisée par différentes

techniques dont le dépôt physique en phase vapeur [3- 4], le dépôt assisté par plasma à la résonance électronique [5], le dépôt par ablation laser, le dépôt assisté par plasma à filament chaud [6-7] et le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma radio fréquence [1] ou par plasma micro-onde [8- 9]. Betranhandy et al. [10] ont montré par des calculs d'approximation de pseudo potentiel, en minimisant l'énergie interne des matériaux en fonction du volume, que la dureté des composés solides de type  $\text{Si}_2\text{CN}_4$  ou  $\text{SiC}_2\text{N}_4$  par exemple est comprise entre celles des films de  $\text{C}_3\text{N}_4$  pseudo-cubique et celles des films de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (Voir Figure I-1).

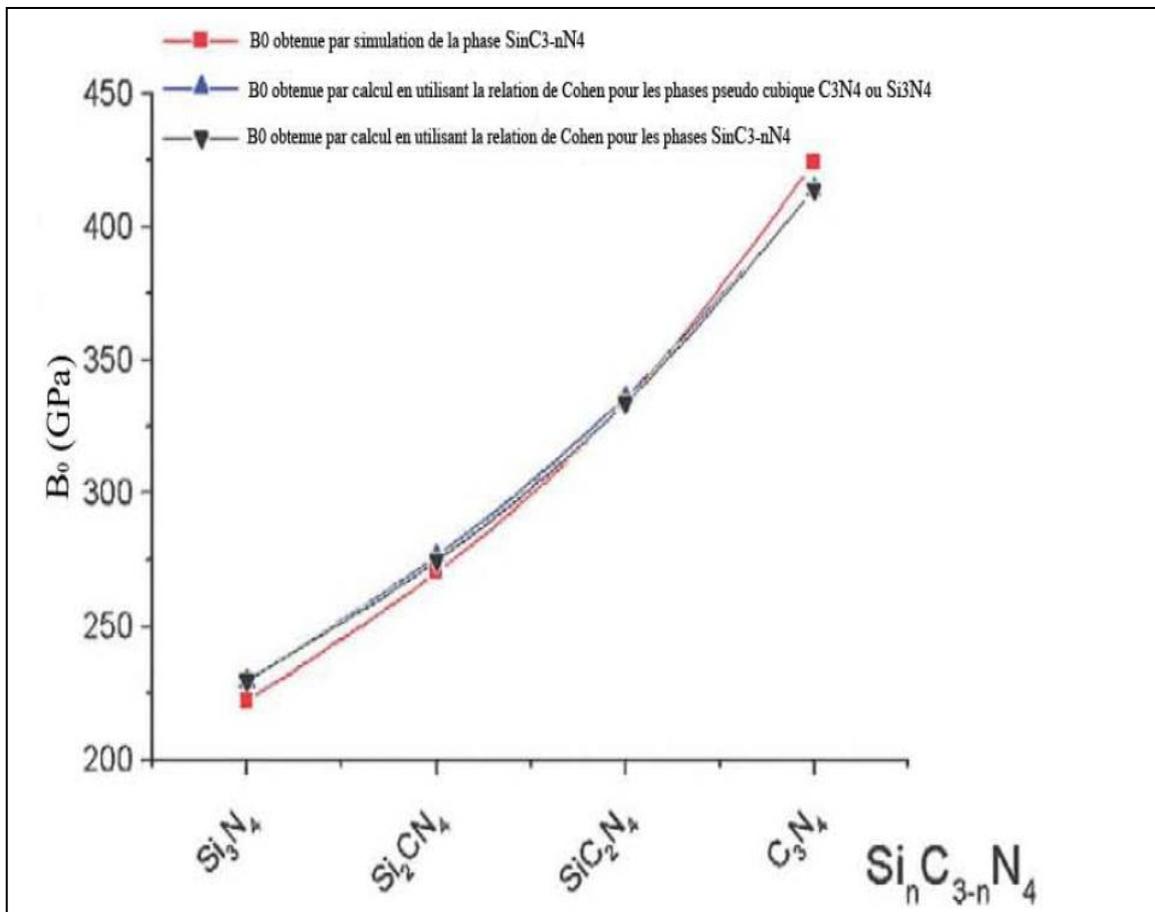
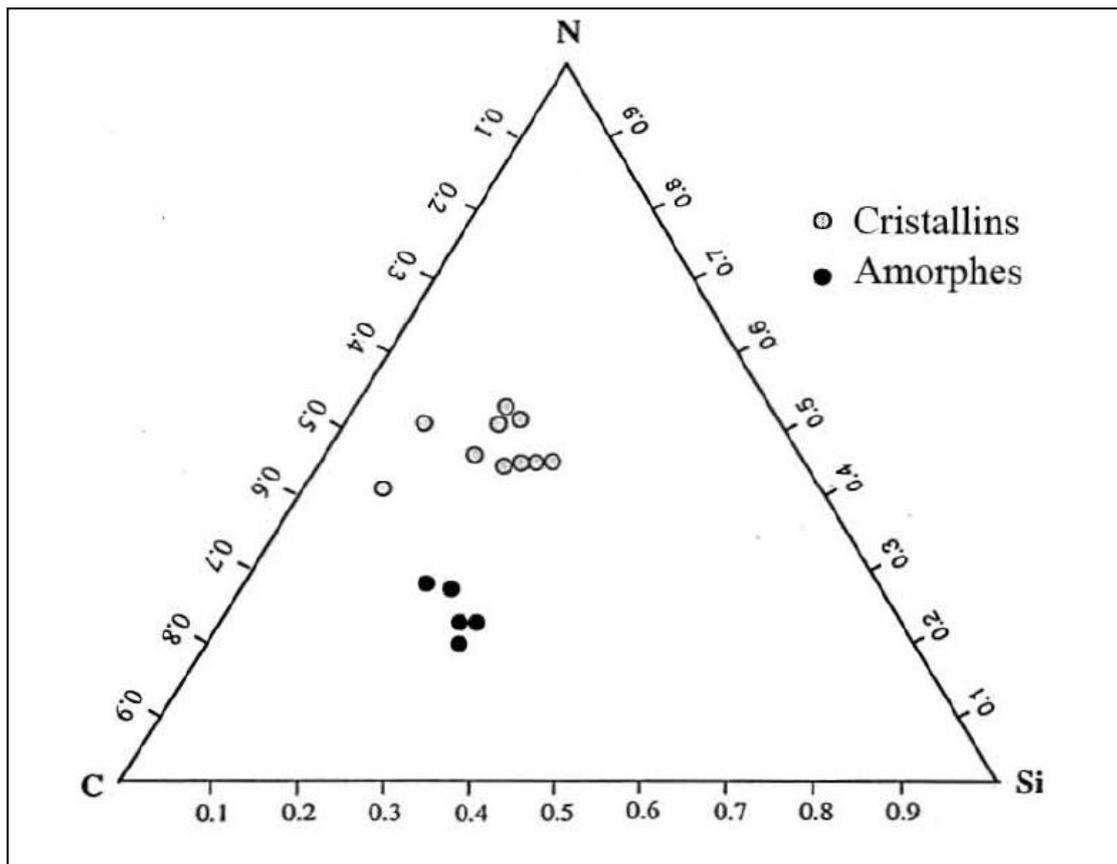


Figure I-1 Duretés des films de  $\text{Si}_n\text{C}_{3-n}\text{N}_4$  pseudo-cubique en fonction de n

[10].

La Figure I-1 montre que la dureté des films augmente au fur et à mesure qu'on réduit le taux de silicium dans le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et qu'on incorpore du carbone pour tendre vers le C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Il serait donc possible d'obtenir une dureté proche de celle du C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en contrôlant le taux de silicium et de carbone.

Sur la Figure I-2, Chen et al. [11] ont présenté un diagramme permettant d'obtenir des phases cristallines ou amorphes de SiCN en fonction des taux des éléments qui le compose.



**Figure I-2** : Diagramme de phase de SiCN à 900 °C d'après Chen et al. [11]

Le diagramme de la Figure I-2 montre un passage de la phase amorphe à la phase cristalline en augmentant le taux d'azote dans le film. Les films de SiCN cristallisés obtenus par MPACVD (Micro-wave plasma Assisted chemical Vapour deposition = Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma Micro-onde) sont plus riches en

azote (50 % en MPACVD contre 30 % en ECR) et plus durs (30 GPa en MPACVD contre 22 GPa en ECR) que les films amorphes de SiCN obtenus par ECR-CVD. Par ailleurs, Chen et al. [11] ont montré de façon expérimentale que l'ajout du silicium au film de  $CN_x$  entraîne une augmentation des propriétés optiques de ce dernier. Ils ont obtenu une augmentation de l'indice de réfraction en passant de 1,7 pour un film de  $CN_x$  sans silicium ( $C_{55}N_{45}$ ) à 2 pour un film de SiCN avec 8 % de silicium ( $Si_8C_{50}N_{42}$ ).

Ils ont également montré (à travers d'autres travaux) que l'indice de réfraction des films de SiCN pouvait atteindre 2,2 [12,13]. Dans ces travaux, ils ont montré que certaines phases de SiCN ont des propriétés électroniques intéressantes comprises entre celles du  $Si_3N_4$  et celles du  $C_3N_4$ . En effet, à travers des calculs de LDA (Approximation Locale de Densité), ils ont trouvé une bande interdite d'environ 3,5 eV, comprise entre celle du  $\alpha Si_3N_4$  (4,62 eV) et celle du  $\alpha C_3N_4$  (3,69 eV). La bande interdite diminue lorsque le taux de carbone dans les films augmente. Chen et al. [11] ont montré que la nature des liaisons chimiques SiN et SiC contribuent à la stabilité des films. En effet par des calculs ab initio, ils ont montré que les liaisons Si-N dans Si-C-N sont plus courtes (1,69 Å) et plus stables que les liaisons Si-C-N qui sont plus longues (1,86 Å). L'énergie totale de la configuration Si-N-C est plus grande (de 0,65 eV en valeur absolue) que celle de Si-C-N. Ils ont montré dans un autre travail [14] que le dopage des films de  $CN_x$  au silicium favorise également l'augmentation de l'indice de réfraction. Du et al. [15,4] ont montré que les films de SiCN déposés par PVD et recuits sous atmosphère ( $H_2$  ou  $N_2$ ) à des températures comprises entre 750 et 1200 °C présentent une forte photoluminescence. Ils pourraient donc être utilisés pour des applications potentielles en optoélectronique. Gao et al. [5] ont réalisé des dépôts de SiCN en combinant une source ECR et la pulvérisation magnétron. Ils ont montré qu'en favorisant la formation des liaisons de type C-Si et C-N au détriment de Si-N par le biais de l'augmentation du taux de carbone, les films

deviennent plus durs, même si cela entraîne une diminution de leurs bandes interdites. Jedrzejowski et al. [16] ont montré l'augmentation de la dureté des films de SiN auxquels ils ont incorporé du carbone pour former du SiCN. Chen et al. [12] ont également montré par des calculs que la substitution des atomes de Si par ceux de C augmente la dureté des films de SiCN du fait de la plus forte liaison CN par rapport à SiN.

Une autre façon d'obtenir du SiCN est d'incorporer du silicium dans les films de CN<sub>x</sub>.

Sarangi et al. [17,18] ont montré que le dopage du CN<sub>x</sub> au silicium pouvait augmenter ses propriétés optiques et mécaniques. Ils ont montré que les films dopés au silicium sont plus durs et plus adhérents que les films de CN<sub>x</sub>. Ramos et al. [19] ont montré que le nitrure de carbone contenant du silicium réduit le coefficient de friction dans un environnement humidifié contrairement au nitrure de carbone simple. Badzian et al. [20] ont également montré que le SiCN est un matériau dur, antioxydant et anticorrosion. Ils ont même désigné le SiCN comme étant un probable rival du nitrure de bore cubique qui est considéré comme l'un des matériaux les plus durs au même titre que le diamant. En 1999 [11] chen et al ont réalisé des tests de dureté sur des films de SiCN. La micro dureté de Vickers du film de SiCN (3296 kg/mm<sup>2</sup>) avoisine celle du nitrure de bore cubique (4000 kg/mm<sup>2</sup>). Pour ces auteurs, la stabilisation du C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nécessiterait un troisième élément, en l'occurrence des composés ternaires de type BCN ou SiCN [21]. Le SiCN apparaît donc comme un matériau dur et stable qui servirait de matrice pour l'obtention du C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Dans les Tableau 1.1 , nous avons recensé les liaisons et les nombres d’ondes associés pour des films de CNx et de SiCN réalisés à l’aide de techniques diverse couramment rencontrées dans la littérature.

Référence et techniques de dépôt	Nombre d’onde	Type de liaison
Xie et al. [15] RF-PVD	612	Si-C
	816	Si-C
	1080	Si-O
	457	Si-N
	940	Si-N
	1400	C=N
	2200	C≡N
Zhou et al. [17] RF-PECVD	3350	N-H
	2885-3050	C-H
	~2200-2264	C≡N
	2259	C-CN
	2152 ;2199	N=C=N
	~2200 ;1600 ;1650	C=N
	1580	C=C
	1416	SiO <sub>2</sub>
	1050 ;1400	C-N
	~1000	Si-O en volume
950	SiN en volume	
780	Si-C en volume	
Charkin et al. [18]	825	SiC
	1050	CN sp <sup>3</sup>
	1430	C=C
	870-950	SiN
	1200-1700	C=N elongation
	1430	C=C elongation
	2200	C=N elongation
Jedrzejowski et al. [19] PECVD CH <sub>4</sub> /SiH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> /Ar	~800	Si-C
	975-990	Si-N
	~2200	C-N
Majumdar et al. [10]	1080-1160	C-O
	1350-1480	C-N
	1645-1665	C=C ou C=N
	2160-2290	C≡N

**Tableau 1.1** Liaisons chimiques et nombres d’ondes correspondants observés dans la littérature pour des films de SiCN réalisés par différentes techniques.

### **I-3.Conclusion**

Ce chapitre nous a permis à travers une étude bibliographique non exhaustive de montrer que les films minces de nitrure de carbone et de carbonitruure de silicium présentent de nombreux intérêts pour des applications en mécanique, en médecine, en optoélectronique et bien d'autres domaines non encore exploités. Plusieurs travaux ont été effectués sur ce sujet depuis près de 20 ans. Notre étude est orientée sur la caractérisation des films de SiCN par les techniques de FTIR et UV. Nous déterminerons les liaisons chimiques entre les différents éléments, la transmittance et l'énergie de gap de nos échantillons.

Référence :

- [1] E. **Xie**, Z. Ma, H. Lin, Z. Zhang, D. He, *Optical Materials* 23 (**2003**) 151.
- [2] C. W. **Chen**, C. C. Huang, Y. Y. Lin, L. C. Chen, K. H. Chen, W. F. Su, *Diam. Relat. Mater.* 14 (**2005**) 1010
- [3] E. J. **Liang**, J. W. Zhang, J. Leme, C. Moura, L. Cunha, *Thin Solid Films* 469 (**2004**) 410.
- [4] X. W. **Du**, Y. Fu, J. Sun, P. Yao, *Surf. Coat. Technol.* 201 (**2007**) 5404.
- [5] P. **Gao**, J. Xu, Y. Piao, W. Ding, D. Wang, X. Deng, C. Dong, *Surf. Coat. Technol.* 201 (**2007**) 5298
- [6] Z. **Gong**, E. G. Wang, G. C. Xu, Y. Chen, *Thin Solid Films* 348 (**1999**) 114.
- [7] D. **Sarangi**, R. Sanjines, A. Karimi, *Carbon* 42 (**2004**) 1107.
- [8] L. C. **Chen**, C. Y. Yang, D. M. Bhusari, K. H. Chen, M. C. Lin, J. C. Lin, T. J. Chuang, *Diam. Relat. Mater.* 5 (**1996**) 514.
- [9] Y. P. **Zhang**, Y. S. Gu, *Mater. Sci. Eng. B* 85 (**2001**) 38.
- [10] E. **Betranhandy**, L. Capou, S. F. Matar, C. El-Kfoury, *Solid State Sciences* 6 (**2004**) 315.
- [11] L. C. **Chen**, K. H. Chen, S. L. Wei, P. D. Kichambare, J. J. Wu, T. R. Lu, C. T. Kuo, *Thin Solid Films* 355 (**1999**) 112.
- [12] C. W. **Chen**, M. H. Lee, L. C. Chen, K. H. Chen, *Diam. Relat. Mater.* 13 (**2004**) 1158.
- [13] C. W. **Chen**, C. C. Huang, Y. Y. Lin, L. C. Chen, K. H. Chen, *Diam. Relat. Mater.* 14 (**2005**) 1126.
- [14] L. C. **Chen**, H. Y. Lin, C. S. Wong, K.H. Chen, S.T. Lin, Y.C. Yu, C.W. Wang, E.K. Lin, K.C. Ling, *Diam. Relat. Mater.* 8 (**1999**) 618.

- [15] X. W. **Du**, Y. Fu, J. Sun, P. Yao, L. Cui, Materials Chemistry and Physics 103 (2007) 456
- [16] P. **Jedrzejowski**, J. Cizek, A. Amassian, J. E. K. Sapieha, J. Vlcek, L. Martinu, Thin Solid Films 447 (2004) 201.
- [17] D. **Sarangi**, R. Sanjines, A. Karimi, Thin Solid Films 447 (2004) 217
- [18] D. **Sarangi**, R. Sanjines, A. Karimi, Carbon 42 (2004) 1107
- [19] C. F. **Ramos**, J. Sanchez-Lopez, C. D. M. Belin, L. Ponsonnet, A. Fernandez, Diam. Relat. Mater. 11 (2002) 169
- [20] A. **Badzian**, T. Badzian, W. Drawl, R. Roy, Diam. Relat. Mater. 7 (1998) 1519.
- [21] A. **Badzian**, T. Badzian, J. of Refractory Metals & Hard Materials 15 (1997)3.

## CHAPITRE -II:Techniques d'élaboration

---

### II-1. Introduction

Les techniques permettant de produire des matériaux en couches minces sont très nombreuses. L'histoire des machines et de la technologie de dépôt de matériaux en couches minces a beaucoup évolué depuis les années soixante. Cela peut s'expliquer par la croissance de la demande industrielle de matériaux en couches minces. Parallèlement à la variété des méthodes de dépôt, les types de matériaux produits en couches minces ne font qu'augmenter : isolants, semi-conducteurs, carbures, polymères, supraconducteurs, alliages à mémoire de forme (AMF)..., leurs applications s'étendant sur plusieurs disciplines : microélectronique, optique, mécanique, chimie, biomédical..... En plus, le développement d'un grand nombre de techniques d'analyse des surfaces, le contrôle de plus en plus précis des paramètres intervenant dans le dépôt et une meilleure compréhension des processus de croissance des matériaux en couches minces ont favorisé le développement industriel de ces matériaux.

### II-2. Méthodes d'élaboration des couches de SiCN :

A ce jour pratiquement toutes les techniques de dépôt ont été utilisées pour élaborer des couches minces de **SiCN**. Nous citons, ci-dessous, les plus connues: L'évaporation sous vide.

1. Le dépôt chimique en phase vapeur (« CVD ») [1,2,3]
2. La pulvérisation cathodique (sputtering) [4]

## CHAPITRE -II:Techniques d'élaboration

---

### II-3.Généralités sur la pulvérisation magnétron

#### II-3.1 Introduction

La réalisation de couches minces de SiC nécessite la maîtrise et le contrôle des méthodes d'élaboration. Le choix d'une méthode de dépôt fait intervenir plusieurs critères :

- ✓ la nature du matériau à déposer,
- ✓ la vitesse de dépôt et l'épaisseur de la couche souhaitée,
- ✓ les contraintes imposées par le substrat (dégazage sous vide, température maximal,...)
- ✓ la stoechiométrie désirée,
- ✓ la qualité cristalline et la densité des couches,
- ✓ l'adhérence du dépôt sur le substrat,
- ✓ enfin, la reproductibilité et le coût de la réalisation.

Pour notre étude, nous avons retenu une méthode qui permet d'obtenir un dépôt convenable pratiquement à température ambiante : la pulvérisation cathodique. Cette technique présente aussi plusieurs avantages par rapport à ses concurrents [5].

La pulvérisation cathodique magnétron continue est largement utilisée industriellement pour déposer des couches minces conductrices par pulvérisation d'une cible. Elle présente l'avantage d'autoriser des dépôts de couches minces en grande surface, à basse température, à des vitesses de dépôt élevées et avec une bonne adhérence. [6]

En raison du grand nombre de paramètres de dépôt (vitesse de dépôt, débit d'oxygène, température de substrat, recuit après dépôt, variation de la puissance plasma...) qui jouent des rôles plus ou moins interdépendants et influent fortement sur les propriétés électriques et optiques des couches, nous passerons en revue les effets de ces différents paramètres séparément en nous appuyant sur des caractérisations électriques (mesure de la conductivité ou de la résistance carrée), optiques (spectre de transmission dans le domaine visible) et d'un point de vue morphologique : mesure de la rugosité par AFM. . [6]

## CHAPITRE -II:Techniques d'élaboration

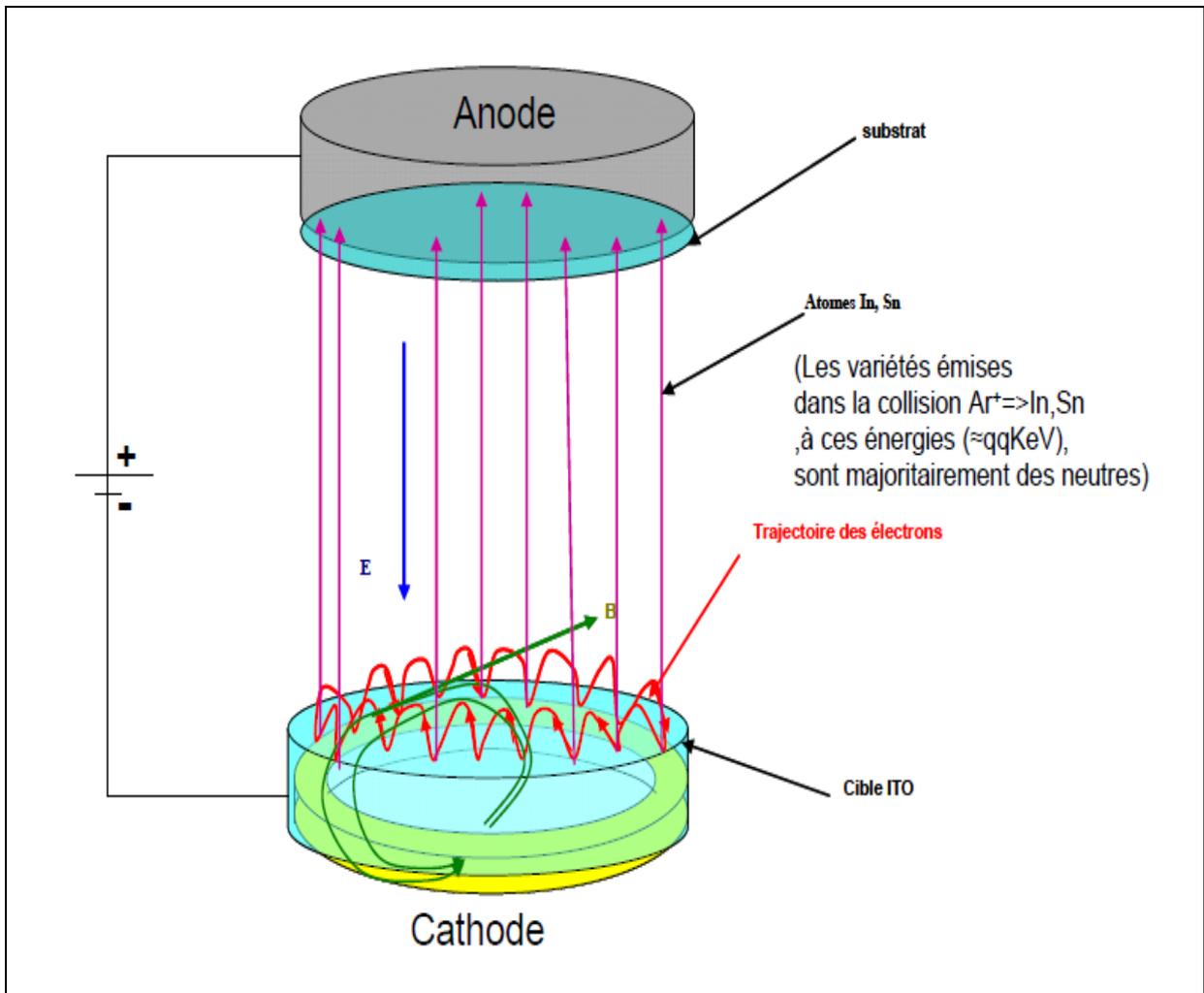
---

### II-3.2.Principe

Un grand nombre d'appareils de pulvérisation reprennent le schéma de base de la figure II.7. Nous allons plus particulièrement expliquer le fonctionnement de la machine utilisée lors de notre travail. Le matériau à déposer que l'on désignera sous le terme : cible (figure II.7) (ITO, Au, NiO, Cr, etc...) est introduit dans une enceinte sous vide. Il se présente sous la forme d'une plaque circulaire de quelques millimètres d'épaisseur et de dimensions sensiblement égales à celles de la pièce à recouvrir. Cette cible est fixée sur une électrode refroidie portée à un potentiel négatif de 3 à 5KV (la cathode). Cette électrode crée un champ magnétique continu parallèle à la cible. Une deuxième électrode (l'anode) est placée à quelque centimètre sous la cible (6 cm). Dans notre cas l'anode sert de porte substrat, elle est maintenue à la masse. Il est possible de réguler sa température. Après avoir assuré un vide secondaire de l'ordre de  $10^{-4}$  Pa dans l'enceinte, sont introduits des gaz résiduels argons éventuellement additionnés d'oxygène selon les matériaux (NiO et ITO). Quand la pression dans l'enceinte est voisine de 0,4 Pa (3 mTorr) et que la différence de potentiel entre les électrodes est supérieure à quelques centaines de volts (400V) le champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel et l'établissement d'un plasma dans lequel les électrons sont attirés par l'anode et les ions par la cible (établissement d'un courant). L'ionisation est particulièrement intense dans la zone où règne le champ magnétique. Dans cette zone la trajectoire des électrons est cycloïdale augmentant ainsi considérablement la possibilité de collision avec les atomes d'argon, et en conséquence la quantité d'ions argon produits  $Ar^+$ . Il en résulte une augmentation locale de la densité de courant ionique sur la cathode. De grands taux de pulvérisation peuvent être ainsi obtenus. Comme en général il n'est pas possible d'intervenir sur le champ magnétique, le taux de pulvérisation dépendra du courant électrique entre les deux électrodes et de la tension appliquée. Par simplification dans la partie

## CHAPITRE -II:Techniques d'élaboration

expérimentale on parlera de la puissance de pulvérisation c'est-à-dire directement de la puissance électrique fournie par le générateur dont dépendent directement le taux de pulvérisation et la vitesse de croissance de la couche déposée (figure II.7). [6]



**Figure II.1** : Configuration de la technologie Pulvérisation cathodique DC. [6]

## CHAPITRE -II:Techniques d'élaboration

---

L'éjection d'atomes de la cible est un effet mécanique dû au choc des ions  $\text{Ar}^+$  sur le matériau que l'on veut déposer. On communique aux atomes de la cible une énergie mécanique par cession de la quantité de mouvement de l'ion incident. Si l'énergie cédée est supérieure à l'énergie de liaison, les atomes de surface de la cible sont pulvérisés. Le caractère mécanique du processus d'éjection fait qu'un matériau cible composé de plusieurs éléments se pulvérise aussi bien qu'un corps simple et que le rendement de pulvérisation de chaque atome est principalement fonction de la masse respective des atomes cible. Dans le cas de l'ITO par exemple, les masses des atomes d'indium (114 uma) et d'étain (118 uma) sont peut différentes, donc les rendements de pulvérisation seront pratiquement identiques pour les deux types d'atomes.

Dans la pratique, la cible s'échauffe du fait du bombardement ionique. On est obligé de la refroidir. L'énergie des particules pulvérisées (atomes neutres d'indium et d'étain) est en moyenne de 1 à 10 eV, ce qui correspond à des températures d'évaporation supérieures à  $1000^\circ\text{C}$ . [6]

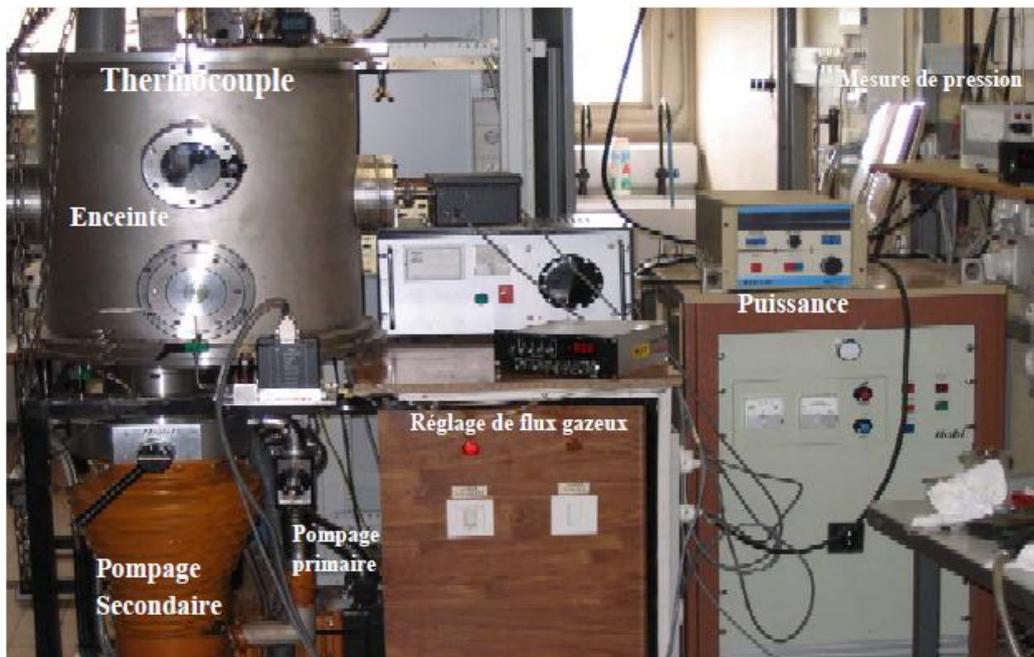
### II-3.3.Mécanisme de croissance

Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et peuvent se déplacer sur la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle des "clusters" ou nucléides ou îlots. [6]

Pour certaines conditions de dépôt ces nucléides entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces

## CHAPITRE -II:Techniques d'élaboration

clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière dite de nucléation est franchie.[6]



*Figure II.2 : Photographie du dispositif de Pulvérisation cathodique magnétron continue mis en œuvre dans notre travail [6].*

Les îlots croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. La taille moyenne de ces nucléides dépend d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, de la diffusion thermique, de la température, de la topographie et de la nature chimique des substrats.

Un îlot peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat.

En général la croissance latérale est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire

## CHAPITRE -II:Techniques d'élaboration

---

La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands par regroupement possède la terminologie d'agglomération est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat.

Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change en passant d'un type d'îlots discontinus à un type de réseaux poreux. Finalement un film continu est formé par remplissage des canaux et des trous, mais en gardant une rugosité significative.[6]

### II-3.4.Avantages de la pulvérisation cathodique: [6]

on peut citer

- Technique assez simple à mettre en oeuvre,
- dépôts de tous types de matériaux,
- Bonne adhérence des dépôts,
- Bon pouvoir de recouvrement,
- Faible porosité de la couche,
- Homogénéité de la couche

## CHAPITRE -II:Techniques d'élaboration

---

### II-4.Conclusion

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) est l'une des techniques de dépôt le plus couramment utilisées en industrie pour des dépôts de couches minces de type métallique ou céramique. Cette technique très avantageuse en ce sens qu'elle est simple, permet des dépôts denses et adhérents à température relativement basse. [6]

La pulvérisation cathodique magnétron réactive est une forme améliorée de la pulvérisation cathodique classique. Elle permet d'atteindre des vitesses de dépôt plus importantes qu'en pulvérisation cathodique simple. Elle est souvent utilisée, mais ne permet d'obtenir en général que des films amorphes. Broiteman et al. [7] ont également réalisé des films de SiCN par pulvérisation magnétron en faisant varier le taux d'azote dans les films

## CHAPITRE -II:Techniques d'élaboration

---

### Référence bibliographie

- [1] Nishino S, Suhara H, Ono H, Matsunami H. J Appl Phys 1987;61:4889.
- [2] S. Yugo, T. Kanai, T. Kimura, T. Muto, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 1036.
- [3] X. Jiang, C.P. Klages, Diam. Relat. Mater. 2 (1993) 1112
- [4] Thèse doctorat de Nancy Université, Université Henri Poincaré, Nancy-I. Ahoutou Paul KOUAKOU. 30 mai 2008
- [5] K. Ellmer. J. App. Phys., **33**(2000) R17-R-32.
- [6] Thèse doctorat de l'Université de Limoges, UNIVERSITE DE LIMOGES Thèse N° 61 - 2009. 13 novembre 2009
- [7] E. Broitman, N. Hellgren, O. Wänstrand, M.P. Johansson, T. Berlind, H. Sjöström, J. E. Sundgren, M. Larsson, L. Hultman, Wear, 248 (2001) 55.

### **III-1. Introduction**

Dans notre travail nous avons utilisé la pulvérisation cathodique magnétron pour préparer nos échantillons. Les caractérisations sont faites à l'aide de la spectroscopie UV-visible et IR. Dans cette partie on va décrire ces méthodes expérimentales.

### **III-2. techniques analytiques**

#### **III-2.1. Spectroscopie optique ultraviolet-visible (UV- visible)**

##### **III-2.1. A. Domaine d'utilisation**

L'intervalle de la longueur d'onde dans lequel les mesures sont faites est le facteur qui distingue entre les domaines de la spectroscopie : ultraviolet-visible, infrarouge et micro onde.

Nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à double faisceaux ; la figure représente le principe de fonctionnement, nous avons obtenu des courbes représentant la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde l'exploitation de ses courbes donne après les calculs : la caractérisation optique ; le seuil d'absorption , le coefficient d'absorption , la longueur de queue de bande de la valence et l'indice de réfraction .

##### **III-2.1.B. Principe de fonctionnement**

On utilise une lampe à filament de tungstène (50W) comme source blanche, c'est-à-dire émettant de la lumière dans une gamme très large de longueur d'onde couvrant l'ensemble du spectre, visible. Cette lumière est tout d'abord filtrée spécialement par deux diaphragmes, puis rendue parallèle en plaçant la source au foyer d'une lentille

## CHAPITRE -III: METHODE SPECTROMETRIQUE D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION

convergente. La lumière transmise à travers l'échantillon est dispersée spectrale ment par le réseau, puis elle traverse un monochromateur et est détectée ensuite par un photomultiplicateur. Les mesures sont effectuées à température ambiante.

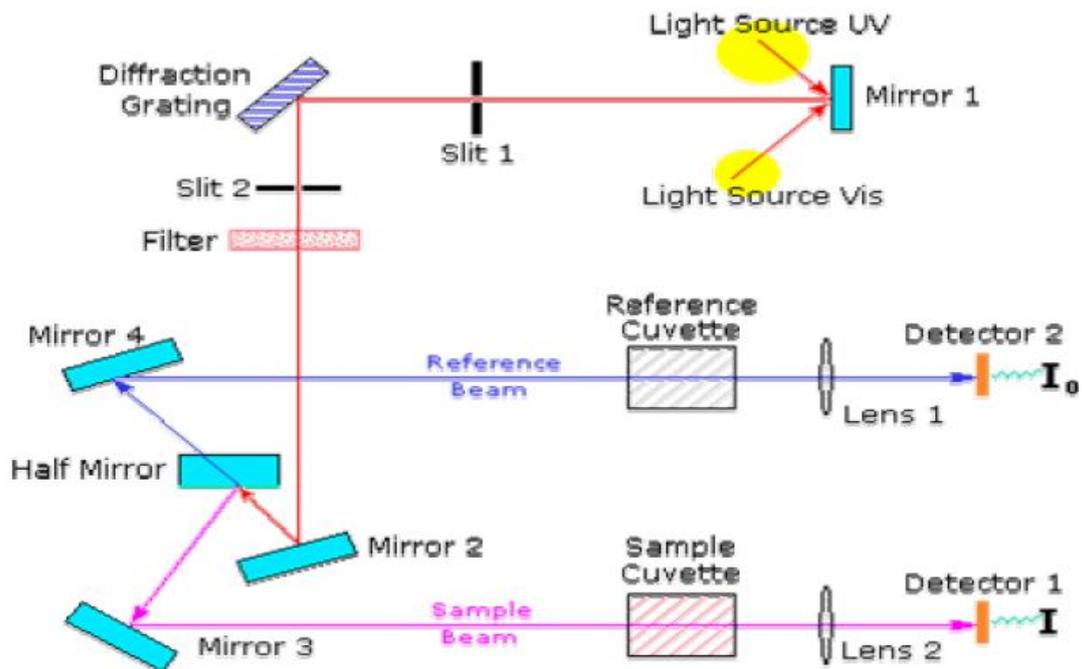


Figure 3-1:: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

### III-2.1.C. Les spectres de transmittance :

Dans cette partie nous allons définir le coefficient de transmittance optique et en donner sa signification physique, ensuite nous discuterons la méthode de détermination du gap optique  $E_g$  du matériau [1].

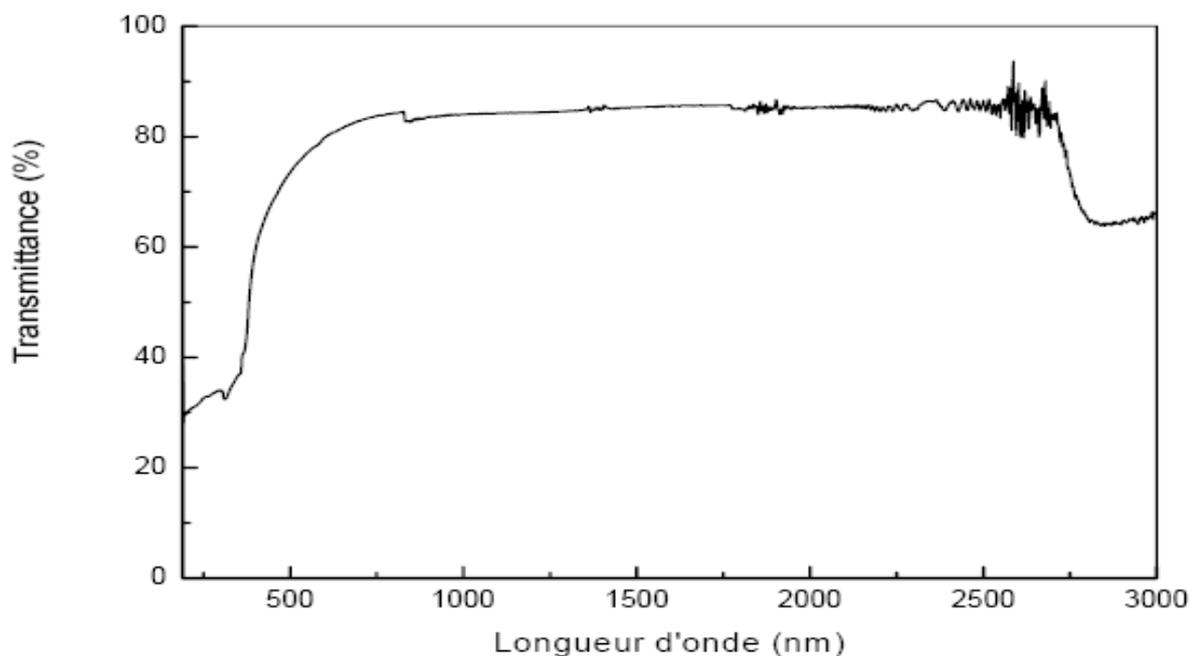
## CHAPITRE -III: METHODE SPECTROMETRIQUE D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION

---

Le coefficient de transmission, ou transmittance  $T$  est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente [2].

Pour l'acquisition des courbes de transmittance, nos échantillons ont été déposés sur des substrats en verre, ce dernier n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral étudié.

Un exemple de ces spectres est représenté sur la figure II.5, où nous distinguons un domaine où la transmittance commence à décroître rapidement, nous servira pour la détermination du seuil d'absorption optique. [3].



*Figure 3.2 : Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde. [3].*

III-2.1.D. Les spectres d'absorption

L'absorption optique a été déduite des spectres de transmission  $T(\lambda)$  réalisés sur un spectrophotomètre. Les spectres de transmission présentent généralement deux domaines (fig 3.3) [4]

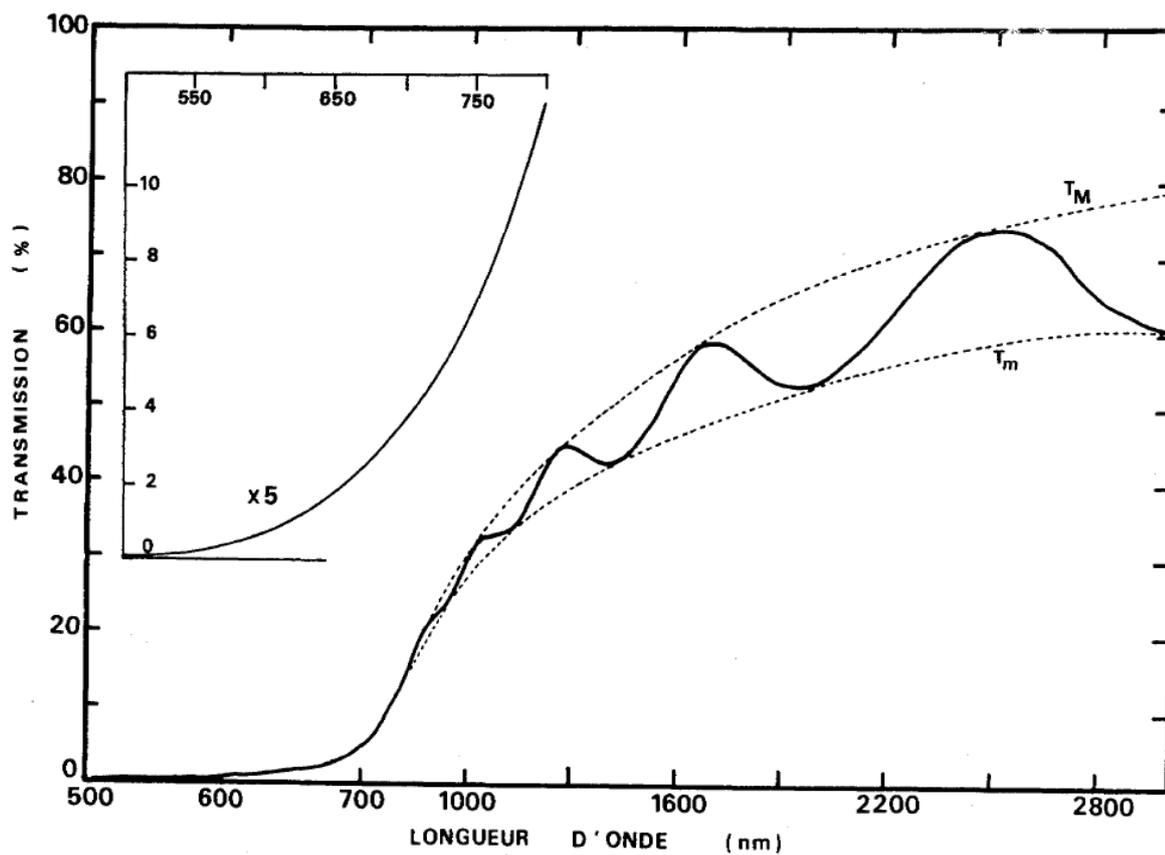
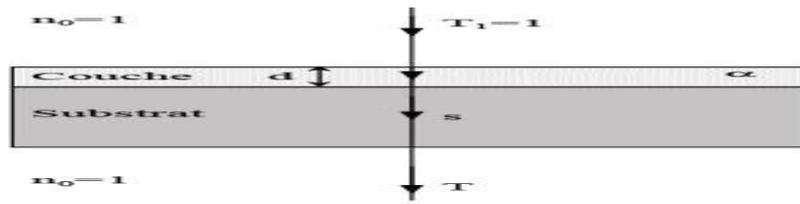


Figure 3.3: Spectre de transmission d'un échantillon en fonction de la longueur d'onde [4]

## CHAPITRE -III: METHODE SPECTROMETRIQUE D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION



**Figure 3.4.** Système optique constitué d'une couche mince absorbante sur un substrat transparent épais.

On détermine les paramètres physique :

**T** : la transmission

**A** : le coefficient d'absorption du film,

**$\Lambda$**  : la longueur d'onde de la lumière incidente

**n** : sont les indices de réfraction du film et de substrat respectivement

**d** : l'épaisseur de film.

Vu la fonction de transmission T, en utilisant les paramètres physiques définis dans la figure, l'indice de réfraction n du film est déterminé par les relations [5]

$$n_{1,2} = \left[ N + (N^2 - S^2)^{1/2} \right]^{1/2}$$

Où :

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

n : l'indice de réfraction de la couche.

$T_M$  : la transmittance maximale.

$T_m$  : la transmittance minimale.

## CHAPITRE -III: METHODE SPECTROMETRIQUE D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION

L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation [6,7].

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)}$$

Pour déterminer le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ), nous avons utilisé la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement ; la loi de Beer [8] :

$$T = e^{-\alpha \cdot d}$$

Si on exprime la transmittance, T, en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right)$$

On relève donc les points, et , sur les spectres de transmission et connaissant l'épaisseur , un calcul sur micro-ordinateur à l'aide des formules ci-dessus permet d'obtenir la variation du coefficient d'absorption avec l'énergie [4]

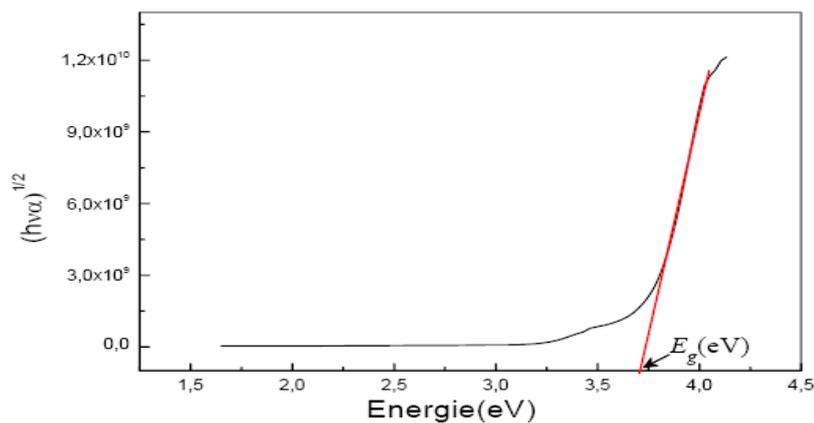


Figure 3.5 Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons [4]

A partir des courbes de transmission obtenue par la spectroscopie UV nous déterminons le gap optique de nos échantillons.

### III-2.2. Spectroscopie infrarouge ( IR )

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel.[9 ]. La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'analyse par transmission qui permet de fournir des informations sur la structure chimique des macromolécules et la composition des polymères.[18]

Le domaine infrarouge s'étend de 0,8  $\mu\text{m}$  à 1000  $\mu\text{m}$ . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories :[9 ]

- le proche infrarouge (0,8 à 2,5  $\mu\text{m}$  soit 12500-4000  $\text{cm}^{-1}$ )
- le moyen infrarouge (2,5 à 25  $\mu\text{m}$  soit 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ )
- le lointain infrarouge (25 à 1000  $\mu\text{m}$  soit 400-10  $\text{cm}^{-1}$ )

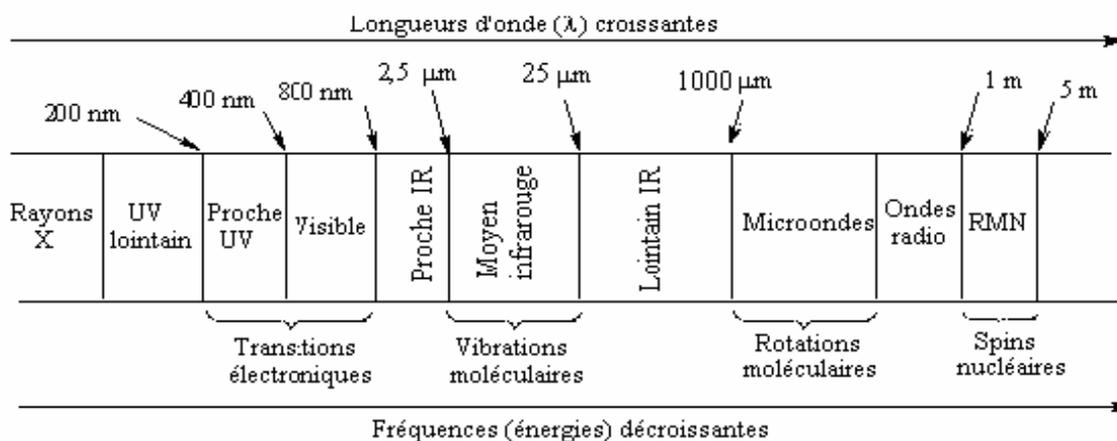


Figure3 .6 : Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique.

### III-2.2.A. Types de spectromètres :

Il existe deux grands types d'appareils. Leurs différences résident essentiellement dans le système de sélection des longueurs d'onde.

#### III-2.2.A.a. Spectromètres dispersifs

Les premiers spectromètres infrarouges sont de type dispersif. Ces appareils sont conçus selon le schéma de principe représenté sur la figure

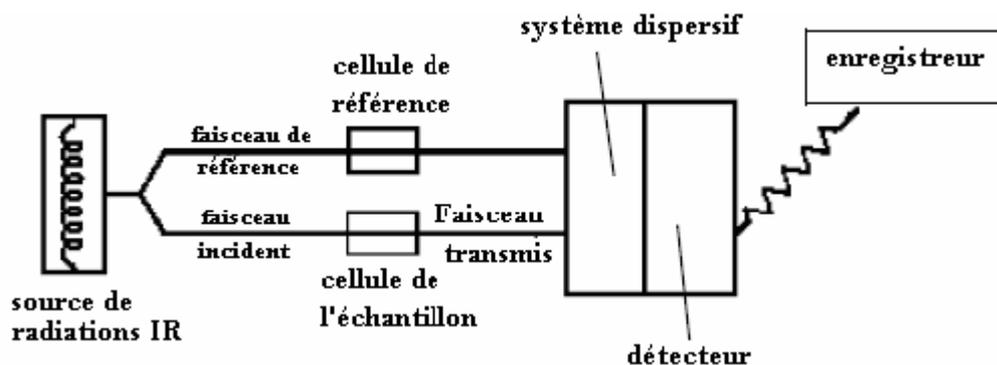


Figure 3.7 : Schéma de principe d'un spectromètre IR dispersif[9]

Ces instruments séparent les fréquences de l'énergie émise à partir de la source infrarouge à l'aide d'un prisme (en chlorure de sodium utilisable jusqu'à 650  $\text{cm}^{-1}$  ou en bromure de potassium utilisable jusqu'à 400  $\text{cm}^{-1}$ ) ou de réseaux, éléments dispersifs plus efficaces (bloc de silice sur lequel on a gravé des traits, métallique en surface).[9]

Le détecteur mesure la quantité d'énergie pour chaque fréquence qui passe à travers l'échantillon. Il en résulte un spectre qui est le tracé de l'intensité en fonction du

## CHAPITRE -III: METHODE SPECTROMETRIQUE D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION

---

nombre d'onde  $I = f(\nu)$ . Les détecteurs utilisés antérieurement étaient de type thermique (thermocouples).

Les inconvénients de ces appareils sont :

- la relative lenteur des mesures (étant donné que l'instrument mesure chaque fréquence individuellement, l'enregistrement d'un échantillon prend de 10 à 15 minutes),
- la relative insensibilité (la détection nécessite une quantité raisonnable de produit pour une analyse exploitable). Actuellement, il est nécessaire de détecter 0,01% d'un composé dans une matrice ou 10 ppb d'une substance dans l'air.
- la complexité mécanique (existence de certaines parties mobiles toutes sujettes à des problèmes de casse mécanique)

### III-2.2.A.b. Spectromètres à transformée de Fourier (FT-IR) (non-dispersifs)

Les spectromètres FT-IR ont été développés pour apporter une réponse aux limitations des spectromètres dispersifs. La difficulté principale à résoudre était celle de la lenteur de l'acquisition. Il était indispensable d'imaginer un dispositif mesurant toutes les fréquences simultanément. Ce dispositif est l'interféromètre.

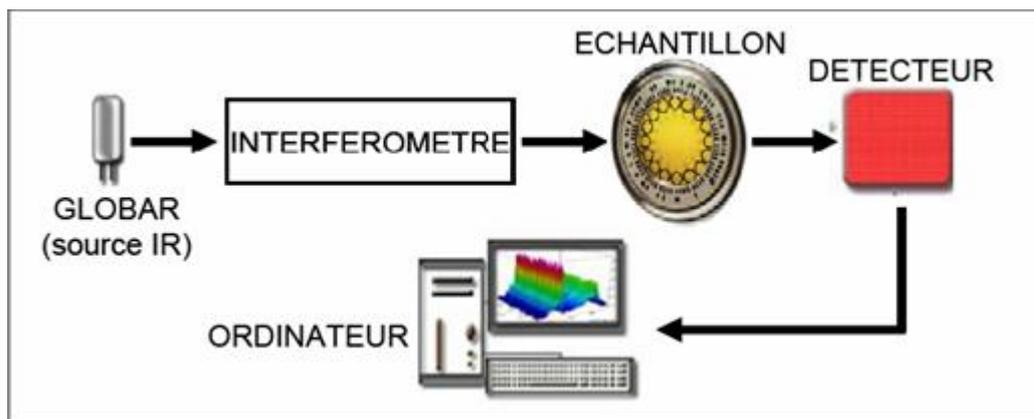
#### *Fonctionnement du spectromètre FT-IR*

Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties (Figure 3.8) :

- Une source lumineuse

## CHAPITRE -III: METHODE SPECTROMETRIQUE D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION

- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre (voir description ci-après).
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission).
- Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre FT-IR peut comporter un ou plusieurs détecteurs, pouvant être de type :
  - pyroélectrique (générant un courant proportionnel au différentiel de température entre les 2 faces du détecteur) comme les détecteurs DTGS (Deuterated Tri-glycine Sulfate),
  - photoélectrique (générant une différence de potentiel par l'absorption de photons) comme les détecteurs MCT (Mercure Cadmium Tellure) qui sont constitués d'un monocristal en alliage de mercure-cadmium-tellure déposé sur un support inerte.
- Enfin, le convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.



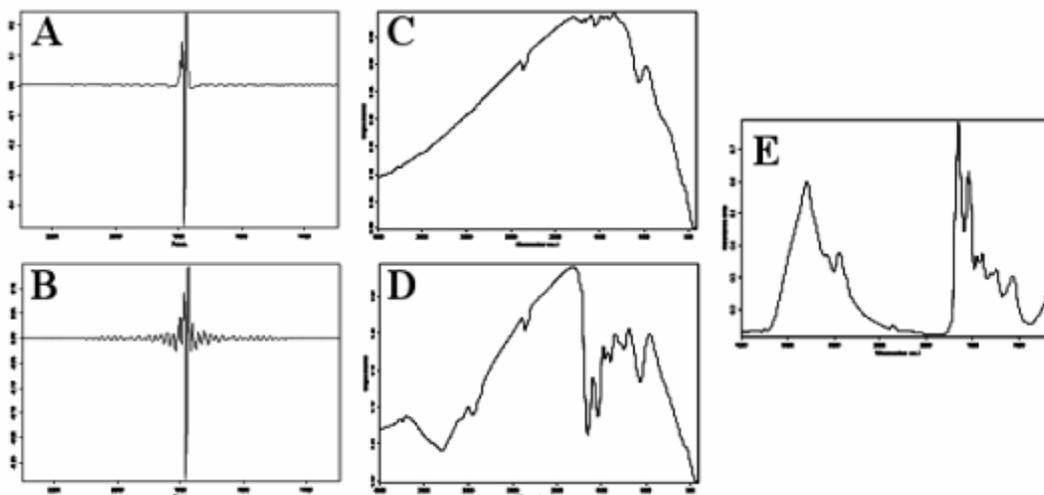
**Figure 3.8:** Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR [9]

Le processus de génération du spectre de l'échantillon comporte 4 étapes (Figure 3.7):

- 1 - enregistrement d'un interférogramme simple-faisceau de référence sur le support porte-échantillon
- 2 - enregistrement d'un interférogramme simple-faisceau de l'échantillon

3 - transformation de Fourier inverse des interférogrammes et opérations post-Fourier

4 - calcul du spectre d'absorbance (ou de transmittance) à partir des spectres simple faisceau



**Figure 3.9 : Génération du spectre FT-IR[9]**

(A) Interférogramme de référence (B) Interférogramme échantillon (C) Spectre simple faisceau de référence (D) Spectre simple faisceau échantillon (E) Spectre en absorbance

### III-2.2.B *Avantages de la spectroscopie FT-IR :*

La spectroscopie FTIR présente les avantages suivants :

- Rapidité: du fait d'une mesure simultanée de toutes les fréquences, la mesure dure quelques secondes. Un spectre de 800-8000  $\text{cm}^{-1}$  de résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$ , mesuré en 30 minutes sur un spectromètre dispersif, sera collecté en 1 seconde au même rapport signal/bruit.
- Reproductibilité et fiabilité
- Haute résolution spectrale

## CHAPITRE -III: METHODE SPECTROMETRIQUE D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION

---

- Simplicité mécanique : la seule partie mobile de l'instrument est le miroir mobile ne nécessitant jamais de calibration par l'utilisateur. Un laser He-Ne permet de repérer avec précision la position du miroir mobile.
- Sensibilité : la sensibilité est très largement améliorée par rapport aux systèmes dispersifs. La possibilité de réaliser plusieurs acquisitions permet d'améliorer considérablement le rapport signal/bruit. La très bonne sensibilité permet d'envisager des applications en *contrôle qualité* (identification de contaminants par exemple). Il est en outre possible d'effectuer des *analyses quantitatives* de grande précision avec ce type de spectromètre.

## **Référence**

- [1] A. Lachter ; Thèse de Doctorat d'état, Université de Bordeaux I (1980).
- [2] 'T. Güngör, Journal of Research in physics Vol. 27, 9 – 14 (1998).
- [3] MEMOIRE de magistère UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE,  
HAROUNI SOFIANE 2007.
- [4] ] **Francis MAURY, thèse doc, L'INSTITUT NATIONAL Polytechnique DE  
TOULOUSE , mars 1985 ,pp116,118.**
- [5] J. Mass, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar; Materials Sciences and Engineering B103  
(2003)  
9-15.
- [6] Géraldine HUERTAS « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et  
D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pou des Couches  
Minces Microbatteries au Lithium » Thèse de doctorat
- [7] M. Maache Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray  
Pyrolyse  
(2005).
- [8] T. Gungor and H. Tolunay, Turk. J. Phys, pp269-275 (2002).
- [9] **U.M. V / FSR/ Master sciences analytiques./ M9 / Cours de Spectroscopie  
Infrarouge/ A. EL HAJJI & S.ZAYDOUN**

## Chapitre IV : Résultats et discussions

### Introduction

Notre étude sur les films SiCN a été faite à l'aide de deux types de spectroscopies UV-visible , FTIR .Dans ce chapitre, nous allons déterminer les principales grandeurs Optique : coefficient d'absorption et le gap optique. Ainsi que donne les types de liaisons existants.

### I- Caractérisation par FTIR :

Nous avons réalisé une série de films de SiCN à l'aide de la technique de pulvérisation cathodique magnétron dans les mêmes condition de dépôt (puissance surfacique:  $0.89 \text{ w Cm}^{-1}$ préssion totale 1 pa ) avec des différent plasma Ar/O<sub>2</sub> Ar/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> , en faisant varier le débit du mélange gazeux dans les films le tableau suivant donne les paramètres d' élaboration des films de SiCN qui sont analysés par FTIR :

	Puissance surfacique $\text{w. Cm}^{-1}$		Pourcentage d'Ar%	Pourcentage d'N2%	Pourcentage d'O2%
	Sur Si	Sur C			
SiC	0.89	0.89			
SiCN	0.89	0.89	90	10	0
			70	30	0
			50	50	0
			50	45	5
			50	40	10

Tableau 4.1: Paramètres de dépôt des films de SiCN .

## Chapitre IV : Résultats et discussions

Dans la figure 4.1 nous avons présenté les spectres obtenus par FTIR pour ces films, par des traits verticaux on indique les différentes liaisons entre éléments de SiCN en fonction du nombre d'onde.

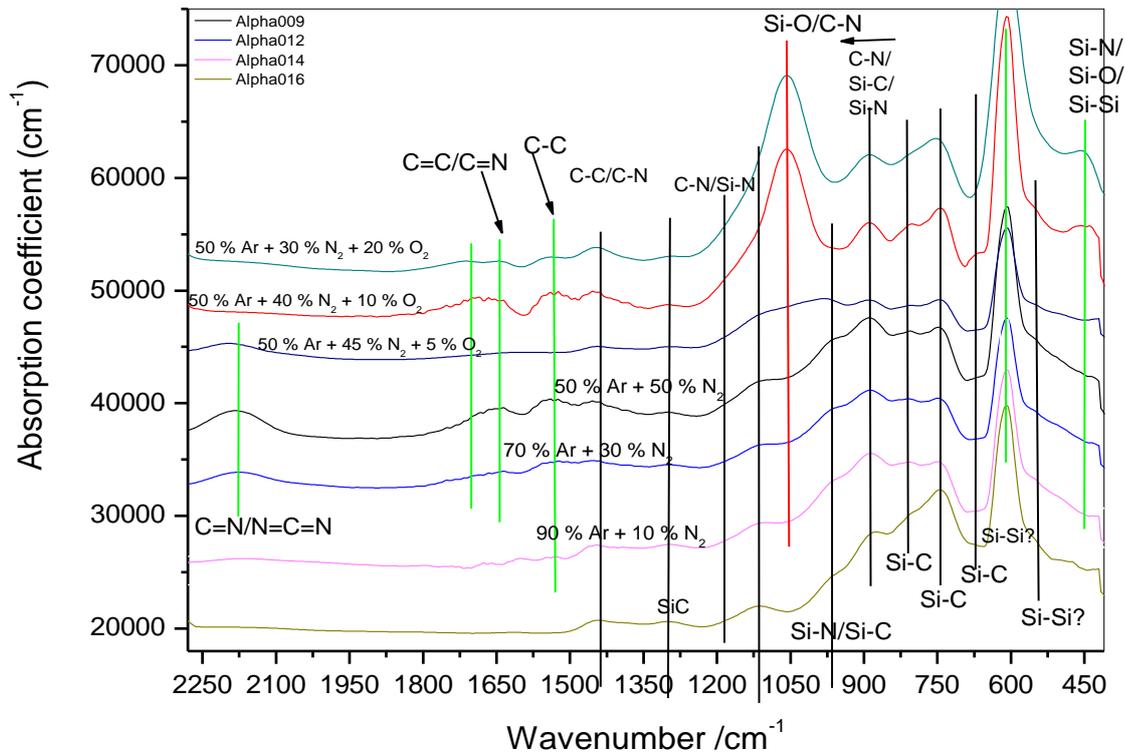


Figure 4.1 : coefficient d'absorption en fonction de nombre d'onde pour une série des films SiCN.

Les tableaux ci-dessous correspondent aux différents liaisons entre composants de SiCN trouvées dans la littérature.

## Chapitre IV : Résultats et discussions

les type de liaisons	Nombre d'onde	References.
C-C/C-N	1437.53	[2].[1] [11][10] [9]
C-C	1296.31	[16]
C-N/Si-N	1184.47	
Si-N	1114.46	
Si-O/C-N	1052.91	[13] [2].[1]
Si-N/Si-C	965.60	[2] [1]
C-N/Si-C/Si-N	886.75	
Si-C	/672.31 /810.71/ 743.52	[13]
Si-Si	544.77/610.35	
Si-N/Si-O/Si- Si	450.23	

Tableau 4.2 : les type des liaison chimiques obtenus pour le film de SiC.

## Chapitre IV : Résultats et discussions

Type de liaison	Nombre d'onde	References.
C=N/N=C=N	2177.00	[6] [7] [5]
C=N	1702.26	[13]
C=C/C=N	1644.32	[8] [5] [12]
C-C	1531.67	[16]
C-C/C-N	1437.93	[9] [10] [11]
C-C	1301.95	[16]
C-N/Si-N	1184.07	
Si-N	1114.06	
Si-O/C-N	1055.32	[1] [2]
Si-N/Si-C	964.80	[3] [4] [5]
C-N/Si-C/Si-N	887.96	
Si-C	671.91/743.52/811.11	[15]
Si-Si	610.75/547.59	
Si-N/Si-O/Si-Si	448.62	

Tableau 4.3: les types des liaisons chimiques obtenus pour le film de SiCN (50% Ar + 50% N<sub>2</sub>)

## Chapitre IV : Résultats et discussions

---

Type de liaison	Nombre d'onde	References.
C=N	1702.26	[13]
C=C/C=N	1643.92	[8] [5] [12] [14]
C-C	1530.47	[16]
C-C/C-N	1437.93	[9] [10] [11]
C-C	1300.34	[16]
C-N/Si-N	1184.47	
Si-N	1113.26	
Si-O/C-N	1054.52	
Si-N/Si-C	965.60	[3] [4] [5]
C-N/Si-C/Si-N	886.75	
Si-C	673.11/743.92/809.90	[15]
Si-Si	610.75/544.77	
Si-N/Si-O/Si-Si	448.22	

Tableau 4.4: les types des liaisons chimiques obtenus pour le film SiCN( 90% Ar +10% N<sub>2</sub>).

## Chapitre IV : Résultats et discussions

Type de liaison	Nombre d'onde	References.
C=N/N=C=N	2177.40	[6] [7] [5]
C=N	1702.26	[13]
C=C/C=N	1644.32	[8] [5] [12] [14]
C-C	1531.27	
C-C/C-N	1437.13	[9] [10] [11]
C-C	1301.95	[16]
C-N/Si-N	1184.07	
Si-N	1114.06	
Si-O/C-N	1054.12	[1] [2]
Si-N/Si-C	964.40	[3] [4] [5]
C-N/Si-C/Si-N	886.75	
Si-C	811.51/744.73/672.31	[15]
Si-Si	611.56/546.38	
Si-N/Si-O/Si-Si	448.22	

Tableau 4.5 : les type des liaisons chimiques obtenus pour le film de SiCN 70%  
Ar +30% N<sub>2</sub>.

## Chapitre IV : Résultats et discussions

---

Type de liaison	Nombre d'onde	References.
C=N/N=C=N	2176.20	[6] [7] [5]
C=N	1701.45	[13]
C=C/C=N	1643.52	[8] [5] [12] [14]
C-C	1532.08	[16]
C-C/C-N	1436.72	[9] [10] [11]
C-C	1301.54	[16]
C-N/Si-N	1184.87	
Si-N	1113.66	
Si-O/C-N	1055.72	[1] [2]
Si-N/Si-C	964.40	[3] [4] [5]
C-N/Si-C/Si-N	887.96	
Si-C	671.91/743.92/811.51	[15]
Si-Si	547.59/610.35	
Si-N/Si-O/Si-Si	448.62	

Tableau 4.6: les types des liaisons chimiques obtenus pour le film de SiCN 50% Ar +45% N<sub>2</sub>+5% O<sub>2</sub>).

## Chapitre IV : Résultats et discussions

---

Sur la courbe caractérisant un échantillon SiC, on observe une prédominance des liaisons de type Si-C Si-Si.

On note une légère contamination par des atomes d'azote présente dans le bâti de Préparation .

Cette présence est mise en évidence pour des pics aux nombre d'ondes 1300-1400  $\text{cm}^{-1}$ .

Lorsqu' on soumit nos échantillons à une légère exposition à l'azote (films 10%N<sub>2</sub>).

En plus des liaisons présentes dans le SiC, on a celles relatives à la présence de l'azote: Si-C , C-N

### **Pour (70%Ar+30%N<sub>2</sub>)**

L'augmentation du pourcentage de N<sub>2</sub> avec le réduction de Ar conduit à l'émergence d'une nouvelle liaison (C=N/N=C=N) au nombre d'onde (2177.40  $\text{Cm}^{-1}$ ) [5,6,7] .

En ajoutant de l'oxygène dans le mélange gazeux, on observe les changements Suivants.

### **pour (50%Ar+45 %N<sub>2</sub> + 5%O<sub>2</sub>):**

On observe que les liaisons (C=C/C=N;(C-C)) apparaissent dans ces courbes restant réduction de N<sub>2</sub> et l'augmentation de O<sub>2</sub> le pourcentage de Ar restant fixé à 50%

La présence de liaison Si-O dans les films SiC, SiCN avant l'ajout de O<sub>2</sub> c.-à-d. (70%Ar+30%N<sub>2</sub>) , (90%Ar ;10% N<sub>2</sub>) et (50% Ar + 50%) N<sub>2</sub> montre la difficulté d'obtention de films de SiCN sans contamination, car nos échantillons ne sont pas préparés dans l'ultra-vide seule garantie d'échantillons propres.

## Chapitre IV : Résultats et discussions

---

Quand L'azote est le gaz présent en grande quantité dans notre mélange gazeux.

Il est Donc important d'étudier son effet sur les films.

Sachant que la distance interatomique de C-N varié de 1.42 à 1.60 Å et Si-N varié de 1.65 à 1.72 Å [19] addition de l'azote dans les films de SiCN conduit à l'apparition de liaisons Si-N, N=C=N et C=N modifiant ainsi la structure des films qui se représente sur leurs propriétés physiques [19], provient probablement du silicium de substrat qui n'a subi aucune recombinaison avec les autre éléments du film.

### II- Caractérisation UV- visible

L'aspect le plus important d'une caractérisation de couche mince est l'étude de ces propriétés optiques (la transmittance, le gap optique), les échantillon de SiCN ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre de transmission.

#### 1- Spectre de transmission

Les propriétés optiques des films SiCN ont été caractérisées à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu de type UV-2101PC équipé d'une sphère d'intégration qui permet de recueillir la totalité de l'intensité transmise, leurs propriétés optiques en l'occurrence la transmittance dans le visible est une propriété importante. Cette dernière est également exploitée pour le calcul du gap optique comme il a été détaillé dans le chapitre précédent.

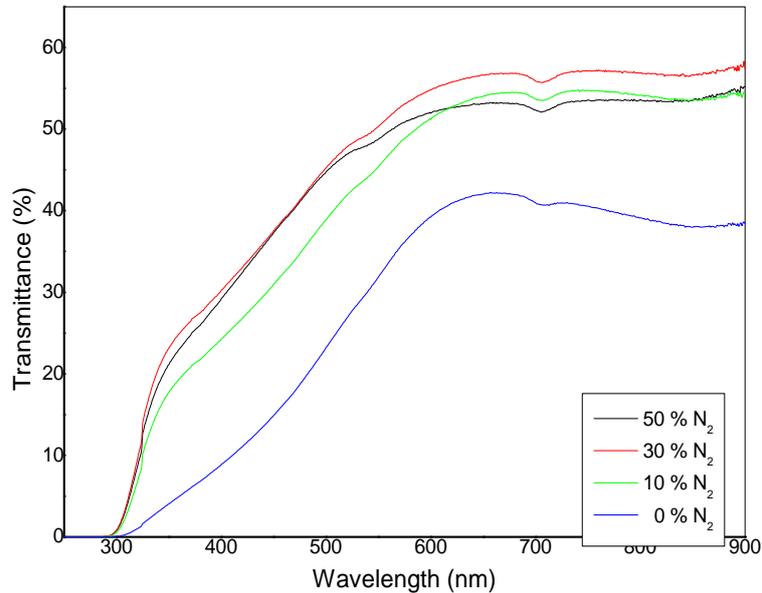


Figure 4.2 Variation de la transmittance des films SiC dopés avec N<sub>2</sub> en fonction de la longueur d'onde .

La caractérisation optique est basée sur la spectroscopie de transmission dans l'UV visible . En effet, l'exploitation de ces spectres nous permet de calculer le gap optique . Sur la figure 4.2 sont regroupés les spectres de transmission dans la gamme 300-800 nm des films élaborés et dopés avec différents pourcentage de N<sub>2</sub>.

L'épaisseur des couches utilisées pour les études optiques a varié de 100 à 200 nm.

L'allure générale des spectres est identique, ils sont composés de deux régions :

Une région de forte transparence située entre 700-800 nm [18] la valeur de transmittance est de l'ordre de 60%.

Une région de forte absorption. Cette région correspond à l'absorption fondamentale ( $\lambda < 300$  nm) dans les films de SiC dopés et non dopés.

### 2- Détermination de la largeur de la bande interdite

Nous avons déduit le gap optique dans les films de SiC et SiCN suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent pour différent pourcentage de N<sub>2</sub>. On peut voir que la largeur du gap a changé dans un intervalle large des énergies de photon 3.4-3.7 eV.

Quand la concentration de carbone augmente, le gap diminue. Une partie de cette diminution peut être expliquée par la formation de carbure de silicium, qui possède une bande de 2,86 eV.

Le nitrure de carbone, dont la largeur de bande est d'environ 2 eV. Pour le SiCN la largeur de bande est d'environ 3.75 eV.

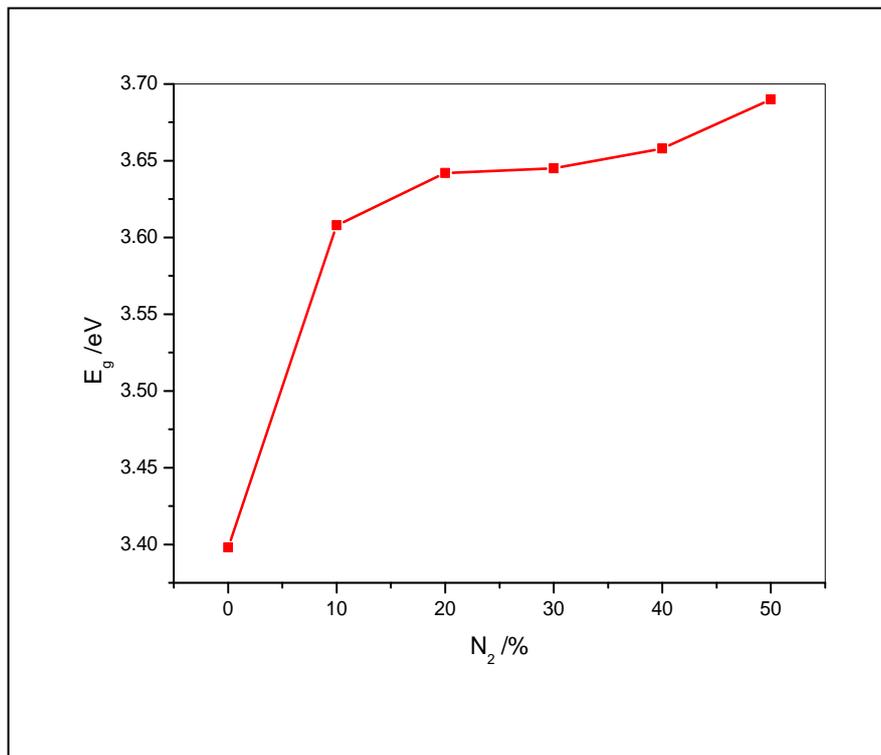
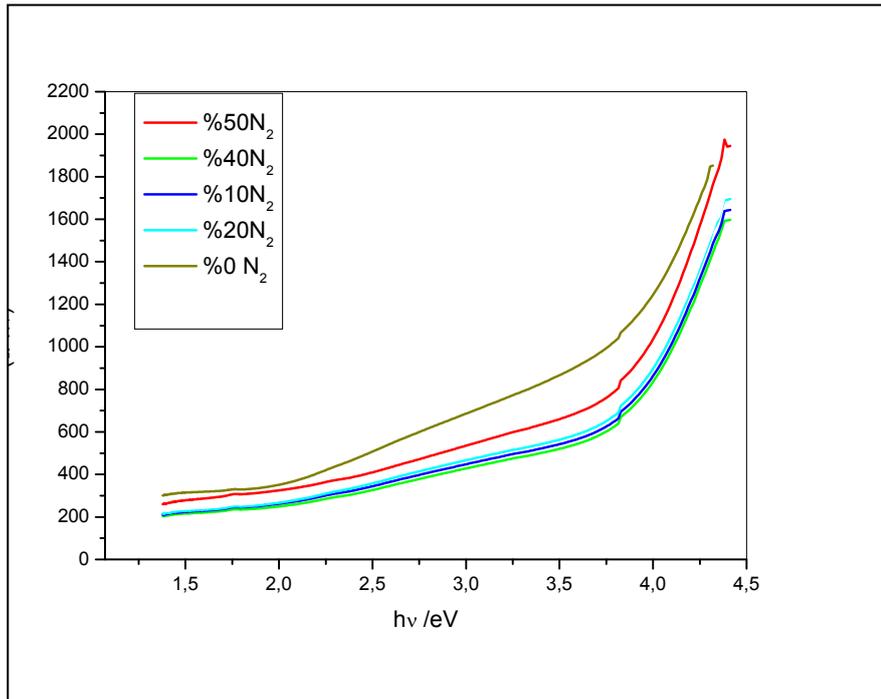


Figure 4.3 la variation de la bande interdite en fonction du pourcentage d'azote



**Figure 4.4 :** *variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie de photons*

L'augmentation de la limite de la bande avec l'augmentation du taux de  $N_2/Ar$  peut s'expliquer par : les films de SiCN sont préparés dans une ambiance d'argon et d'azote, ces films SiCN vont former un complexe de  $SiC_xN_y$  la largeur de bande augmente avec l'augmentation de la quantité de l'azote introduite dans l'enceinte introduit. Ce comportement est en permanence observé lorsque le taux d'azote augmente [18].

## Chapitre IV : Résultats et discussions

---

### References:

- [1] Li, D., Cutiongco, E., Chung, Y. W., Wong, M. S. and Sproul, W.D., *Surf. Coat. Technol.*, 1994, **68**, 611.
- [2] Bousetta, A., Lu, M., Bensaoula, A. and Schultz, A., *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**, 696.
- [3] Adams, A. C., *Solid State Technol.*, 1983, **23**, 135.
- [4] Wada, N., Solin, S. A., Wong, J. and Prochazka, S., *J. Non-Cryst. Solids*, 1981, **43**, 7.
- [5] Weidlein, J., Mueller, U. and Dehnicke, K., *Schwingungsfrequenzen*. Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1986.
- [6] Wu, J. J., Wu, C.-T., Liao, Y.-C., Lu, T.-R., Chen, L. C., Chen, K.H. *et al.*, *Thin Solid Films*, 1999, **355/356**, 417.
- [7] Gabriel, A. O., Riedel, R., Storck, S. and Maier, W. F., *Appl. Organomet. Chem.*, 1997, **11**, 833 .
- [8] Chen, M. Y., Lin, X., Dravid, V. P., Chung, Y. W., Wong, M. S. and Sproul, W. D., *Surf. Coat. Technol.*, 1992, **54**, 360
- [9] Sundaram, K. B. and Alizadeh, J., *Thin Solid Films*, 2000, **370**, 151.
- [10] Chen, L. C., Chen, K. H., Wei, S. L., Kichambare, P. D., Wu, J. J., Lu, T. R. *et al.*, *Thin Solid Films*, 1999, **355/356**, 112.
- [11] Badzian, A., Badzian, T., Roy, R. and Drawl, W. D., *Thin Solid Films*, 1999, **354**, 148.
- [12] Peng, X., Song, L., Meng, J., Zhang, Y. and Hu, X., *Appl. Surf. Sci.*, 2001, **173**, 313.
- [13] I. V. A. **Charkin**, M. Nastasi, *Surf. Coat. Technol.* 186 (2004) 108.

## Chapitre IV : Résultats et discussions

---

- [14] A. **Majumdar**, J. Schäfer, P. Mishra, D. Ghose, J. Meichsner, R. Hippler, Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 6437.
- [15] P. **Jedrzejowski**, J. Cizek, A. Amassian, J. E. K. Sapieha, J. Vlcek, L. Martinu, Thin Solid Films 447 (2004) 201.
- [16] J. Robertson, Mater. Sci. Eng., R Rep. 37 (2002) 129.
- [17] C. F. **Ramos**, J. C. S. Lopez, M. Belin, C. Donnet, L. Ponsonnet, A. Fernandez, Diam.Relat. Mater. 11 (2002) 169.
- [18] K.B. Sundaram, J. Alizadeh, Thin Solid Films 370 (2000) 151-154
- [19] C.W. Chen<sup>a,\*</sup>, M.-H. Lee, L.C. Chen, K.H. Chen Diamond and Related Materials 13 (2004) 1158–1165.

# Conclusion

---

Nous avons présenté dans ce mémoire les principaux résultats obtenus par la caractérisation des films SiCN. Un état de l'art réalisé sur les matériaux de type SiC, SiN et SiCN et sur leurs techniques de synthèse nous a permis de montrer l'intérêt pour ces types de films et leurs applications potentielles : Le diamant et les matériaux binaires de type SiC, SiN et CN ont tous individuellement des propriétés intéressantes. En effet, le SiC est connu pour sa dureté et ses propriétés électroniques, le SiN pour ses propriétés de transparence optique et le CN pour sa dureté. Tous ces matériaux réunis en un composé solide pourraient former un film SiCN avec des propriétés excellentes, Le SiCN a de larges applications dans les dispositifs électroniques, grâce à ses excellentes propriétés physiques et chimiques qui sont :

- large bande interdite.
- Bonne conductivité et stabilité thermique.
- Mobilité des porteurs importants.
- Bonne résistance mécanique.
- Bonne résistance aux rayonnements.

L'objectif principal de ce travail était d'étudier les propriétés optiques des films minces SiCN qui sont réalisés par pulvérisation cathodique magnétron dans le mélange gazeux  $N_2$

La production de SiCN peut se faire de plusieurs façons. Des techniques aussi variées que l'évaporation, la pulvérisation et procédé sol-gel sont utilisées pour produire des couches minces de SiCN. la technique de pulvérisation cathodique par magnétron qui est utilisée comme technique de dépôt

# Conclusion

---

En pulvérisation cathodique, nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère du plasma est chimiquement neutre, C'est-à-dire qu'après avoir produit le vide de  $10^{-6}$  Torr, on injecte le gaz d'argon pur pour créer le plasma. Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon, par exemple de l'oxygène  $O_2$  ou de l'azote  $N_2$ . Dans chacun de ces cas, la cible peut être constituée d'un élément simple ou bien de composé

Pour ce faire nous avons utilisé deux techniques IR et UV-visible :

1. En première étape, nous avons la spectroscopie de transformé de Fourier Infrarouge (FTIR) qui nous a permis de :

- connaître le type de liaisons existantes dans les films de SiCN.
- Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon.
- leur structure moléculaire.

L'augmentation de taux de  $N_2$  dans le mélange gazeux conduit à l'apparence de liaisons chimique de type C-Si, C-N et Si-N dans les films qui ont renforcé l'idée d'un mélange de phase de type SiCN.

2. En deuxième étape La spectroscopie ultraviolet-visible est une méthode utilisée en routine pour l'étude quantitative, à l'aide de UV-visible on obtient :
  - Un spectre d'absorption se traduit par le tracé de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde ;

# Conclusion

---

- La gamme de transparence de ces films SiCN qui est de 700-800 nm ;
- On observe aussi l'augmentation de  $E_g$  dans l'intervalle [3.4, 3.7] eV suivant la croissance de taux d'azote.

Les films minces de nitrure de carbone et de carbonitride de silicium présentent de nombreux intérêts pour des applications en mécanique, en médecine, en optoélectronique et bien d'autres domaines non encore exploités.

## résumé

---

Les couches minces sont préparées avec la technique de pulvérisation cathodique magnétron et pour caractériser ces couches SiCN on a utilisée la spectroscopie Infra Rouge (IR) et la spectroscopie Ultra Violet (UV).

Les spectroscopies IR et UV- visible donnent :

Les types des liaisons dans ces couches, le changement du gap optique suivant le taux de l'azote.

**Mots clés** : IR, UV- visible , Gap optique.

تم تحضير الأفلام الرقيقة SiCN بتقنية الرش المهبطي المغناطيسي (pulvérisation cathodique magnétron) و من أجل دراسة الخواص البصرية للفيلم SiCN تم الاعتماد على تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء و مطيافية فوق البنفسجية.

الأشعة تحت الحمراء التي تسمح بإعطاء طبيعة الأفلام الرقيقة مع إعطاء البنية الجزيئية له, الأشعة فوق البنفسجية في هذه الدراسة بينت المجال الذي تكون فيه هذه الأفلام شفافة و التغير بزيادة في الفجوة الطاقوية ( $E_g$  2,86 – 3,75 eV) بالموازاة مع زيادة نسبة غاز الأزوت في هذا الفيلم SiCN.