

## **TP : Etude expérimentale sur l'élaboration des couches minces par la technique d'évaporation thermique.**

Ce TP est composé de trois parties : Les techniques du vide, les méthodes d'élaboration des couches et un travail expérimental sur l'évaporation des matériaux par la technique d'évaporation thermique.

### **Partie A : Technologie du vide :**

#### **I- Définition:**

Le vide correspond à une diminution de la quantité de gaz dans un volume donné, il s'agit de réduire l'effet des impuretés et les interactions de l'échantillon avec son environnement. Cette notion est impossible à mesurer directement. En réalité, on la déduit indirectement par la mesure de la pression.

Pour obtenir ce vide, un certain nombre de techniques sont employées, comme l'utilisation des pompes, dites pompes à vide, qui servent à extraire les gaz qui s'y trouvent et l'utilisation d'un appareillage pour la mesure de la pression résiduelle.

#### **Les unités de mesure du vide :**

Pour mesurer la diminution de la quantité de gaz dans une enceinte, on doit faire appel à la mesure de la pression qui est reliée aux forces exercées par les molécules sur les parois de l'enceinte. Ainsi, la pression est une force par unité de surface, s'exprime en pascal (Pa) et qui correspond à 1 Newton.m<sup>-2</sup>. Dans la physique de basses pressions, le vide est mesuré en Torr. Le tableau ci-dessous donne la conversion entre les différentes unités de mesure de la pression.

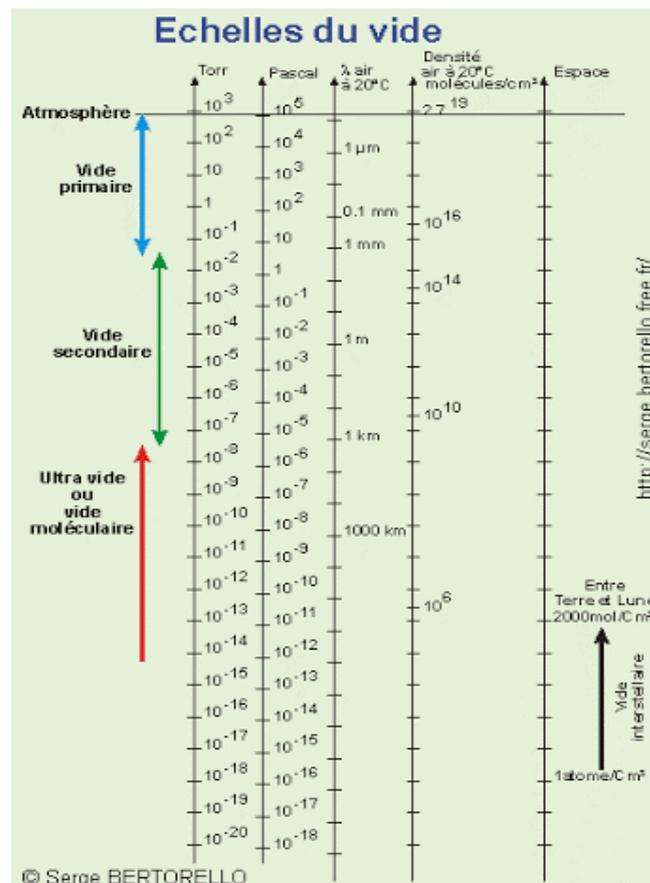
Unité de départ	Nouvelle unité							
	Pa	mbar	kPa	bar	mm Hg torr	psi	kg/cm <sup>2</sup>	atm
1 Pa	1	0,01	0,001	0,00001	7,50 x 0,001	1,45 x 0,0001	1,02 x 0,00001	0,987 x 0,00001
1 mbar	100	1	0,1	0,001	0,75	1,45 x 0,01	1,02 x 0,001	0,987 x 0,001
1 kPa	1 000	10	1	0,01	7,5	0,145	1,02 x 0,01	0,987 x 0,01
1 bar	10 000	1 000	100	1	750	14,5	1,02	0,987
1 mm Hg	1,33 x 100	1,333	0,1333	1,333 x 0,001	1	1,934 x 0,01	1,36 x 0,001	1,316 x 0,001
1 psi	6,890 x 1 000	68,9	6,89	6,890 x 0,01	51,7	1	7,03 x 0,01	6,80 x 0,01
1 kg/cm <sup>2</sup>	0,981 x 10 000	981	98,1	0,981	736	14,22	1	0,968
1 atm	1,013 x 100000	1013	101,3	1,013	760	14,7	1,033	1

## II. Principe d'obtention du vide:

Le vide est obtenu par l'évacuation des gaz et les molécules fixées sur les parois. Il y aura, à ce titre un transfert de ces particules de l'enceinte vers la pompe. Ainsi les différents types du vide sont :

- 1- Vide primaire : de 1 à  $10^{-3}$  Torr (1 Torr = 1 mmHg)
- 2- vide secondaire :  $10^{-4}$  à  $10^{-7}$  à  $10^{-8}$  Torr
- 3- Ultra vide :  $< 10^{-8}$  Torr

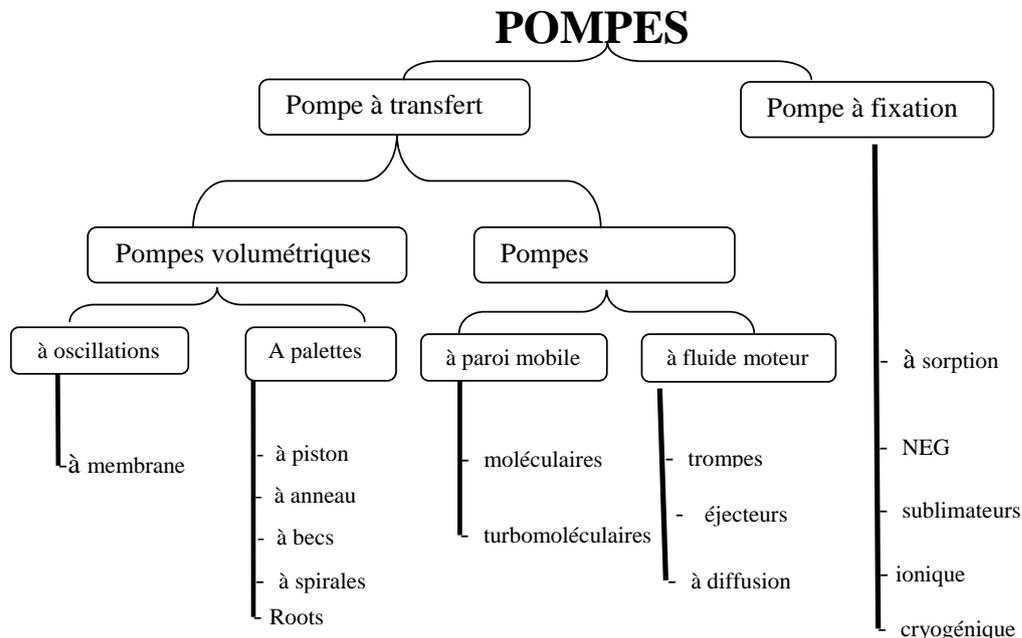
A Chaque type du vide correspond un type de pompes d'extraction d'impuretés.



### Les pompes à vide :

Une pompe à vide est caractérisée par sa pression d'amorçage, son vide limite et son débit volumique. Une pompe est dite primaire, lorsqu'elle fonctionne dès la pression atmosphérique. Elle est dite secondaire lorsqu'elle a besoin d'un vide primaire pour s'amorcer. Ces pompes agissent soit par la fixation des molécules ou par leurs transferts. En effet, lorsque le gaz est aspiré, comprimé puis refoulé, la pompe est de fixation et quand les gaz sont comprimés et réduits de volume la pompe est dite de transfert. Certaines pompes

utilisent des phénomènes physiques de sorption ou de condensation ou l'utilisation d'une surface absorbante refroidie à l'hélium liquide comme les pompes ionique, les pompes à sorption et les pompes cryogéniques.



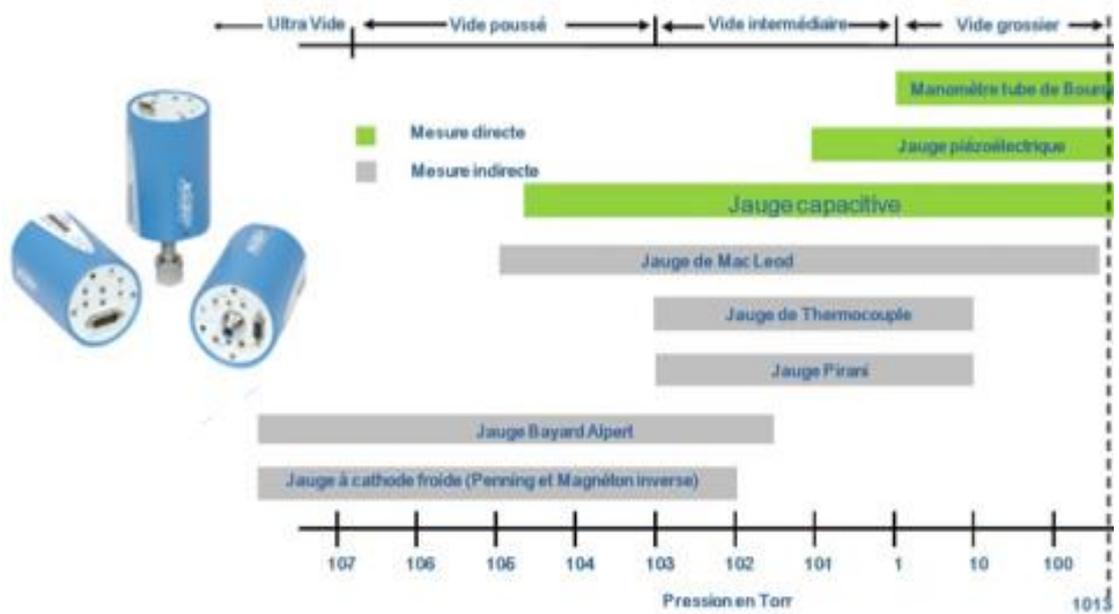
Ci-dessous sont présentées les différentes gammes d'utilisation de ces pompes.

- Pompes à palettes et les pompes Roots, ainsi que et les pompes à sorption et ioniques, pour l'obtention d'un vide primaire.
- Pompes à diffusion d'huile et les pompes turbo moléculaires, ainsi que les pompes cryogéniques destinées pour atteindre un vide secondaire et l'ultra vide.

### Mesure du vide

Il existe généralement deux types de manomètres (jauges) pour mesurer le vide ; les manomètres mécaniques destinés à la mesure du vide primaire et les jauges électriques, destinées aux mesures du vide secondaire et de l'ultravide. On distingue ainsi :

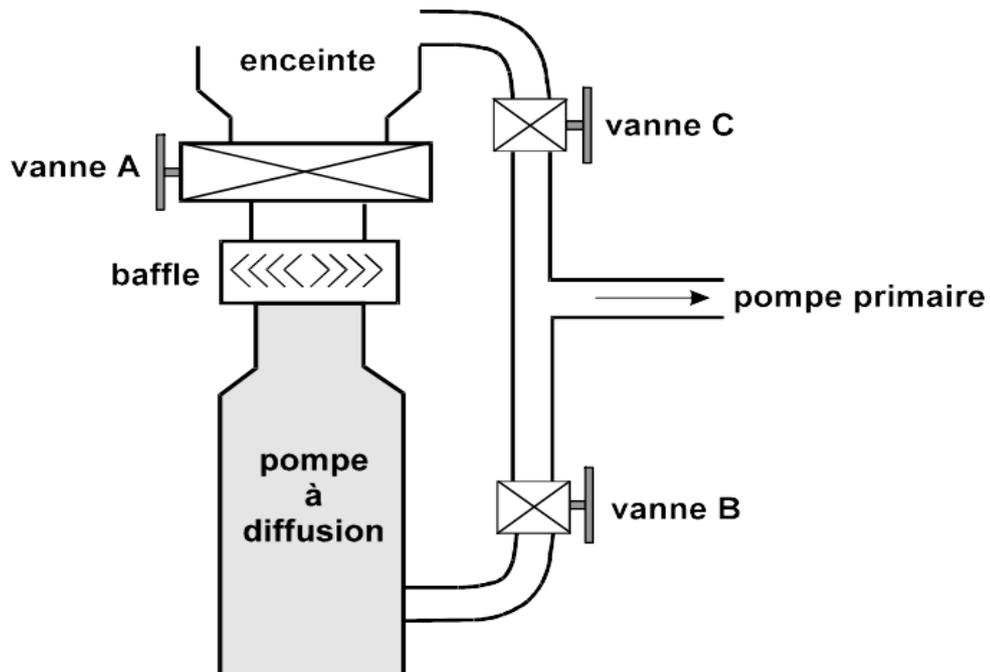
- **Jauge à thermocouples** : utilisée dans la gamme de 5 à  $10^{-3}$  mbar.
- **Jauge Pirani** : utilisée dans la gamme de 100 à  $10^{-3}$  mbar
- **Jauge Penning** : utilisé dans la gamme de 0,01 à  $10^{-8}$  mbar
- **Jauges de type ionique (ou « Bayard-Alpert »)** est destinée à la mesure des très faibles pressions (ultravide).



### Exemple pratique

La figure montre le branchement et le fonctionnement d'une pompe à diffusion d'huile dans un dispositif d'élaboration.

- Vanne A : vanne d'isolation enceinte pompe secondaire.
- Vanne B : vanne d'isolation pompe secondaire - pompe primaire.
- Vanne C : vanne d'isolation enceinte - pompe primaire.
- Baffle : dispositif anti-rétrodiffusion.



La mise en œuvre de la pompe à diffusion d'huile se fait en plusieurs étapes :

**1** - vannes A et C fermées, on ouvre B et on fait le vide primaire dans la pompe à diffusion d'huile avant son fonctionnement.

**2** - on ferme la vanne B et on ouvre la vanne C pour faire un vide primaire dans l'enceinte,

**3** – une fois le vide primaire est atteint, on ferme C, on ouvre B puis enfin A.

## Partie B : ELABORATIONS DE COUCHES MINCES

### B.1- Introduction :

Le dépôt de couches minces est une technologie clé pour de multiples applications industrielles. Pendant des années, l'utilisation industrielle de cette technique était principalement pour l'optique et la décoration.

### B.2- Définition d'une couche mince

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un support appelé « substrat » dont l'épaisseur est inférieure à  $(1 \text{ à } 2) \mu\text{m}$  (ce sont des couches de 10 à 100 nanomètres). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation des propriétés physiques.

Dans le cas d'un matériau à l'état massif on néglige le rôle des limites dans les propriétés ; tandis que dans le cas d'une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants.

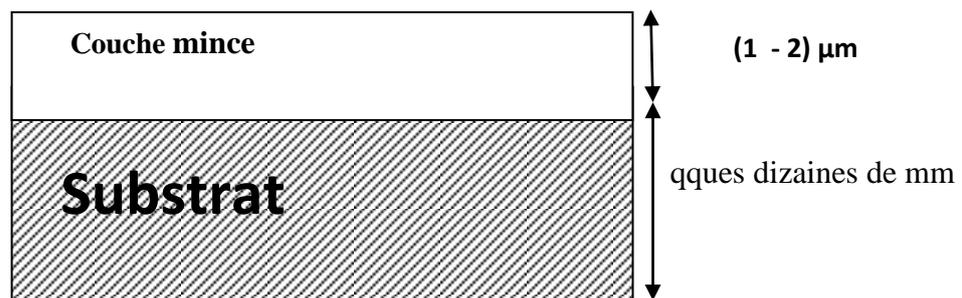


Figure B.1-Définition d'une couche mince

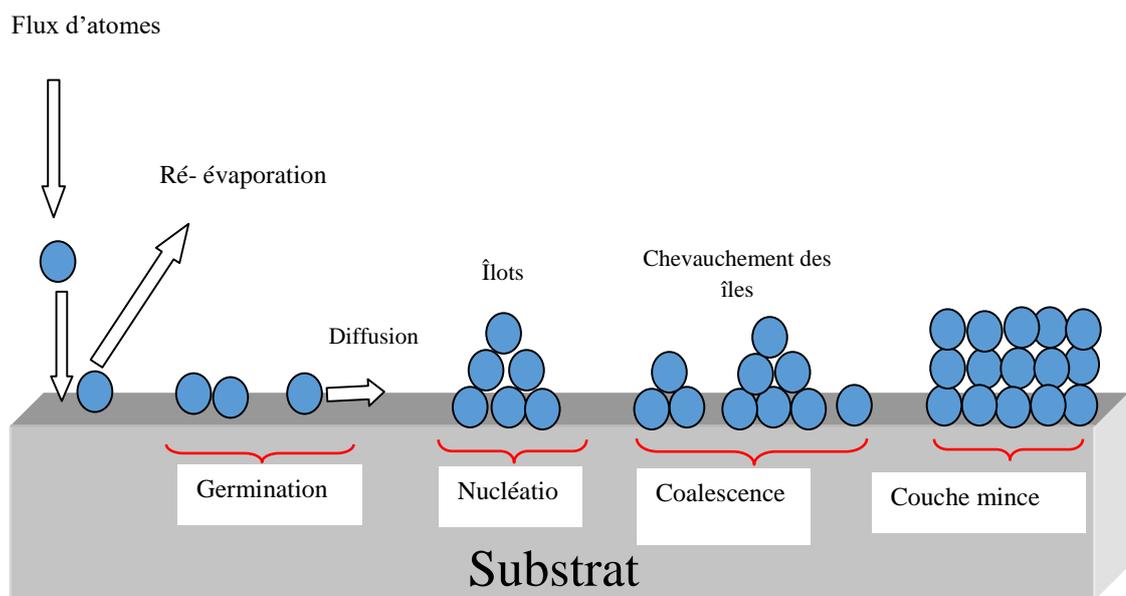
### B.2- Mécanismes de formation d'une couche mince

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance. Les espèces, au moment de leur impact sur le substrat sont adsorbées physiquement sur sa surface. Initialement, les espèces adsorbées ne sont pas en équilibre thermodynamique avec le substrat, et se déplacent donc sur sa surface. Pendant ces déplacements, lorsqu'elles arrivent dans des sites favorables, elles créent des amas (clusters).

Ces amas, que l'on appelle îlots ou noyaux, sont thermodynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Lorsqu'ils atteignent une certaine taille, les îlots deviennent thermodynamiquement stables. On dit que le seuil de nucléation a été franchi. Cette étape, de formation d'îlots stables, chimisorbés, et d'une dimension suffisante, s'appelle la nucléation.

Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce qu'ils atteignent une densité de nucléation dite la saturation. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces adsorbées ou perpendiculaire par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.

L'étape suivante dans le processus de formation de la couche mince s'appelle la coalescence. Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. Les îlots deviennent des îles qui continuent à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre elles. Dans cette étape, la structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent (**figure B.2**).



**Figure B.2 : Croissance d'une couche mince**

#### **B.4- Procédures de dépôts de couches minces**

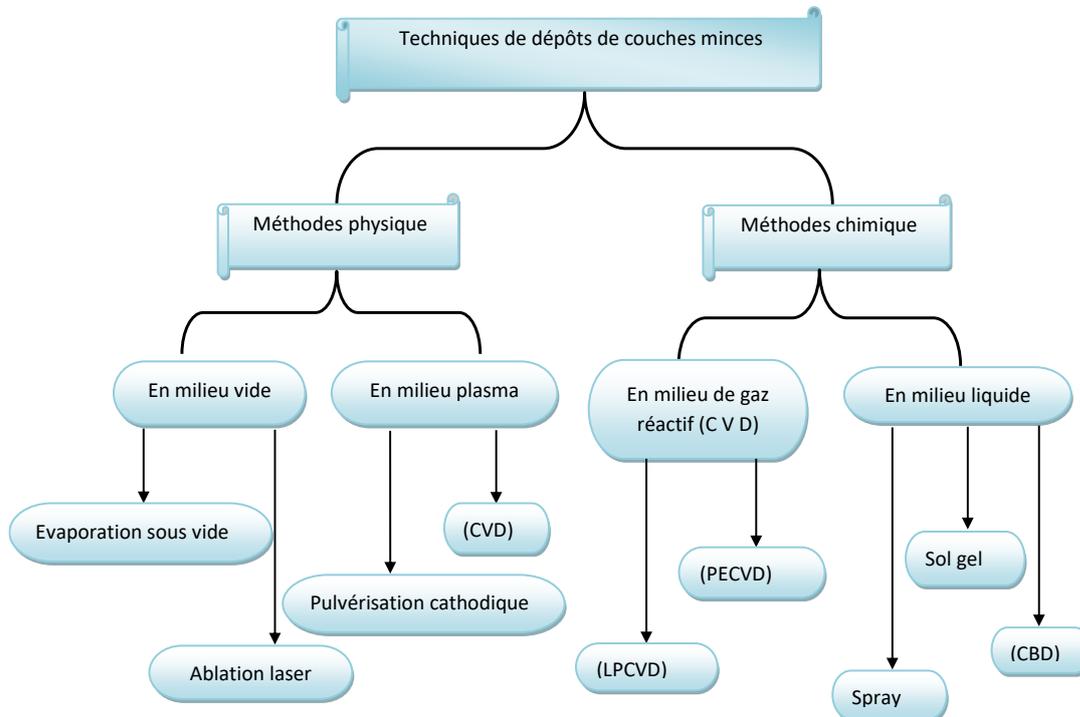
Les procédés d'élaborations sont, d'une manière générale, classés en deux grandes catégories de dépôt de films minces : les méthodes physiques et les méthodes chimiques.

Le dépôt se fait en trois étapes :

- ✚ La première étape consiste à produire des espèces ioniques, moléculaires ou atomiques,
- ✚ La seconde étape est de transporter ces espèces vers le substrat,

- La 3<sup>ème</sup> étape consiste à condenser ces espèces sur ce même substrat afin de former un dépôt solide.

La classification des méthodes de dépôt des couches minces est illustrée par la figure B.3.



**Figure B.3 :** Les techniques de dépôt des couches minces

Dans ce qui suit, nous donnerons une brève définition des techniques d’élaboration les plus utilisées pour le dépôt des couches minces.

#### **B-4-Méthodes d’élaboration des couches minces**

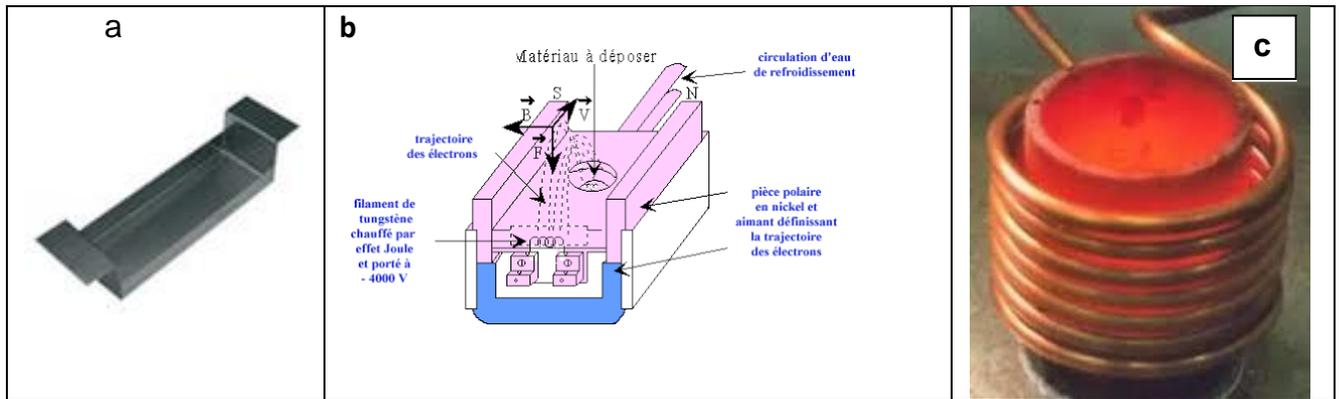
##### **B-4-1-L’évaporation sous vide**

Dans le processus d’évaporation, la vapeur du matériau à déposer est produite par le chauffage de ce matériau à une température telle que sa pression de vapeur soit supérieure à la pression résiduelle dans l’enceinte à vide où se déroule le procédé. Les évaporations sont toujours réalisées à des vides secondaires de l’ordre de  $10^{-6}$  Torr.

Le procédé de chauffage des matériaux à évaporer sont multiples :

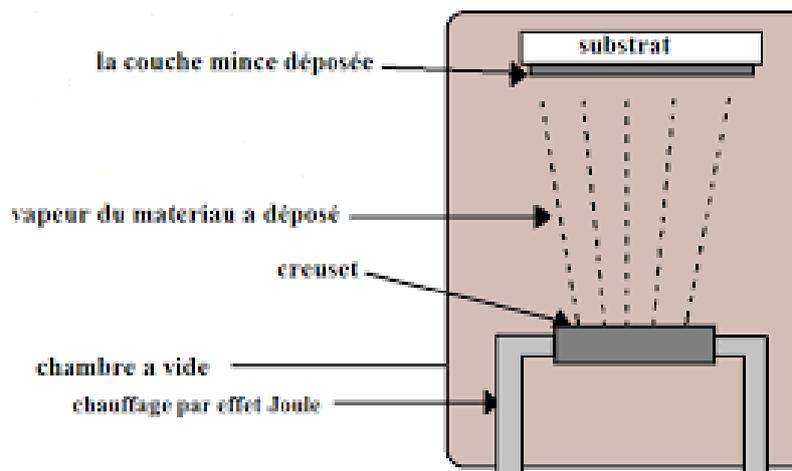
- Chauffage par résistance (effet Joule) (Figure B.4-a)
- Chauffage par bombardement électronique (Figure B.4-b)

✚ Chauffage par induction magnétique (couplage d'une génératrice haute fréquence) (Figure B.4-c).



**Figure B.4-** Procédés de chauffage des matériaux :  
a- chauffage par résistance (effet Joule)  
b- chauffage par bombardement électronique  
c-) chauffage par induction magnétique.

Le matériau à déposer est placé dans la nacelle (W, Mo, Ta) (creuset sur la fig. B.5) et portée à haute température (par effet Joule) de sorte qu'un flux d'atomes évaporés ou sublimés est émis. Une partie de ce flux est dirigé sur le substrat où va croître le film par condensation. Le chauffage se fait grâce au passage du courant continu à travers la nacelle.



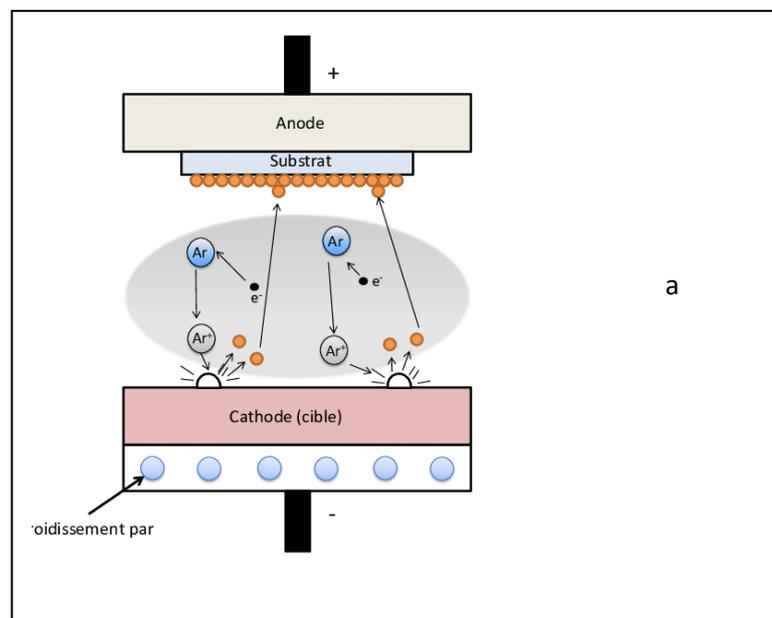
**Figure B.5-** Principe de l'évaporation thermique sous vide

Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes.

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car elle permet d'élaborer des matériaux très purs. Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique.

#### **B-4-2- La pulvérisation cathodique (Sputtering) :**

Mise en évidence par Grove en 1852, cette méthode consiste à bombarder la surface de la cible qui représente le matériau à déposer (cathode) par des ions non réactifs (généralement des ions d'argon  $\text{Ar}^+$ ). L'effet de pulvérisation est dû essentiellement au transfert de l'énergie des ions incidents aux atomes de la surface du matériau bombardé. L'arrachage d'atomes superficiels se produira lorsque l'énergie effectivement transférée dépassera l'énergie de liaison des atomes. Les atomes arrachés se condensent sur un substrat (anode) porté à haute température pour former la couche. Ces ions sont produits dans un plasma par application d'une décharge électrique (en continu ou en radiofréquence (r.f)) sous basse pression (0.02-0.2 torr). Cette technique permet de déposer quasiment tous les matériaux, d'obtenir des couches minces de composition identique à celle de la cible et offre la possibilité de préparer des dépôts à grandes surfaces.



**Figure B.6** - Principe de la pulvérisation cathodique

### B-4-3-Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Cette technique s'applique au corps gazeux et nécessite l'utilisation d'un substrat porté à température élevée. En effet, la méthode consiste à introduire les éléments constituant le dépôt sous forme de gaz dans une chambre sous vide (basse pression). Les vapeurs de gaz réagissent chimiquement avec la surface du substrat pour former le dépôt. Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont : la nature et la température du substrat, la composition chimique des produits de départ, la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction.

Parmi les méthodes de synthèse on distingue :

- ✚ le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD),
- ✚ le CVD à pression atmosphérique (AP-CVD)
- ✚ le CVD à basse pression (LP-CVD).

Les dépôts peuvent être soit conducteurs ou semi-conducteurs soit isolants.

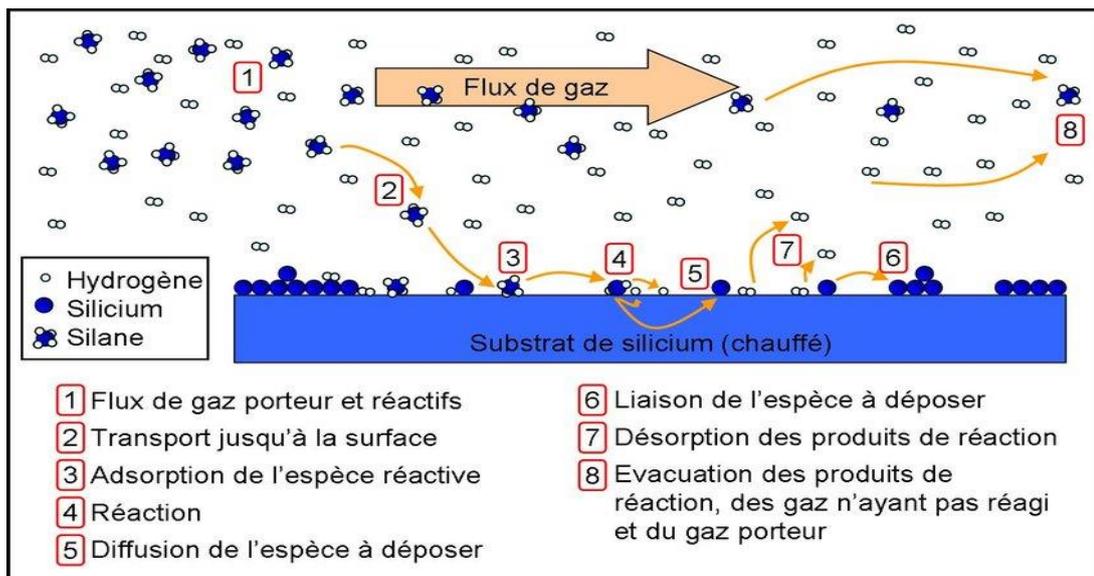


Figure B.7- : Mécanisme de croissance d'une couche mince par voie chimique (CVD)

### 5- Applications des couches minces

Les premières modifications de surface avaient un but esthétique (peinture, plaquage d'or, émaillage ..... ) tandis que des applications plus techniques concernent la métallurgie (cémentation ; nitruration ..... ). Au cours de ces dernières décennies les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants : la décoration, la défense, l'énergie photovoltaïque, l'essai mécanique, l'horlogerie, le médical, la microélectronique, l'optique et

la rénovation des bâtis. Pourquoi cette révolution? Cette « r »-évolution va s'amplifier dans les années à venir et tend à devenir une technologie incontournable dans tous les secteurs.

### B.5.a- Décoration

Le dépôt de couches minces sur un support (métallique, plastique ou bien en verre) est une technologie propre jolie et attractive pour le grand public. Elles permettent de produire des : miroirs décoratifs, objets cosmétiques, réflecteurs pour éclairages, accessoires de robinetterie...



### B.5.b- La défense

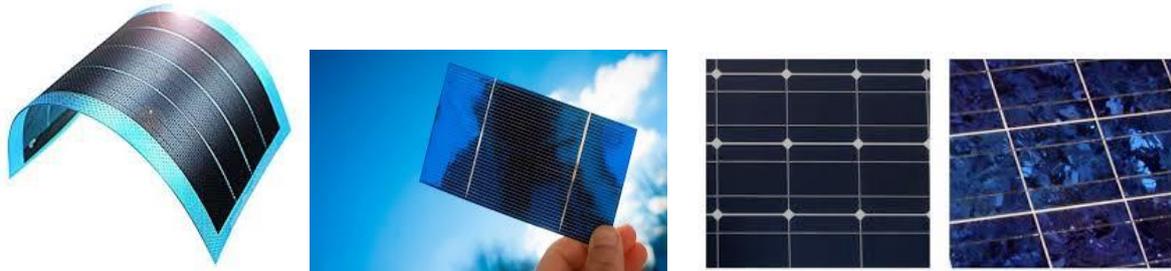
Les applications liées à la défense ont permis le développement des technologies couches minces. Aujourd'hui encore les applications militaires demeurent un secteur prépondérant à l'utilisation de cette technologie. A titre d'exemple, les capteurs quels qu'ils soient doivent leur développement et leur diversification au secteur militaire.



### B.5.c- L'énergie photovoltaïque

L'écologie propulse l'énergie au cœur des préoccupations communes. Actuellement 95% du marché des cellules photovoltaïques est basé sur la filière silicium qui est également le matériau de base du semi-conducteur. Du fait de la croissance du domaine, l'augmentation de la demande en silicium ainsi que le besoin de réduction des coûts de production, ouvrent

d'autres voies : couches minces de silicium, silicium de "qualité photovoltaïque", CdTe, AsGa, CIGS ...etc. Aujourd'hui les cellules photovoltaïques basées sur la technologie de dépôt de couches minces CIGS (Cu, In, Ga, Se) promettent des rendements de l'ordre de 20% soit bien supérieurs à la filière silicium conventionnelle.



#### **B.5.d- Domaine du Médical**

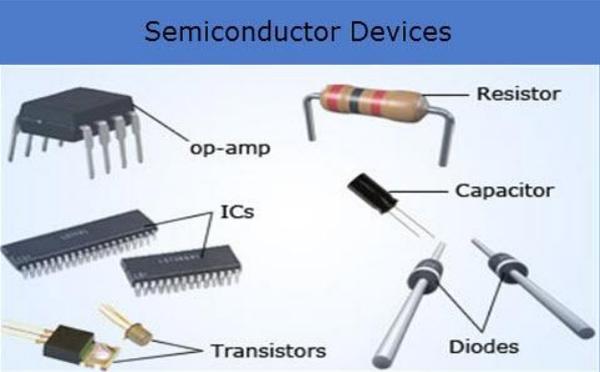
Les couches minces dans le milieu médical sont un élément clé dans la fabrication de certains implants. La tolérance du corps humain aux éléments extérieurs est limitée et demande une grande attention et un grand savoir-faire. Par exemple, le succès d'une greffe repose entre-autres sur la préparation d'implant permettant de le rendre biocompatible afin de réduire le risque de rejet. C'est pourquoi les couches minces biocompatibles rencontrent un succès grandissant.



#### **B.5.e- Microélectronique**

Les exigences technologiques demandent une miniaturisation des équipements modernes. Cette filière a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices et isolantes et on peut les trouver sous types de couches passives (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED ; supraconducteur ... etc. Par ailleurs, l'explosion des moyens de communication présente une aubaine pour les technologies couches minces. Les téléphones

portables, Smartphones, tablettes, ordinateurs, disques durs, mémoires flash et autres écrans LCD sont des bijoux de technologie qui bénéficient tous de la miniaturisation.



## C- ETUDE EXPERIMENTALE

### C.1- Introduction :

Cette étude expérimentale, concerne l'élaboration de couches minces par la méthode de l'évaporation thermique au niveau du laboratoire. Elle permettra aux étudiants de voir le montage de cette technique avec tous les accessoires qui lui sont associés, de voir le système du vide et de suivre le processus de dépôt d'une façon réelle.

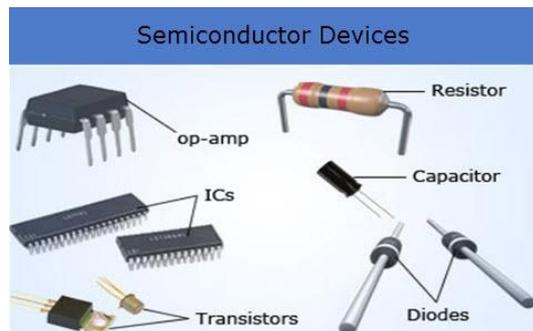
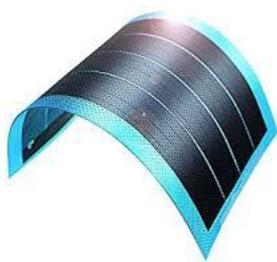
### C.2- But de la manipulation

Elle consiste à déposer des couches minces sur des substrats (verre, acier et Si) par la méthode d'évaporation thermique. Nous utiliserons un équipement de marque BALZERS.

### C.3-Rappels théorique :

#### C.3.1- Définition d'une couche mince

Comme on a vu dans la partie B, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un substrat dont l'épaisseur est inférieure à  $(1 \text{ à } 2) \mu\text{m}$ . Le substrat peut être conducteur, semi conducteur ou isolant. Les couches minces trouvent des applications dans divers domaines comme, la décoration, la défense, l'énergie photovoltaïque, l'essai mécanique, l'horlogerie, le médical, la microélectronique, l'optique et la rénovation des bâtis. Cette révolution va s'amplifier dans les années à venir et tend à devenir une technologie incontournable dans tous les secteurs (figure C.1).



**Figure C.1 :** Applications des couches minces en microélectronique et en photovoltaïque

### C.3.2- Montage expérimental

L'unité est composée de trois compartiments :

-  Enceinte d'élaboration,
-  système de pompage,
-  commandes électriques.

#### a- Enceinte à vide (d'élaboration)

Cette enceinte (sous forme de cloche) est fabriquée en acier inoxydable. Elle est refroidie par un serpentin dans lequel circule de l'eau en plus de deux hublots afin de mieux contrôler les dépôts. Elle comprend les éléments suivants :

- Les nacelles
- Le porte substrats
- Le cache mobile
- Les électrodes en cuivre
- Une balance à quartz
- Un système d'évaporation flash
- Un glow discharge



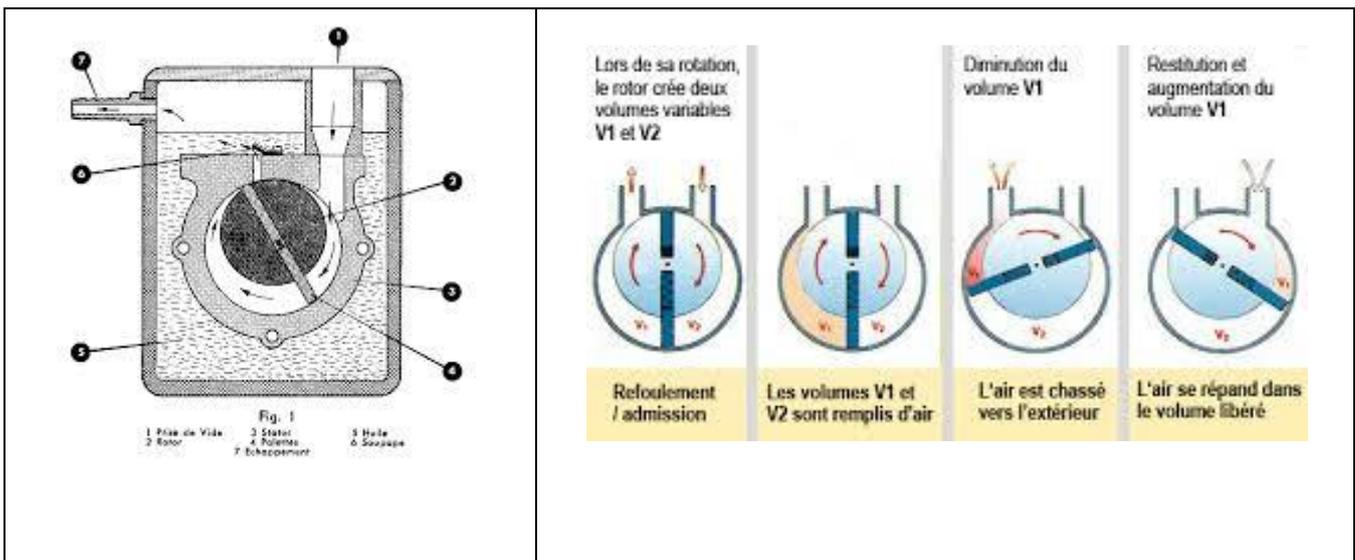
**Figure C.2 : Creusets et nacelles**

Elle comporte également divers passages à vide étanches avec le groupe de pompage et les jauges pour mesurer la pression.

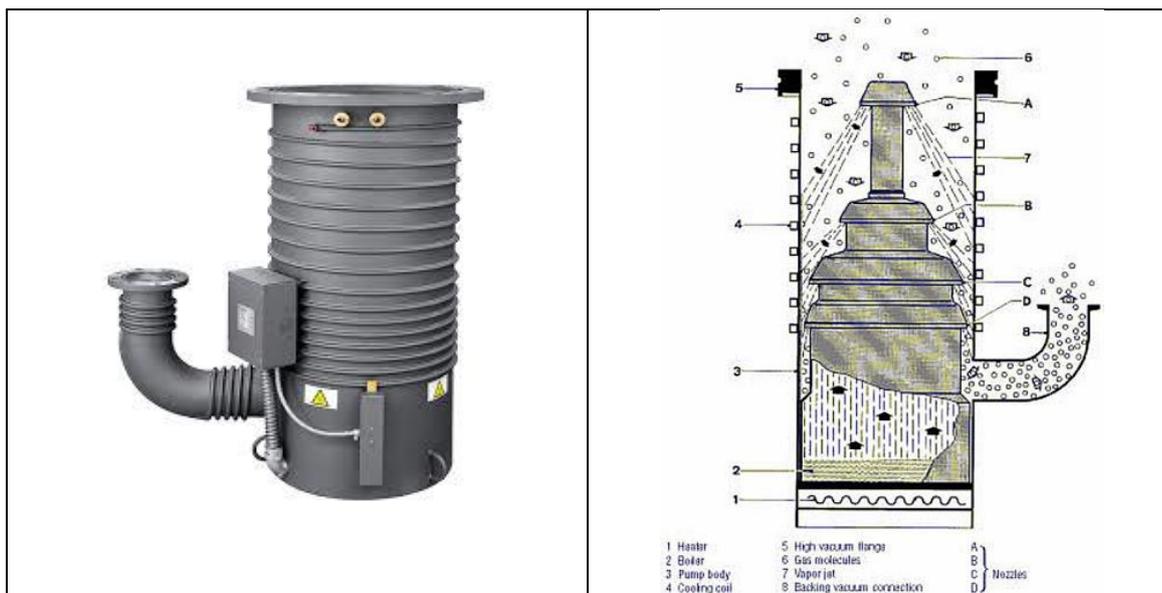
## b- Systèmes de pompage

Le groupe de pompage est composé de deux types de pompes :

- ✚ Une pompe primaire à palettes (**figure C.3**)
- ✚ Et une pompe secondaire à diffusion d'huile (jet d'huile) (**Figure C.4**) permettant d'atteindre un vide de l'ordre de  $10^{-6}$  Torr.



**Figure C.3 :** Coupe transversale d'une pompe à palettes



**Figure C.4:** Pompe à diffusion d'huile et son principe de fonctionnement

La mesure du vide primaire et secondaire se fait grâce aux jauges qui sont branchées via les conduites en acier inoxydable. Il existe plusieurs types de jauges qui sont classés selon le niveau du vide mesuré.



**Figure C.5 :** conduite et jauges de mesure du vide primaire et secondaire

Les éléments faisant partie d'une installation à vide sont, en plus des pompes et des jauges (manomètres), des pièces de jonction, raccords, brides, joints toriques et pièces de séparation (en acier inoxydable, verre, quartz, céramique et caoutchouc...).

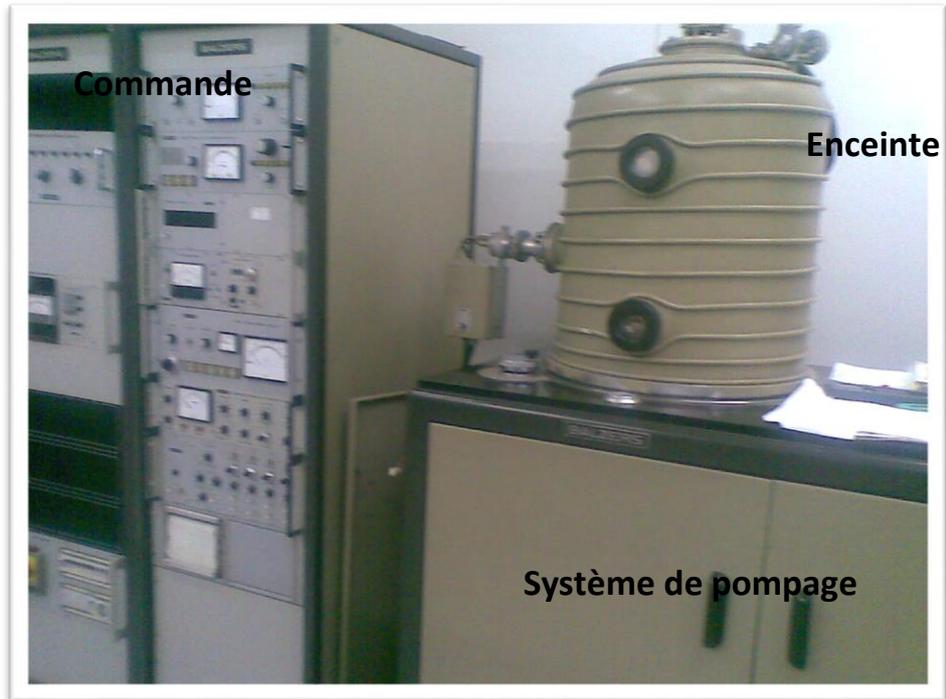
### **c- Commandes électriques**

Toutes les opérations effectuées à savoir, la mise en marche du groupe de pompage (vide : primaire et secondaire, ouverture et fermeture des vannes, chauffage de la pompe à diffusion d'huile), chauffage des creusets (courant et tension), mesure des épaisseurs et le contrôle de la vitesse de dépôt sont commandées automatiquement.

## **C.4- Procédure expérimentale d'élaboration de couches minces**

### **C.4.1- Marche à suivre pour faire démarrer l'unité d'évaporation (Balzers):**

La première opération à vérifier est le débit d'eau ainsi que l'air comprimé. Le vide et le chauffage des creusets se font par l'intermédiaire de deux commandes, dont on prendra connaissance sur place.



**Figure C.6:** L'unité d'évaporation de marque Balzers

On procède comme suit :

**a)** A l'aide de la pompe à palette, on effectue un vide primaire de  $10^{-2}$  Torr dans la pompe à diffusion.

**b)** Enclencher la pompe à diffusion en laissant la pompe à palette en fonctionnement pour le dégazage de l'huile. Au bout de 15 min, la pompe à diffusion atteint sa température de fonctionnement.

**c)** Préparation des supports de dépositions (substrats) :

- utiliser des gants et des pincettes pour manipuler les substrats.
- couper les substrats dans les dimensions étudiées.
- nettoyage mécanique et chimique suivant une recette appropriée.
- placer les substrats dans leurs endroits.
- charger le matériau à évaporer dans la nacelle (creuset). On utilise souvent des creusets en tungstène.

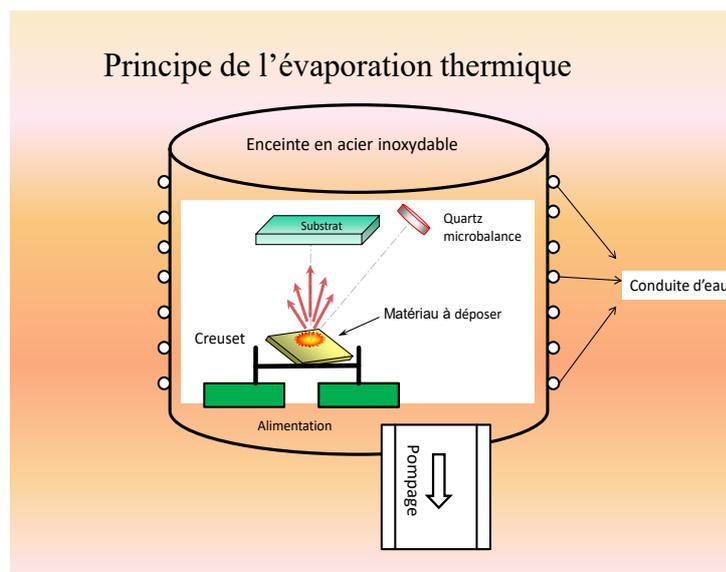
**d)** Faire le vide dans l'enceinte de tirage jusque vers  $10^{-2}$  Torr au moyen de la pompe à palette.

- e) Vérifier, si la pression dans la pompe à diffusion est toujours de l'ordre de  $10^{-2}$  Torr, puis ouvrir la vanne à plateau (celle qui sépare l'enceinte d'évaporation et la pompe à diffusion).
- f) A partir de  $10^{-2}$  Torr dans l'enceinte, enclencher la jauge PENNING pour suivre le vide.
- g) Une fois que le vide dans l'enceinte, a atteint  $2 \cdot 10^{-6}$  Torr; appliquer un courant continu entre les électrodes et le creuset contenant le matériau à évaporer.

**Remarque :** L'huile chaude d'une pompe à diffusion ne doit jamais être en contact avec une atmosphère à pression plus élevée que  $10^{-2}$  Torr.

#### C.4.2-Principe de la méthode

Le principe de dépôt des couches minces par évaporation thermique consiste à évaporer, dans une enceinte sous vide secondaire, le matériau à déposer, en le chauffant à une température élevée pour qu'il s'évapore (Figure 7). Le chauffage de la source (creuset) à effet Joule est assuré par des alimentations continues afin de contrôler précisément la vitesse ainsi que l'épaisseur de la couche mince. En effet, lorsque le matériau à déposer reçoit une énergie suffisante, les atomes de l'évaporant vibrent de plus en plus fort. Ce qui permettra dans une première étape à ce matériau de passer de l'état solide à l'état liquide. Quand l'énergie de vibration des atomes atteint une valeur plus grande que leur énergie de liaison, le liquide s'évapore. Les atomes se condensent sur les substrats en formant une couche mince. Une balance à quartz est branchée en parallèle du porte substrat mesure la vitesse et les épaisseurs déposées.



**Figure C.7:** Principe de l'évaporation thermique sous