

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des sciences
Département de physique

Mémoire de fin d'étude
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option : physique appliquée

Thème :

L'effet de la tension de polarisation du substrat sur les propriétés des couches minces de carbone déposées par pulvérisation magnétron.

Présenté par :

GUERMAT Nada

Soutenu le 15 /10/ 2020 devant le jury composé de :

W.BEKHTI	Maitre de conférences B	USDB1	Présidente
R.TADJINE	Maitre de recherche B	CDTA	Encadreur
M.ALIM	Maitre de recherche A	CDTA	Examineur

Blida 1-2019/2020-



Remerciement

En préambule à ce mémoire, je souhaitais adresser mon remerciements les plus sincères aux personnes qui j'ai apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur R. TADJINE, qui, en tant que mon encadreur, s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'il a bien voulu me consacrer et sans qui ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.

Je remercie vivement Dr M. ALIM, de m'avoir fait l'honneur d'être examinateur et de participer au jury de ce mémoire.

Je tiens à remercier Dr W. BEKHTI, de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury

Je remercie également tous les membres de l'équipe de milieu ionisé au CDTA, au j'ai accompli ce travail, pour leur aide et leur gentillesse. Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à Mon mari qui a eu la gentillesse de lire et corriger ce travail.

Dédicace



Je dédie ce travail

*À ma mère la plus chère à mes yeux pour avoir fait de moi ce
que je suis*

À mon père pour son soutien durant mes années d'études.

À mon mari hamza

À ma fille Aya miral

À ma grande mère

À ma belle-mère et beau père

À mes chers frère achraf, akram, Adam

À mes belles sœurs

À toute la famille guermat et fellag.

À tous mes amis particulièrement Rayan, Khadidja,



NADA

TABLE DES MATIERES

I. Liste des Figures.

II. Liste des tableaux.

III. Liste des Abréviations.

Introduction : 1

Chapitre I : Généralités et méthodes d'élaboration des couches minces

I.1. Notion de couche mince 3

I.1.1. Définition d'une couche mince.....3

I.1.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince.....4

I.1.3. Les différentes techniques d'élaboration des couches minces6

I.1.3.1. Techniques de dépôt des couches minces.....7

I.1.3.2. Les dépôts chimiques en phase vapeur7

I.1.3.3. Les dépôts physiques en phase vapeur7

I.1.3.4. Choix d'une technique de dépôt en couches minces8

I.1.4. Dépôt par pulvérisation cathodique 8

I.1.4.1. Définition du plasma9

I.1.4.2. Principe de la pulvérisation cathodique DC (diode).....11

I.1.4.3. Pulvérisation cathodique radio fréquence.....12

I.1.4.4. Pulvérisation cathodique magnétron.....13

I.2. Influence des paramètres de dépôt14

I.3. Présentation du matériau.....15

I.3.1. Les forme de Carbone.....15

I.3.1.1. Les formes amorphes.....16

I.3.1.1.a. Propriétés des DLC.....16

I.3.1.1.b. Applications des DLC	17
I.3.1.2. Les forme ordonnées.....	18
I.3.1.2.a. Le graphène	19
I.3.1.2.b. Qu'est-ce que le graphane.....	21
Chapitre II : Procédure Expérimentale d'Elaboration et de Caractérisation des couches minces de Carbone	
II.1. Procédure expérimentale d'élaboration.....	24
II.1.1. Dispositif expérimental.....	24
II.1.2. La préparation des substrats.....	26
II.1.3. Procédure de dépôt :	26
II.2. Méthodes d'analyses et de caractérisation.....	28
II.2.1. Caractérisation du plasma.....	28
II.2.1.1. Tension d'auto-polarisation.....	28
II.2.1.2. Courant ionique.....	28
II.2.2. Caractérisation des couches minces de carbone.....	28
II.2.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	29
II.2.2.2. Spectroscopie Raman.....	31
II.2.2.3. Nano indentation.....	32
Chapitre III : résultats et discussions	
III.1. Diagnostique du plasma.....	34
III.1.1. Tension d'auto polarisation.....	34
III.1.2. Densité de courant ionique	35
III.2. Caractérisation des couches de carbone.....	35
III.2.1. Mesure de l'épaisseur.....	36
III.2.2. Caractérisation structural.....	36

III.2.2.1. Spectroscopie Raman	37
III.2.3. Caractérisation morphologique par MEB.....	39
III.2.4. Nano indentation	41
III.2.4.1. Module d'élasticité.....	41
III.2.4.2 La dureté Vicker.....	42
Conclusion.....	43
Bibliographie	

LISTE DES FIGURES :

Figure n°01 : Les trois modes de croissance des couches minces.....	5
Figure n°02 : Schéma représentative de la croissance des couches minces sans et avec polarisation du substrat	6
Figure n°03 : Classification des procédés de dépôt de couches minces.....	7
Figure n°04 : Système de pulvérisation cathodique Diode DC.....	12
Figure n°05 : Schéma de réacteur de pulvérisation cathodique magnétron RF.....	13
Figure n°06 : Schéma de réacteur de pulvérisation cathodique magnétron DC/RF.....	13
Figure n°07 : Schéma des différentes hybridations du carbone et types de carbone associés.....	19
Figure n°08 : Image STM d'une seule couche de graphène.....	19
Figure n°09 : Structure du graphane, atomes gris carbone, atome blanc hydrogène.....	21
Figure n°10 : Structures de bande du (a) graphène, b) graphane.....	22
Figure n°11 : Photographie du dispositif utilisé pour le dépôt de la couche mince de carbone.....	24
Figure n°12 : Le schéma synoptique du dispositif expérimental.....	25
Figure n°13 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.....	29
Figure n°14: image de Microscopie électronique à balayage (MEB).....	30
Figure n°15 : schéma descriptif de spectroscopie Raman.....	30
Figure n°16 : image de spectroscopie Raman.....	31
Figure n°17 : Image de dispositif du nano indentation.....	32
Figure n°18 : Image de Nano indenteur de type Berkovich.....	33
Figure n°19 : L'évolution de la tension d'auto polarisation VDC en fonction de la tension de polarisation du substrat VP.....	34
Figure n°20 : Densité de courant ionique I_s en fonction de la tension de polarisation du substrat V_p	35

Figure n°21 : Image MEB des films de carbone déposé à V_f	36
Figure n°22 : Spectres Raman des couches de carbone déposées à différentes polarisation de substrats.....	37
Figure n°23 : Spectres Raman pour le film déposé a $v_p=30v$	37
Figure n°24 : Le rapport d'intensité sp^3/sp^2	38
Figure n°25 : Les images obtenues par MEB des films du carbone déposé à différente polarisations de substrats.....	40
Figure n°26 : L'évolution du module d'élasticité en fonction de la polarisation de substrats.....	41
Figure n°27 : L'évolution de la dureté Vickers en fonction de la tension de polarisation de substrats.....	42

LISTE DES TABLEAUX:

Tableau n°01 : Paramètres de dépôt.....	27
Tableau n°02 : des informations complémentaires sur le MEB.....	30

LISTE DES ABREVIATIONS :

ALE: Atomic Layer Epitaxy

C : Carbone

CM : Couche Mince

CVD : Chemical Vapor Deposition

D : Dimension

DC : Courant Continu

DLC: Diamond-Like Carbon

DRX : Diffraction des Rayons X

NO₂ : Dioxyde dAzote

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

PVD: Physical Vapor Deposition

RF: Radiofréquence

Sccm: [Standard Cubic Centimeters per Minute](#)

STM: Scanning Tunneling Microscope

UV: Ultra-violet

RESUME : Ce travail porte sur l'effet de la tension de polarisation du substrat sur les propriétés des couches minces de carbone élaborées par pulvérisation magnétron. L'étude électrique du plasma, pour une puissance injectée et pression de gaz fixés, a montré que la variation de cette tension de polarisation n'a aucun effet sur les autres paramètres impliqués dans processus de dépôt. Les mesures de cette tension, contrôlant l'énergie de bombardement de la couche en croissance, ont été corrélées avec diverses analyses de caractérisation des couches de carbone déposés tels que : Etude structurel réalisée par spectroscopie Raman, l'étude morphologique par MEB, module de Young et de dureté Vickers réalisées par Nano indentation.

Mots clés : la tension de polarisation –les couches minces-carbone –la pulvérisation cathodique magnétron

SUMMARY: This work focuses on the effect of substrate bias voltage on the properties of carbon thin films deposited by magnetron sputtering. The electrical study of the plasma, for fixed injected power and gas pressure, has shown that the variation of this bias voltage has no effect on the other parameters involved in the deposition process. The measurements of this voltage, controlling the bombardment energy of the growing film, were correlated with various analyses and characterization of deposited carbon films such as: Structural study carried out by Raman spectroscopy, morphological study by SEM, modulus of Young and Vickers hardness achieved by Nano indentation.

المخلص : يتمحور هذا العمل على تأثير جهد انحياز الركيزة على خصائص الطبقات الرقيقة من الكربون الناتجة عن رش المغنطرون. أظهرت الدراسة الكهربائية للبلازما ، من أجل القوة المحقونة وضغط الغاز الثابت ، أن تباين جهد الاستقطاب هذا ليس له أي تأثير على الاعدادات الأخرى المشاركة في عملية الترسيب. ارتبطت قياسات هذا الجهد ، التي تتحكم في طاقة القصف للطبقة النامية ، بتحليلات مختلفة لوصف طبقات الكربون المترسبة مثل: دراسة إنشائية قام بها مطياف رامان ، دراسة مورفولوجية بواسطة SEM ، معامل صلابة يونغ وفيكرز التي حققتها النانو المسافة البادنة.

INTRODUCTION

On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces : les méthodes physiques, telles que la pulvérisation ou l'évaporation, et les méthodes chimiques, comme la CVD (chemical vapor deposition). Les méthodes physiques sont en général utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement, vitesse de dépôt plus grande.

Il existe plusieurs procédés de dépôt de couches minces, parmi lesquels la pulvérisation cathodique une place importante. Le phénomène de pulvérisation, qui à l'origine était décrit comme «désintégration cathodique» par William Robert Grove en 1852, a été renommé par John Thompson en 1921 par «pulvérisation cathodique». De très nombreuses études effectuées ont permis de pousser très loin la compréhension de la physique de base du processus. Grâce à un grand nombre d'avantages, la pulvérisation cathodique ou PVD (Physical Vapor Deposition) est utilisée dans différents domaines d'applications en nano sciences, en traitement de surfaces (métallurgie, automobile...), en optique ...

Les différentes formes de carbone résultent de sa versatilité à prendre des configurations sp^1 , sp^2 ou sp^3 . Les DLC pour Diamond-Like carbon sont la forme amorphe du carbone constituée d'un mélange de carbone sp^2 et sp^3 . Les DLC présentent d'excellentes propriétés mécaniques, ils sont transparents dans une large gamme spectrale, possèdent une conductivité électrique très faible, et ils sont aussi inertes chimiquement. Depuis les DLC, l'intérêt des scientifiques envers les matériaux à base de carbone n'a cessé de croître. Résultats, de nouvelles formes qu'est le graphène. Ce dernier est constitué d'un seul plan d'atome de carbone sp^2 arrangés en forme de nid d'abeille. Ce matériau 2D a été étudié théoriquement pour expliquer les propriétés physiques du graphite. Le graphène est un semi-métal, c'est le matériau le plus dur, La deuxième solution consiste à transformer le carbone sp^2 en carbone sp^3 en introduisant de l'hydrogène ce qui donne une autre forme allotrope du graphène qui est le graphane. C'est un isolant. Il est synthétisé selon deux approches, la

première est d'exposer du graphène à un plasma d'hydrogène. La deuxième se fait par réduction du graphène oxydé ou nano fibre de carbone dans des solutions chimiques.

L'objectif principal de ce travail est l'étude de l'effet de la tension de polarisation du substrat sur les propriétés des couches minces de carbone déposées par pulvérisation magnétron. Pour cela nous avons élaboré des couches minces de carbone à différente polarisation de substrats et réalisé des mesures électriques de plasma puis nous avons caractérisé les couches minces élaborées par différentes techniques telles que, la spectroscopie Raman, Le MEB, et les caractérisations par Nano-indentation.

Ce mémoire est constitué de trois chapitres :

Dans le premier chapitre une présentation générale sur le carbone et leur forme suivie d'un aperçu sur ses propriétés et ses applications. Ensuite nous présentons les différentes techniques utilisées actuellement pour l'élaboration de ce matériau sous forme de couche mince en se basant spécifiquement sur notre méthode de choix de dépôt ; la pulvérisation cathodique magnétron radio fréquence.

Dans le deuxième chapitre la description détaillée de dispositif expérimental utilisé dans cette étude, ainsi les techniques de caractérisations telles que les mesures électriques du plasma, le MEB, la spectroscopie Raman, et la Nano-indentation.

Dans le troisième chapitre nous présentons les discussions relatives aux résultats obtenus. Nous finirons par une conclusion générale dans laquelle est résumé l'essentiel des résultats obtenus ainsi que les perspectives.

CHAPITRE I :
GENERALITES ET METHODES D'ELABORATION
DES COUCHES MINCES.

I.1. Notion de couche mince

I.1.1. Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du μm , ce qui confère à la couche la quasi-dimensionnalité, ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur ne sera faible plus cet effet de bidimensionnelle ne sera important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [1].

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite. En conséquence, le support influence très fortement sur les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium [2].

I.1.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince

Il y a trois étapes dans la formation d'un dépôt en couche mince :

- 1) Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer.
- 2) Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
- 3) Dépôt et croissance de la couche sur le substrat.

Ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou être superposées selon le processus suivi [3]

Dans le cas de dépôt en phase vapeur, la formation et la croissance des films élaborés par condensation à partir d'une phase gazeuse ou liquide, se décompose principalement en quatre étapes :

La condensation

Près de la surface du substrat, la phase gazeuse attirée par les moments dipolaires et quadripolaires des atomes de surface, se condense. Les atomes sont alors physisorbés (Adatomes) et peuvent être soit désorbés et retourner à la phase gazeuse, soit interagir avec d'autres adatoms pour former un îlot stable chimisorbé.

Dans une approche purement cinématique où on ne tient pas compte de l'affinité chimique de la surface et des molécules de gaz, l'atome qui vient frapper la surface a une énergie cinétique incidente E_i (avant le choc) et E_{ac} (après le choc). Le choc peut être élastique

($E_i = E_{ac}$) ou inélastique ($E_{ac} < E_i$).

Si après le choc, l'énergie E_{ac} est supérieure à l'énergie de désorption, l'atome sera réfléchi par la surface ; dans le cas contraire, on aura adsorption de l'atome sur la surface

La nucléation :

Les îlots formés se développent par collisions avec des adatoms à la surface du substrat. En atteignant leur taille critique correspondant à une énergie libre maximale, les îlots absorbent d'autres adatoms et les îlots sous-critiques. C'est la nucléation.

La coalescence :

Une première étape de coalescence correspond à la croissance des îlots stables par absorption des plus petits par les plus gros. Cette étape se distingue d'une deuxième étape plus rapide de coalescence à grande échelle où les îlots, ayant atteint une densité critique s'aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joindre les uns aux autres.

Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt poly cristallin, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe [4]

La croissance :

Une fois la coalescence des îlots terminée, l'apport de matière permet aux couches de se développer en épaisseur après un lent remplissage des canaux vides. La croissance peut être bidimensionnelle ou tridimensionnelle suivant les valeurs relatives des énergies d'interaction

atome-atome du film et atome du film-atome du substrat.

Lorsqu'on dépose un matériau sur un support, le matériau ne va pas s'étaler obligatoirement pour recouvrir la surface du substrat. Expérimentalement, trois modes de croissance sont observables [5] (voir figure I.1) :

La croissance bidimensionnelle (dite de Frank Van-der-Meme) : Sur une face d'un cristal, les couches atomiques croissent les unes après les autres et la surface reste atomiquement plane au cours du dépôt. Il se produit lorsque les énergies de liaisons entre les atomes de la couche sont égales ou inférieures aux liaisons entre ces atomes et ceux du substrat.

La croissance tridimensionnelle (dite de Volmer-Weber) : Pendant le mode de croissance Volmer-Weber (3D), de petits groupes d'atomes (clusters) se forment par nucléation sur la surface du substrat. Ces clusters continuent à croître pour former des îlots. Il se produit lorsque les atomes déposés sont plus solidement liés entre eux qu'avec les atomes du substrat.

La croissance de Stranski-Krastanov : Le troisième mode de croissance 2D/3D est une combinaison des deux premiers modes. Dans ce cas, après qu'il se soit formé une ou quelques monocouches (type 2D), on observe un changement de mode de croissance en 3D, lorsque la formation d'îlots devient énergétiquement favorab

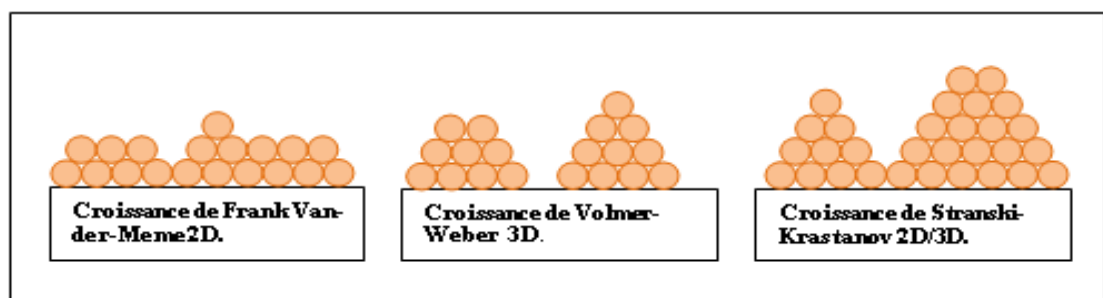


Figure I.1. Les trois modes de croissance des couches minces [5]

Effet de la tension de polarisation sur le substrat

L'application d'une tension négative au substrat engendre des mécanismes de croissance différents. Ces mécanismes assurent l'homogénéité et l'uniformité de la croissance de dépôt et aussi la compacité des couches déposés [6]. Un modèle schématique de la croissance des couches avec et sans polarisation du substrat est présenté sur la Figure I.2

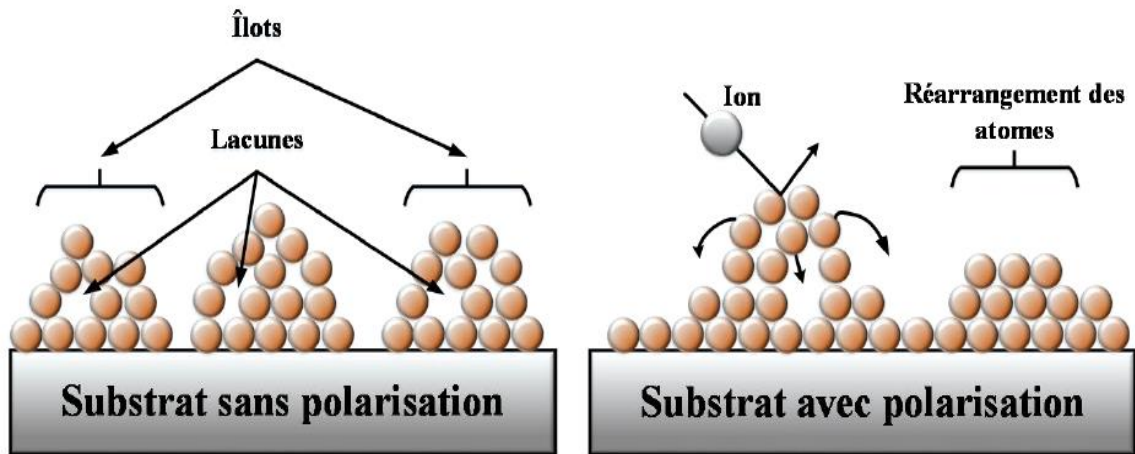


Figure I.2. Schéma représentative de la croissance des couches minces sans et avec polarisation du substrat

I.1.3. Les différentes techniques d'élaboration des couches minces :

I.1.3.1. Techniques de dépôt des couches minces :

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt Figure I.3

Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur dite "PVD" (Physical Vapor Deposition) tels que : l'ablation laser, l'évaporation thermique, et la pulvérisation Cathodique "Sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en phase liquide.

Les méthodes en phase gazeuse sont : le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) [7] et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE) [8], tandis que les méthodes de spray pyrolyse [9, 10], sol-gel [11, 12], spin-coating [13] et dip coating [14] emploient des solutions comme précurseurs.

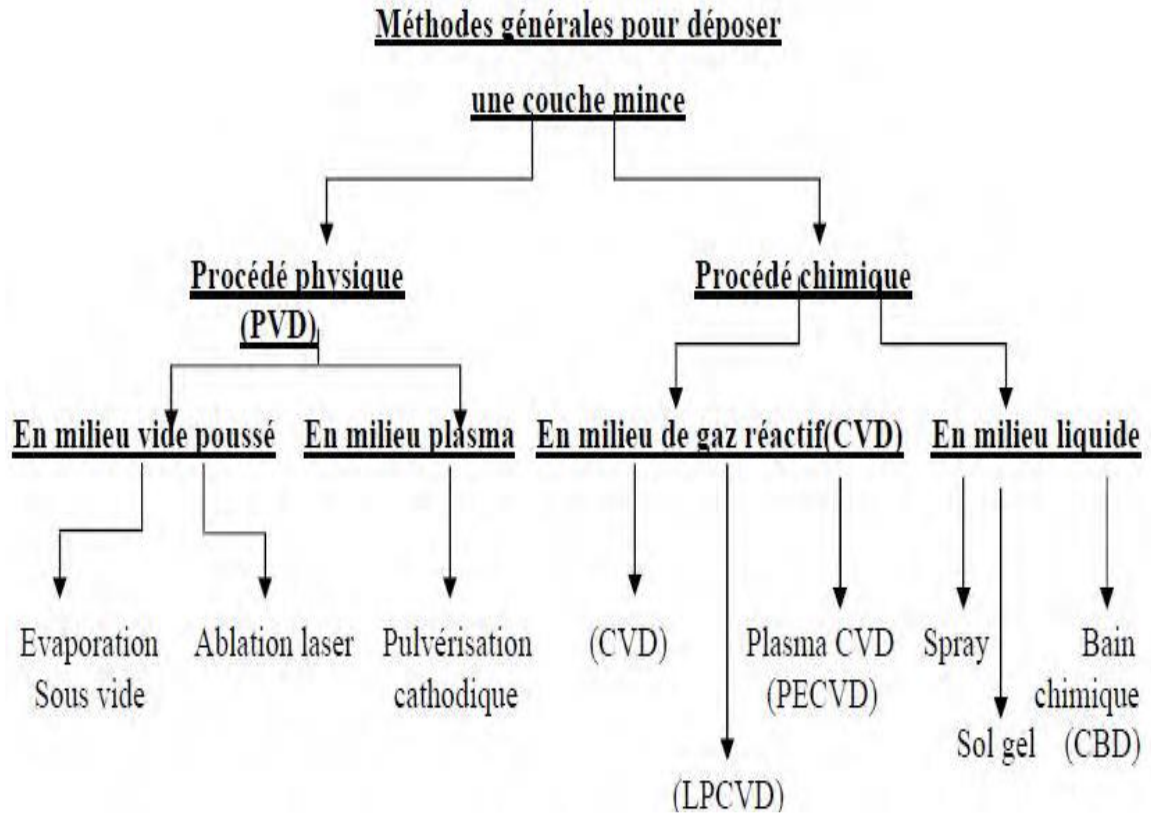


Figure I.3. Classification des procédés de dépôt de couches minces [15].

I.1.3.2. Les dépôts chimiques en phase vapeur :

Les techniques de dépôt chimique en phase vapeur impliquent la formation d'un film mince sur un substrat par l'activation d'une ou plusieurs réactions chimiques entre un composé volatiles du matériau à déposer et un gaz au voisinage de la surface du substrat, ou entre un composé volatile et la surface elle-même, au moyen d'une énergie d'activation. Les techniques CVD sont différenciées par le type de l'énergie utilisée pour activer la réaction chimique (effet joule, induction, radiation thermique ou laser) [16].

I.1.3.3. Les dépôts physiques en phase vapeur :

Les dépôts physiques en phase vapeur consistent à déposer une couche mince à partir de la condensation d'une vapeur issue d'une source solide sur un substrat. La génération des espèces constituant le dépôt s'effectue en utilisant un processus soit d'évaporation thermique soit d'éjection de matière par pulvérisation [16].

Ces techniques nécessitent des bûtes sous vide pour permettre le transport du matériau en phase vapeur vers le substrat. Elles se font généralement par trois étapes [17, 18] :

- La création des espèces à déposer (atomes ou molécules).
- Le transport de ces espèces en phase vapeur vers le substrat.
- Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

Ces techniques ont des nombreux avantages par rapport au dépôt chimique « les couches sont denses, homogènes et uniforme, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution...etc. » [16].

I.1.3.4. Choix d'une technique de dépôt en couches minces :

La réalisation des couches minces nécessite la maîtrise et le contrôle de leur élaboration. Le choix d'une méthode de dépôt fait intervenir plusieurs critères [19, 20] :

- La nature du matériau à déposer.
- La vitesse de dépôt et l'épaisseur de la couche souhaitées.
- Les contraintes imposées par le substrat (dégazage sous vide, température maximale).
- La stœchiométrie désirée.
- La qualité cristalline et la densité des couches.
- L'adhérence du dépôt sur le substrat.
- La reproductibilité et le coût de la réalisation.

Pour notre étude, nous avons choisi la pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron qui présente beaucoup d'avantages par rapport à ces concurrents (vitesse de dépôt acceptable, dépôt à température proche de l'ambiance, la diversité des paramètres et la possibilité de réaliser des dépôts sur substrat complexe...etc.)

I.1.4. Dépôt par pulvérisation cathodique

En 1853, Grove a observé pour la première fois le phénomène de pulvérisation cathodique, qui a été réalisé par décharge électrique dans une chambre à vide (réacteur) contenant un gaz raréfié d'Argon. Les faibles pressions de dépôt sont recommandées dans les procédés magnétron, cela permet de minimiser les collisions avec le gaz (Argon) afin de préserver l'essentiel de l'énergie des particules pulvérisées. Les ions Ar⁺ créés par la décharge, bombardent la surface de la cible, cette dernière est fixée sur la cathode qui polarisée négativement. Cela peut donner les effets suivants [21] :

- Ejection d'un atome par transfert de quantité de mouvement.
- Implantation de l'ion incident.

- La réflexion de l'ion incident neutralisé par transfert de charge.
- Emission d'électrons secondaires qui serviront à entretenir la décharge.
- Vibration de réseau (génération de chaleur).

Nous allons définir la notion de plasma qui est un terme important dans le cadre de cette étude.

I.1.4.1. Définition du plasma

Le terme plasma peut être employé dans divers domaines : la biologie, la physique et les nouvelles technologies. En physique, il est considéré comme le quatrième état de la matière constitué de particules chargées. C'est en fait un terme qui désigne un gaz partiellement ou totalement ionisé et électriquement neutre. Il est constitué d'un grand nombre d'espèces chimiques : des ions positifs, des électrons, des radicaux, des photons, des espèces neutres, excitées et métastables [22].

Il est peut-être créé en moyenne de très hautes températures, une forte tension électrique (plasma de décharge électrique) ou par l'application d'un champ électromagnétique très intense. Les plasmas sont répartis suivant deux catégories :

- **Plasma chaud** : correspond à un milieu à l'équilibre thermodynamique, dans ce cas les électrons présentent une température identique à celle des ions ils ont assez d'énergie pour influencer le comportement du plasma. C'est le cas du cœur des étoiles et le plasma obtenu dans les réacteurs à fusion nucléaire (Tokamak). Ces plasmas sont fortement ionisés.
- **Plasma froid** : ou encore appelé hors équilibre thermodynamique. Il est caractérisé par la différence entre la température des ions qui est proche de la température ambiante et celle des électrons qui sont chauds, par conséquent les électrons sont les seuls ayant le pouvoir à influencer le comportement du plasma.

Le plasma froid est peu ionisé (milieu composé principalement de particules neutres) avec un degré d'ionisation d'environ de 10^{-4} . Ce type de plasma peut être créé sous une pression réduite (entre 1 et 10^4 Pa) et peut être utilisé comme source de photons (lampes à basse consommation, écrans plasma, tubes fluorescents) ou encore comme source d'espèces actives (stérilisation, traitement de surface, etc.)

Réactions entre particules dans les plasmas froids [23, 24]

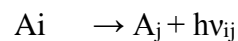
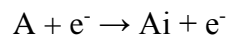
Outre les collisions élastiques, divers types de réactions entre particules peuvent se produire dans un plasma : réactions d'excitation, d'ionisation, de dissociation.

Ces réactions mettent en jeu des électrons, des atomes et molécules ionisés ou non, et des photons, à l'origine de l'émission lumineuse qui caractérise les plasmas. Deux types principaux de réactions sont différenciés : les collisions électroniques et les collisions entre particules lourdes (atomes et molécules).

Collisions par impact électronique

- Réaction d'excitation :

Lorsqu'une collision se produit entre un atome, ou une molécule, et un électron, l'atome peut être excité par transfert d'énergie, de telle sorte que son énergie interne augmente.



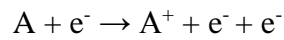
Où A est une molécule ou un atome et e^- l'électron incident. La molécule A est alors dans un état excité i, qui est instable (un tel état est dit « radiatif »). L'atome se désexcite alors vers un état j, en émettant un photon d'énergie $E = E_j - E_i = h\nu_{ij}$, où h est la constante de Planck ($h = 6,62 \times 10^{-34}$ J.s) et ν_{ij} est la fréquence du rayonnement associé au photon.

Dans le cas d'une molécule, il est à noter que la situation peut être plus complexe, car des excitations de niveaux d'énergies vibrationnelle et/ou rotationnelle peuvent s'ajouter à l'excitation des niveaux électroniques. En outre, des réactions d'excitation peuvent également avoir lieu lors de collisions avec des photons ou avec d'autres atomes ou molécules.

Cependant de tels phénomènes sont rares dans les plasmas froids.

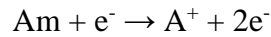
- Ionisation par collision électronique [25] :

Lorsqu'un électron possède une énergie suffisamment élevée, il peut ioniser un atome ou une molécule lors d'une collision avec celui-ci. En pratique, il faut que l'électron ait une énergie supérieure ou égale au potentiel d'ionisation de la particule cible. Au cours d'une réaction d'ionisation, un électron est éjecté de l'atome ou de la molécule A ayant subi la collision, qui se dissocie en un cation A^+ et un électron.



Cette réaction est primordiale dans un plasma, dans le sens où c'est elle qui crée et entretient l'état plasmatique du gaz [25].

Un niveau métastable peut être aussi à l'origine d'une réaction d'ionisation au cours d'une collision électronique :



I.1.4.2. Principe de la pulvérisation cathodique DC (diode)

Le système de pulvérisation cathodique DC présente l'avantage d'être très simple à mettre en œuvre. Comme le montre la Figure I.4, une diode DC où le plasma est créé entre deux électrodes dans une chambre avec une densité de gaz appropriée et des champs électriques entre les électrodes [26]. Étant donné que le plasma agit comme un conducteur électrique, le potentiel du plasma reste à peu près constant sur toute la distance entre les deux électrodes à l'exception de la gaine de la cathode et celle de l'anode. Des ions provenant du plasma et qui se déplacent vers la cathode sont accélérés dans la gaine cathodique sous la différence de potentiel, ce qui provoque la pulvérisation et l'émission d'atomes neutres de la surface de la cathode. Ces atomes sont ensuite déposés sur le substrat.

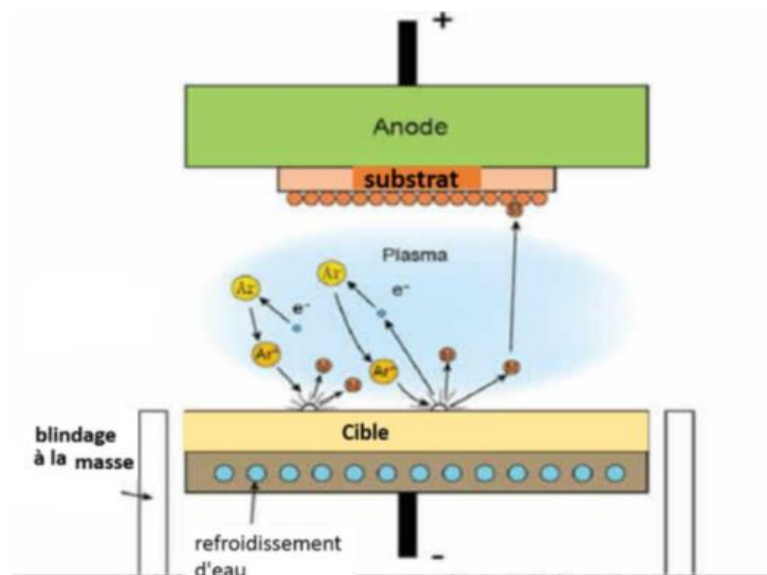


Figure I.4. Système de pulvérisation cathodique Diode DC.

I.1.4.3. Pulvérisation cathodique radio fréquence

Si on applique une tension radiofréquence (RF), les charges positives apportées par les ions peuvent être neutralisées au cours de l'alternance positive de chaque cycle. La fréquence à utiliser doit être comprise entre 1 et 30 MHz. S'agissant de fréquences utilisées en radiocommunication, les seules permises sont 13,56 MHz et ses harmoniques. A ces fréquences, les ions sont pratiquement insensibles au champ RF. Par contre, les électrons oscillent dans ce champ et sont piégés car ils sont bien plus mobiles que les ions pour suivre le champ électrique RF, il en résulte une auto-polarisation moyenne négative au niveau de la cible (V_{DC}), fixée par la géométrie du réacteur et par la puissance RF choisie [27, 28].

Un schéma d'un réacteur de pulvérisation cathodique magnétron RF est présenté dans la figure I.5

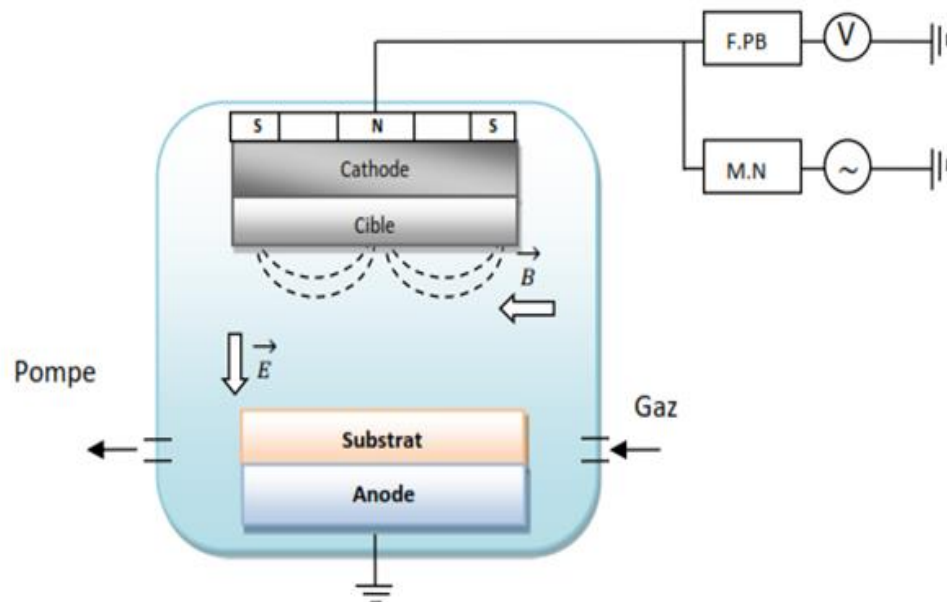


Figure I.5. Schéma de réacteur de pulvérisation cathodique magnétron RF

1.1.4.4. Pulvérisation cathodique magnétron :

La pulvérisation cathodique magnétron est un procédé plasma. Elle fonctionne avec le même principe que la méthode classique, dépôt en phase vapeur (PVD). Cette technique est illustrée dans la Figure I.6 :

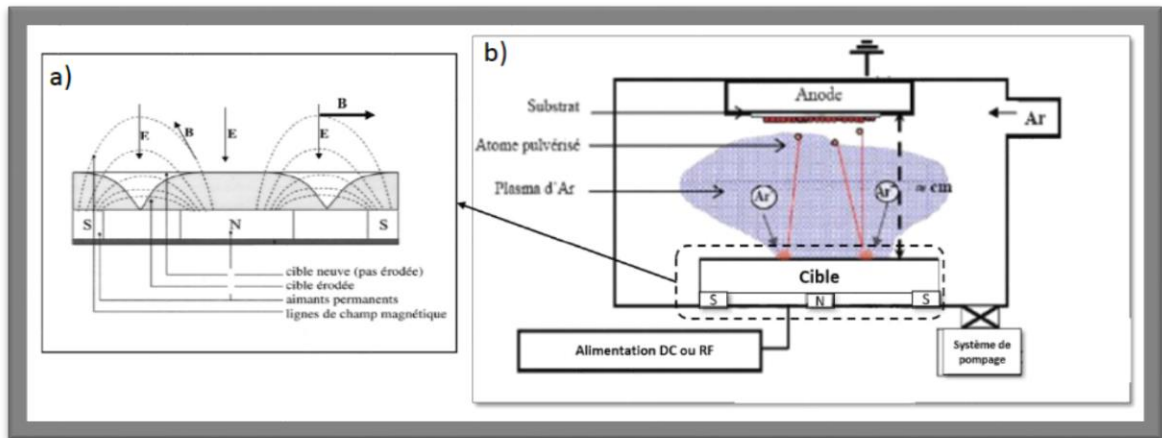


Figure I.6. Schéma de réacteur de pulvérisation cathodique magnétron DC/RF

Cette technique permet de provoquer l'ionisation du gaz à une pression plus basse que celle de la pulvérisation cathodique classique ce qui améliore la pureté des revêtements (couche déposée).

Le dispositif du procédé par magnétron est représenté schématiquement sur la Figure I.6.b. On notera un champ magnétique produit par des aimants de polarités différentes. Le principe de la pulvérisation cathodique magnétron, est basé sur la présence d'un champ électrique E perpendiculaire à la cible et un champ magnétique B longeant la cible. La forte densité du plasma est due à l'effet de confinement des électrons par l'action du champ magnétique. Dans la zone où E est perpendiculaire à B , le plasma est plus intense. Cela va induire une pulvérisation plus importante dans cette zone de la cible, d'où la formation d'une tranchée, qui se creuse au fur et à mesure de l'érosion (Figure I.6.a).

Dans le procédé magnétron, les matériaux conducteurs peuvent être déposés à l'aide d'un courant continu (DC), et les isolants sont déposés en utilisant un courant alternatif RF (radio fréquence) à 13.56 MHz.

I.2. Influence des paramètres de dépôt [29]

L'étude de l'influence des conditions de dépôt sur les caractéristiques microstructurales et les propriétés physicochimiques des couches minces nous permettent d'optimiser ces conditions pour obtenir une structure stable, avec amélioration des propriétés électrique et optique pour les applications photovoltaïques.

- La puissance de décharge : en jouant sur la puissance radiofréquence (RF) beaucoup de propriétés structurales, morphologiques, électriques et optiques vont changer : l'homogénéité et la rugosité de la surface des couches, La taille des cristallites, l'indice de réfraction, la transmittance optique, l'épaisseur des couches et aussi la résistivité électrique.
- Pression totale : Un compromis doit être trouvé au niveau de la pression du gaz car à trop faible pression, le plasma devient instable et à trop forte pression, les atomes pulvérisés perdent trop d'énergie par suite des collisions dans le plasma, ce qui réduit la densité et l'adhérence des couches.
- Les débits des gaz réactifs: Ils jouent un rôle fondamental sur la stœchiométrie et la morphologie des oxydes (film s obtenus).
- La tension d'auto-polarisation : qui est la tension d'accélération des ions qui pulvérisent la cible, donc la valeur de cette tension détermine l'énergie des ions Ar^+ , et par conséquence définit le taux de pulvérisation (flux d'atomes issus de la cible).
- Temps de dépôt : il influe sur plusieurs paramètres comme l'épaisseur, la taille des grains, la densité des grains et sur la rugosité de la surface.

La distance cathode-porte substrat : elle influe sur l'uniformité de la couche ainsi que sur la vitesse de dépôt.

I.3. Présentation du matériau :

I.3.1. Les formes de Carbone :

Le carbone symbolise la vie, car il constitue la base de tout corps organique. Cet élément chimique de symbole C se trouve dans la colonne IV de la classification périodique de Mendeleïev.

Pour former une liaison chimique, les électrons des couches supérieures (2s et 2p) du carbone se répartissent sur des orbitales atomiques hybrides, appelées « sp » car combinant les orbitales 2s et 2p. La réorganisation des orbitaux est l'hybridation. Cet atome tétravalent peut alors adopter 3 différentes configurations de liaison : [30]

* La configuration sp^3 , où l'atome est dit « tétravalent ». Ses 4 électrons de valence établissent une liaison σ forte avec un atome voisin.

* La configuration sp^2 où l'atome est « trivalent ». Un des 4 électrons de valence établit une liaison π plus faible avec une orbitale $p\pi$ voisine.

* La configuration sp^1 où l'atome est « divalent », car seulement deux électrons de valence participent à des liaisons fortes σ .

Les différentes structures que peut prendre le carbone donnent lieu à plusieurs formes allotropiques. Il existe deux grandes familles de matériaux carbonés; les matériaux carbonés ordonnés et les matériaux carbonés amorphes.

I.3.1.1. Les formes amorphes :

Les Diamond-Like Carbon (DLC) représentent la forme amorphe du carbone. Ces couches minces sont constituées d'un mélange d'atome de carbone hybridé sp^2 et sp^3 . C'est en essayant de synthétiser le diamant en couches minces dans les années 50, que Schmellenmeir a découvert les DLC, mais c'est Aisenberg et Chabot [30] qui sont souvent considérés comme les pionniers de cette technologie. En effet, dès le début de leur étude, ces chercheurs ont constatés le potentiel des propriétés de ces couches minces. Ils présentent des propriétés mécanique et électrique inhabituelles. Ils sont durs et résistent à l'usure mais aussi possèdent une constante diélectrique et un indice de réfraction élevés. De plus, les DLC sont inertes chimiquement et très difficiles à décoller du substrat même en les immergeant dans des solutions acides. Depuis cette découverte, les DLC ne cessent de susciter l'intérêt de la communauté scientifique.

Les DLC forment la grande famille de couches minces de carbone, dans laquelle on distingue 4 types selon qu'ils contiennent ou pas de l'hydrogène et selon la proportion de carbone sp^2 et sp^3 :

- Les a-C:H carbone amorphe hydrogéné formés d'hydrogène et de carbone majoritairement hybridé sp^2
- Les ta-C:H carbone amorphe hydrogéné formé d'hydrogène et de carbone majoritairement hybridé sp^3 .

Rôle de l'hydrogène :

L'hydrogène dans les couches minces de carbone joue un rôle double. D'une part, il comble les liaisons pendantes et réduit ainsi la densité d'état au niveau du milieu du gap [31, 32].

D'autre part, il augmente la quantité de carbone hybridé sp^3 . Ceci a pour résultat l'augmentation de la valeur du gap et de la résistivité.

I.3.1.1.a. Propriétés des DLC :

Les propriétés électriques des couches minces de carbone hydrogénées varient d'un semi-métal à un matériau isolant à large gap. Même s'ils présentent un gap électronique de valeur comprise entre 1 et 4 eV, les DLC ne se comportent pas comme un semi-conducteur classique. En effet, leur structure de bande est constituée d'un gap de mobilité ou les porteurs se trouvent dans des états localisés [33]. Ce gap de mobilité confère aux DLC les propriétés d'un semi-conducteur.

Toutefois la forte densité des états localisés réduit la mobilité des porteurs. La mobilité des porteurs à température ambiante dans les films de carbone amorphe est de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-11} cm^2/v [34]. Ces films présentent généralement une résistivité élevée allant de 10^2 à 10^{16} $\Omega.\text{cm}$; ces valeurs dépendent des conditions de dépôt [35].

Les DLC sont transparents dans le domaine infrarouge à l'exception de la bande d'absorption de la liaison CH centrée autour de 2900 cm^{-1} . Ces couches minces absorbent peu dans le domaine visible mais leur absorption augmente lorsque la longueur d'onde diminue dans le domaine UV. Le gap optique des couches minces de carbone hydrogéné varie selon les conditions de dépôt. Il dépend d'une part de la quantité d'hydrogène et d'autre part de la quantité de carbone hybridé sp^3 , sa valeur varie de 0.38 à 2.72 eV [6, 8]. Dans les DLC, l'indice de réfraction dépend aussi bien des conditions d'élaboration que de la quantité d'hydrogène liée dans ces couches minces. Il a été démontré que sa valeur croît lorsque la quantité d'hydrogène liée dans les DLC diminue [35].

Les propriétés mécaniques des DLC comme la dureté et l'élasticité sont reliées à la proportion d'atome de carbone hybridés sp^3 [36]. Ces couches minces présentent une dureté (limite d'élasticité) dont la valeur varie entre 20 et 65 GPa [37]. Les valeurs de cette dureté augmentent avec le nombre d'atome de carbone hybridés sp^3 [38], le module d'élasticité des DLC prend des valeurs qui peuvent atteindre 300 GPa . Le coefficient de friction des DLC change en fonction de l'humidité et sous vide, des valeurs inférieures à 0.05 ont été rapportés, ces valeurs augmentent avec l'augmentation du taux d'humidité . Les couches minces de

carbone présentent des valeurs de contraintes résiduelles très élevées qui peuvent atteindre 10 GPa. Ces valeurs influencent l'adhérence des DLC sur les substrats.

I.3.1.1.b. Applications des DLC :

Les couches minces de carbone amorphe hydrogénées offrent une grande gamme d'applications du fait de la grande diversité de leurs propriétés. En effet, la bonne transparence dans l'infrarouge et dans le visible qu'offrent les DLC, permet leur application comme couche anti-réflexion optique dans les cellules solaires ou comme revêtement pour des fenêtres infrarouges.

En raison de leurs bonnes propriétés émissives, les couches minces de carbone sont utilisées comme écrans plats à émission de champ.

Les DLC sont biocompatibles, inertes chimiquement et présentent de bonnes propriétés mécaniques, permettant leur utilisation comme revêtement d'implant cardiovasculaire, comme revêtement de prothèse de hanche ou de genou.

Même si les DLC trouvent des applications dans divers domaines. Leurs applications mécaniques et tribologiques restent les plus développées. En effet, grâce à leur bonne résistance à l'usure et aux rayures, les DLC sont utilisés dans le stockage magnétique de données, comme revêtements des disques durs et des têtes de lecture. Les couches minces de carbone sont aussi utilisées comme revêtement d'outils de coupe ou pour des pièces de moteurs d'automobile tel que les injecteurs.

I.3.1.2. Les formes ordonnées :

Dans la nature, le carbone peut être sous forme de graphite ou diamant. Du grec *graphein* qui signifie écrire, le graphite a depuis longtemps été utilisé pour l'écriture, ce n'est qu'au 18^e siècle qu'il fut démontré qu'il est une des formes du carbone. En effet, le graphite représente la forme stable du carbone à pression et à température ambiante. Il est constitué d'un empilement de plans (feuilles) d'atome de carbone hybridé sp^2 . Les plans sont liés entre eux par une interaction de Van Der Waals.

Sous forme *Diamant*, l'atome de carbone est en hybridation sp^3 . Cette forme cristallise dans une structure diamant. Le diamant est la forme métastable du carbone à pression et à température ambiante.

Le fullerène ou le C^{60} est une forme synthétisée du carbone observée la première fois en 1985 par Kroto, Smalley et Curl [39]. Cette nouvelle forme de carbone a été produite en vaporisant une cible de graphite avec un laser dans une atmosphère d'hélium. Le fullerène est un composé constitué de 60 atomes de carbone disposés aux sommets d'un polyèdre dont les faces des hexagones et des pentagones.

Les nanotubes de carbones sont le symbole de la nanoscience. Ces matériaux appartiennent à la famille des fullerènes. En 1991, voulant synthétiser des fullerènes par arc électrique, Iijima [40] fit la découverte de nanotubes de carbone. Ces derniers se présentent comme une seule feuille de graphite enroulé sur elle-même. La figure I.7 montre le schéma des différentes hybridations du carbone et types de carbone associés

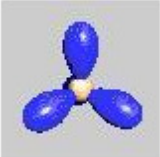



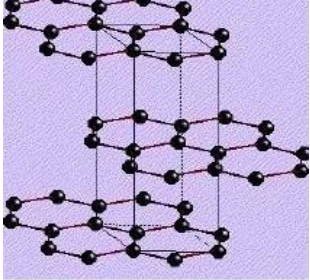
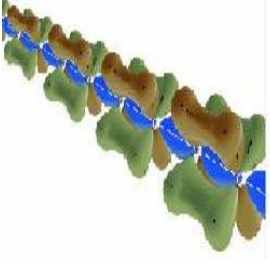
Sp3	Sp2	Sp
		
Diamant	Graphite	Carbyne
		

Figure I.7: Schéma des différentes hybridations du carbone et types de carbone associés

I.3.1.2.a. Le graphène :

Le graphène parfait est un matériau constitué d'un plan d'atome de carbone hybridé sp^2 arrangé sous forme de nid d'abeille, il constitue un seul plan de graphite, ce matériau a fait l'objet de plusieurs études théoriques [41] mais n'a pu être observé en laboratoire qu'au début des années 2000 par Geim et Novoslov [42], qui leur a valu le prix Nobel de physique en 2010.

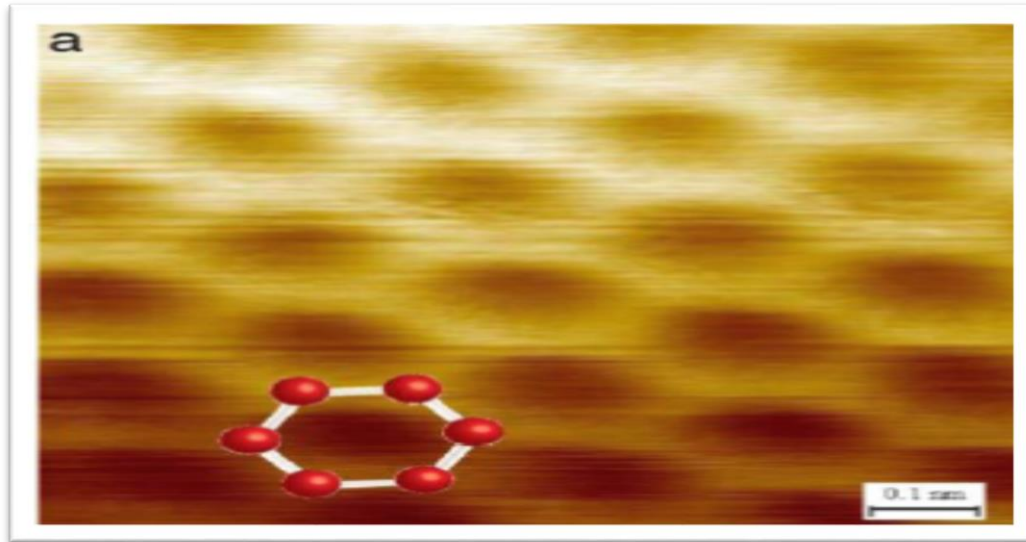


Figure I.8: Image STM d'une seule couche de graphène [43]

Propriétés du graphène:

La dimension 2D du graphène lui confère des propriétés qui font de lui un matériau extraordinaire. En effet, le graphène est un semi-conducteur à gap nul. Il présente des propriétés ambipolaires dont la concentration de porteurs de charge (électron ou trou) peut atteindre des valeurs de 10^{13} cm^{-2} [42,44]. Des mesures des propriétés de transport à température ambiante ont donné des valeurs de mobilité électronique de l'ordre de $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [45,47]. De plus cette mobilité se trouve être pratiquement indépendante de la température dans la gamme comprise entre 10 et 100 K. Il n'absorbe que 2,3% de la lumière blanche [48, 49]. Le graphène est un excellent conducteur thermique, des mesures faites à température ambiante sur un feuillet de graphène suspendu donne des valeurs allant de $(4.84 \pm 0.44) \times 10^{30}$ à $(5.30 \pm 0.48) \times 10^3 \text{ W/m.K}$ [50]. Lorsqu'il est déposé sur un substrat de SiO_2 , la mesure de la conductivité thermique du graphène à température ambiante a donné des valeurs de l'ordre de 600 W/m.K [51], ces valeurs restent plus élevées que dans les métaux. En plus d'être transparent, excellent conducteur thermique et électrique, ce matériau fascinant possède de bonnes propriétés mécaniques. Des mesures par nano-indentation en

AFM ont révélé un module de YOUNG de 1TPa, une force intrinsèque de 130 GPa, et une force de rupture de 42N/m [52].

Les Applications du graphène :

La grande mobilité des porteurs de charges dans le graphène permet son application dans les composants électroniques [53, 54]. Du fait de sa grande conductivité thermique, le graphène peut être utilisé dans des circuits intégrés assurant ainsi une grande dissipation de la chaleur générée lors de leur fonctionnement [55, 56]. Transparent et conducteur à la fois, le graphène peut être utilisé comme détecteur de photons, modulateur optique ou comme électrodes transparentes [57]. Il peut aussi être utilisé comme capteur chimique (capteur de pH), capture de gaz NO₂ et capteur biologique (protéines, ADN) [58]. Il peut remplacer les fibres de carbone dans les matériaux composite, et peut être utilisé dans les avions et les satellites les rendant ainsi plus légers.

Le graphène a des propriétés remarquables qui ouvrent un large portail d'applications toutefois l'absence d'un gap dans le matériau limite un peu ses applications dans le domaine électronique tel que le transistor. Une des solutions pour palier à ce problème, est d'introduire de l'hydrogène dans le graphène, ce qui a pour résultat de produire un matériau appelé *Graphane*.

I.3.1.2.b. Qu'est-ce que le graphane ?

Le graphane est une couche de graphène lié à de l'hydrogène, chaque atome de carbone est lié à un hydrogène, ce qui fait que le carbone est hybridé sp³. Le graphane a été prédit théoriquement par Sofo et *al.* en 2007 [59]. D'un point de vue expérimental, le graphane (graphène entièrement hydrogéné) n'a jusque-là pas été élaboré, on réalise par contre du graphène (partiellement) hydrogéné. Elias et *al.* [60], sont les premiers à avoir réussi à synthétiser du graphène hydrogéné. Pour se faire, Ces scientifiques ont exposé une couche de graphène préparée par clivage mécanique à un plasma d'hydrogène. La réversibilité du processus a aussi été vérifiée lors de cette étude

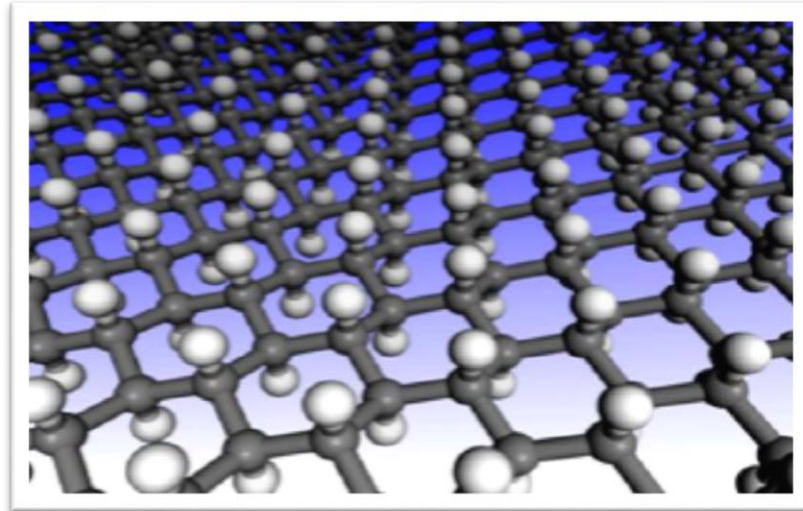


Figure I.9. Structure du graphane, atomes gris carbone, atome blanc hydrogène [59]

Les Propriétés du graphane:

Les propriétés du graphane sont très étudiées théoriquement. Du point de vue expérimental, tout l'effort est centré sur le développement de méthodes d'hydrogène du graphène.

Toutefois, la propriété phare du graphène hydrogéné réside dans le fait de moduler sa nature avec l'ajout de l'hydrogène. En effet, des études théoriques ont montré que le graphane (graphène totalement hydrogène) est un semi-conducteur à large gap voir isolant. Selon qu'il soit en configuration boat ou chair, le graphane présente un gap direct de 3.7 ou 3.5 eV respectivement [59]. Nous présentons sur la figure I.10 à titre de comparaison la structure de bande du graphène et graphane.

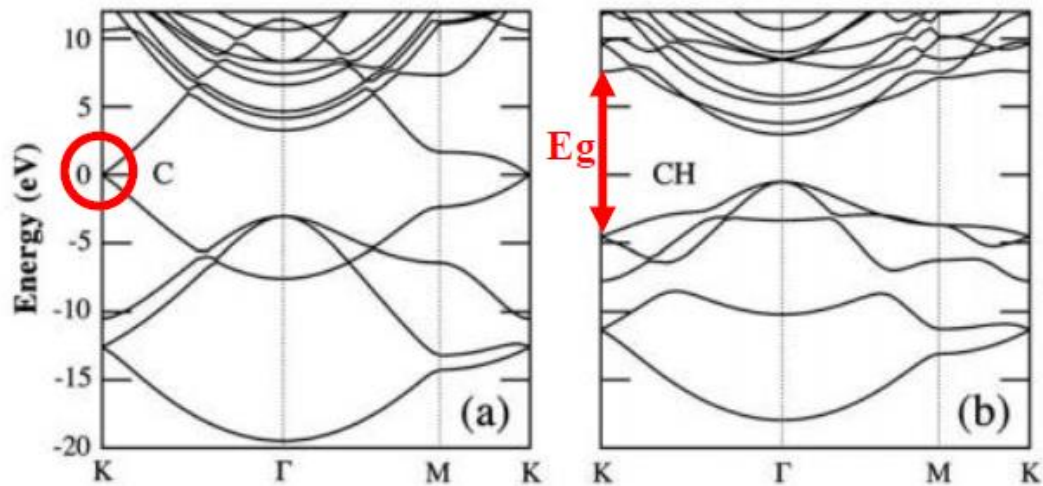


Figure I.10 : Structures de bande du (a) graphène, b) graphane [61]

Lorsque le graphène est partiellement hydrogéné, c'est un semi-conducteur à gap indirect moins large [62]. De plus, ce gap dépend étroitement du degré d'hydrogénation [60, 62]. En effet lors d'une étude expérimentale, Son et *al.* [63] ont étudié l'effet de l'hydrogène sur l'ouverture d'un gap dans une couche de graphène. Dans cette étude, ces chercheurs ont déterminés des énergies de gap à partir de mesure d'absorption sur une couche de graphène hydrogéné, les valeurs obtenues varient entre 1.4 et 4.6 eV selon le degré d'hydrogénation. De plus, la température assure la réversibilité et le retour à l'état initial (graphène).

En plus du fait que l'hydrogène a pour effet l'ouverture du gap, il confère des propriétés magnétiques au graphène. En effet, dans le graphane chaque carbone est en hybridation sp^3 , il est donc lié à 4 voisins. La présence de défauts comme un manque d'hydrogène induit l'apparition de phénomènes magnétique [62] ceci a été prédit théoriquement. Expérimentalement, Eng et *al.* [64] ont mis en évidence la présence d'un ferromagnétisme faible à très faible température (5K).

Les Applications du graphane :

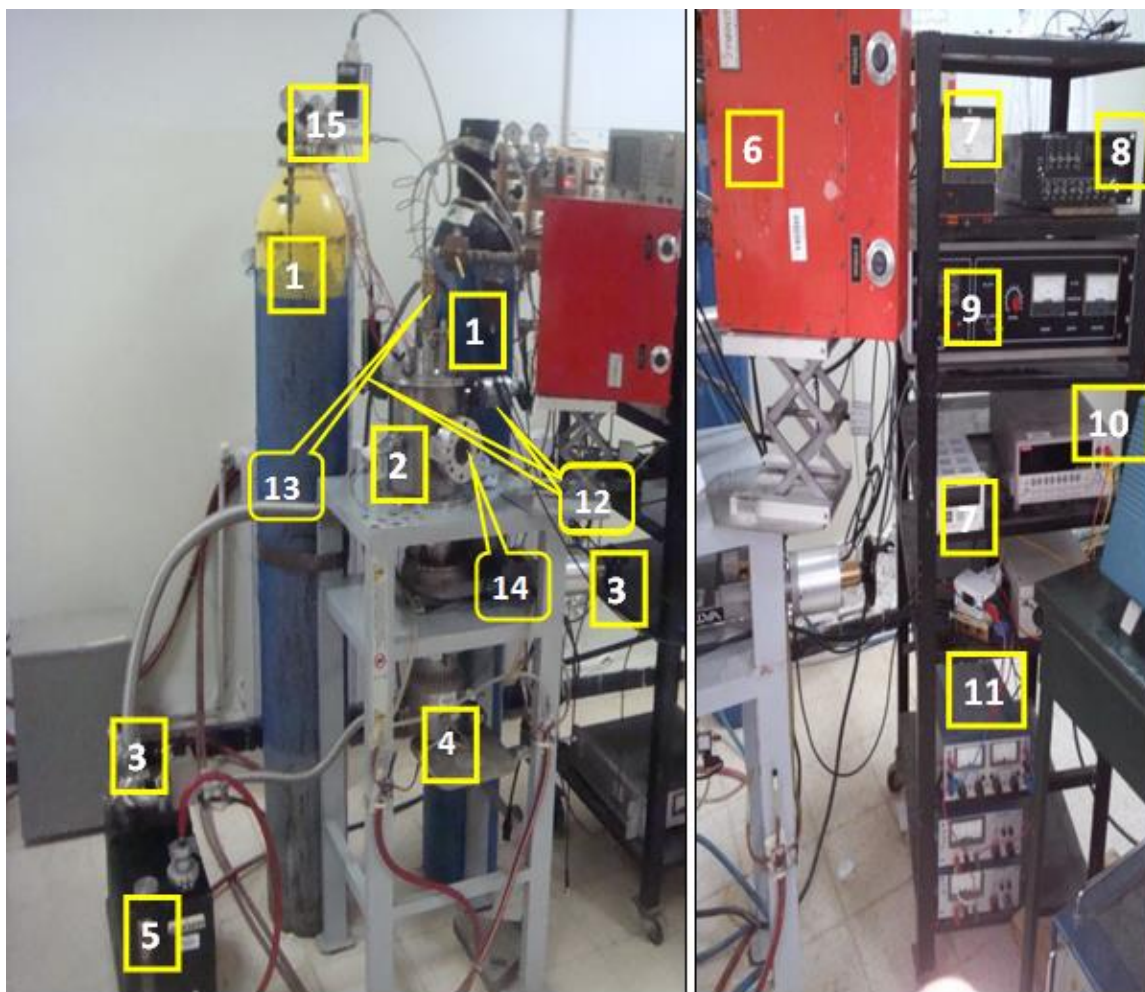
Même si les études théoriques des propriétés du graphène, qu'il soit entièrement ou partiellement hydrogéné, montrent la possibilité d'application dans divers domaines, son utilisation dans la fabrication de transistor et dans le stockage de l'hydrogène reste les applications potentiellement les plus probables

CHAPITRE II :
PROCEDURE EXPERIMENTALE D'ELABORATION
ET DE CARACTERISATION DES COUCHES
MINCES DE CARBONE

II.1. Procédure expérimental d'élaboration

II.1.1. Dispositif expérimental :

L'élaboration des couches minces de carbone a été réalisé à la division « milieu ionisé » au centre de développement des technologies avancées CDTA. Le montage expérimental utilisé pour le dépôt est présenté dans la **Figure II. 1** :



1. Bouteilles de gaz Argon et Oxygène 2. Chambre d'ionisation (Réacteur plasma) 3. Les différentes Vannes de contrôle 4. Pompage secondaire 5. Pompage Primaire 6. Adaptateur d'Impédance 7. Coffrets de gauge primaire et secondaire 8. Contrôleur de débits massique des gazes 9. Générateur RF de puissance 10. Multimètre digitale 11. Banc d'Alimentation DC 12. Gauges de pression 13. Circuit de refroidissement 14. Hublot 15. Débitmètre massique

Figure II.1 : Photographie du dispositif utilisé pour le dépôt de la couche mince de carbone.

Le dépôt a été réalisé dans une chambre cylindrique de 180mm de diamètre et 220mm de hauteur. Elle est équipée d'une cible de carbone (99.999 de pureté) montée sur un magnétron. Une porte substrat (anode) de 98 mm de diamètre est placée parallèlement à 76mm face au magnétron. Le système de pompage est constitué d'une pompe primaire à palettes Alcatel 2033CP pour atteindre une pression de l'ordre de 10^{-3} Torr, la mesure de la pression est faite par une gauge Pirani APT1004 Alcatel connecté à un coffret de gauge ACR1000 Alcatel. Le vide secondaire est obtenu à l'aide d'une pompe secondaire turbo-moléculaire TV Navigator Varian, atteignant une pression de l'ordre de 10^{-5} Torr qui est mesurée par une gauge Penning Alcatel CF2P connecté à un coffret de gauge Alcatel FA101. Les gaz argon pulvérisant (Ar 99.999 de pureté) est envoyé à l'aide des débitmètres Massique MKS (Argon:100sccm) commandé avec un contrôleur de débit de type (MKS 247) à travers une ligne de gaz connecté à l'enceinte. Le magnétron est alimentée avec d'une source de puissance (SAIREM) radiofréquence à 13.56 MHz délivrant une puissance maximal de 600W. Le générateur RF est relié à l'enceinte à travers un adaptateur d'impédance. Une sonde plane de 9mm de diamètre est insérée dans le porte substrat pour la mesure du courant ionique I_s . L'anode et la sonde sont polarisées négativement l'aide d'un ensemble d'alimentations DC variant de 0 à -100 volts. La lecture des différentes mesures électriques V_{DC} et I_s du plasma se fait à l'aide d'un multimètre (KAITHLEY2000). La figure II.2 donne le schéma synoptique du dispositif expérimental.

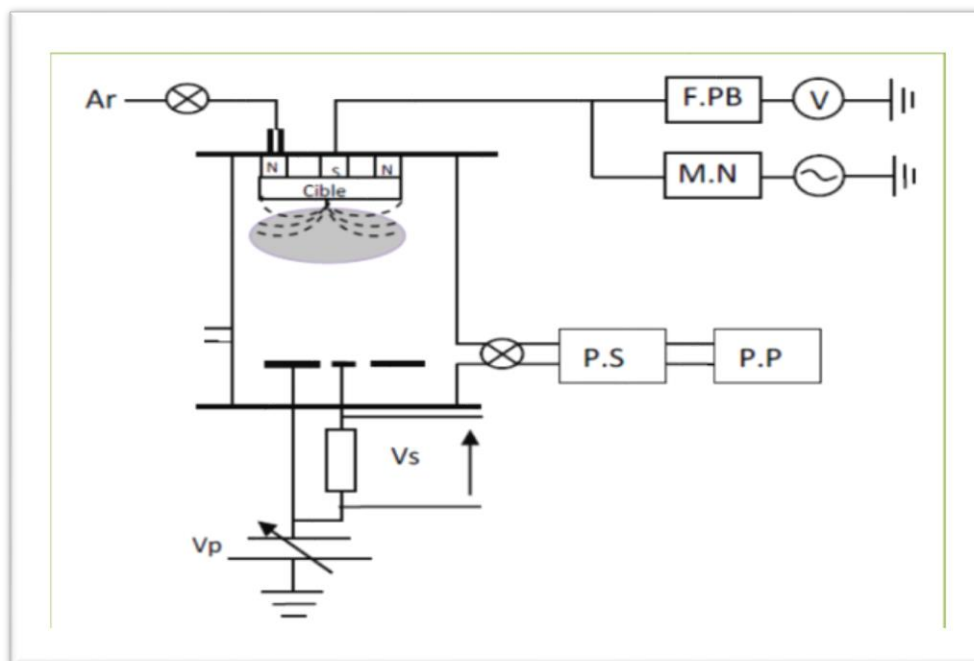


Figure II. 2. Le schéma synoptique du dispositif expérimental.

II.1.2. La préparation des substrats :

Les couches de carbone sont déposées sur du silicium mono cristallin. Le choix du substrat est déterminé par les analyses suivantes:

Raman, Nano indentation, DRX et la mesure de la résistivité et le MEB.

La qualité du dépôt dépend de la propreté et de l'état de surface des substrats. Leur nettoyage est donc une étape très importante avant d'être placés dans le réacteur de dépôt, Pour éliminer les impuretés et les couches natives. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt, et leur uniformité (épaisseur homogène). Ces substrats sont nettoyés principalement en deux étapes :

* **Nettoyage chimique** : les substrats sont nettoyés à l'acetone et l'éthanol dans un l'agitateur ultrasonique pendant 5 min. Les même étapes sont répétées en utilisant (Ultrasonic washing unit). Les substrats de silicium sont nettoyés par l'acide HF dilué à 10% pendant 15s pour enlever l'oxyde natif.

* **Nettoyage par plasma**: avant le dépôt nous utilisons un plasma d'Ar pour un nettoyage in situ. Dans ce cas le porte substrat joue le rôle de la cathode, il est polarisé à 50 Watt pendant 15 min et sous une pression Argon de 200 mTorr et avec un débit de gaz de 15 sccm

II.1.3. Procédure de dépôt :

-**La première étape** : Après le nettoyage chimique, on place l'échantillon dans la chambre du réacteur sur le porte-substrat (anode). On ferme la chambre et on lance le pompage. On commence tout d'abord par le pompage primaire). Lorsque le vide dans la le réacteur atteint 10^{-3} Torr, on bascule en pompage secondaire (pompe secondaire) jusqu'à atteindre un vide ultime de l'ordre de 10^{-6} mbar.

-**La deuxième étape** : On injecte le gaz d'argon avec un débit de 15 sccm,

-**La troisième étape** : Nettoyage in situ, on fixe les paramètres, et ensuite on allume le plasma au niveau du port substrat pour le nettoyage in situ.

-**La quatrième étape** : On cache les substrats par la pièce métallique glissante au sein du réacteur, pour régler les paramètres de dépôt et aussi nettoyer et pulvériser la surface de la cible des impuretés (contamination, oxydation ...).

-La cinquième étape : On enlève le cache métallique face au substrat pour commencer le dépôt, suivant les paramètres présentés dans le Tableau II.1.

Procédé de dépôt PVD par Magnétron RF	
Cible	Carbone 3 pouces, 99.99% de pureté
Substrat	Silicium d'orientation 100
Distance : Cible - Port Echantillon	76 mm
Débit d'argon	15 sccm
Pression	7,5 mTorr
Puissance RF délivré à la cible	150 W
Polarisation de porte échantillon V_p	+11V (flottant); 0V; -30V; -60V; -90V
Temps de dépôt	20 min

Tableau II.1 Paramètres de dépôt

Potentiel flottant :

Lorsqu'un objet ou bien un substrat immergé dans un plasma, et non connecté à source de tension de polarisation. Le courant pompé par cet objet est nul. Les électrons qui possèdent une mobilité plus importante que celle des ions positifs atteignent la surface du substrat en avant, il se forme alors une densité surfacique de charges négatives sur le substrat et par conséquent sa surface se charge négativement par rapport au potentiel plasma, ce qui repousse les électrons et attire les ions positifs.

Le flux d'électrons arrivant sur le substrat décroît donc jusqu'à compenser exactement le flux d'ions. Le substrat se fixe alors à un potentiel inférieur au potentiel plasma, appelé potentiel flottant V_f .

Pour le premier échantillon où le porte-substrat était immergé, on a mesuré une valeur du potentiel flottant $V_f = +11$ V.

(porte-substrat non connecté à source de tension de polarisation)

II.2. Méthodes d'analyses et de caractérisation

Dans cette partie nous allons donner un aperçu des différentes techniques d'analyse que l'on a été amené à utiliser pour caractériser le plasma et les propriétés physico-chimiques de nos dépôts.

II.2.1. Caractérisation du plasma :

Afin d'optimiser le procédé de dépôt, il est nécessaire de disposer de moyens de diagnostic permettant l'analyse du plasma, Deux paramètres électriques ont été mesuré en fonction de la tension de polarisation du porte échantillon : la tension d'auto polarisation V_{dc} et le courant ionique I_s :

II.2.1.1. Tension d'auto-polarisation :

Lors de l'application de la puissance radiofréquence sur la cible, elle va se porter à une tension d'auto-polarisation V_{dc} . Ce phénomène est généré en raison de l'oscillation du champ électrique. Les électrons qui portent une charge négative et les ions positifs vont être alternativement attirés puis repoussés vers la cible. En régime permanent, les flux d'électrons et d'ions positifs qui arrivent à la cible doivent être égaux sur une période [67]. Mais de fait que les ions et les électrons ne présentent pas la même mobilité, la cible va se porter donc à un potentiel d'auto-polarisation V_{DC} inférieur au potentiel plasma. Ce potentiel est le responsable du bombardement énergétique de la cible par les ions positifs et donc très utile pour la pulvérisation cathodique.

II.2.1.2. Courant ionique :

La quantité du flux d'ions arrivant sur le substrat a un effet très important sur la croissance et les propriétés de la couche. L'estimation de ce flux se fait par la mesure du courant ionique I_s à l'aide de la sonde plane. Les mesures de la tension d'auto-polarisation et du courant ionique sont faites à l'aide d'un multimètre KETHLY 2000. Ces mesures permettent d'assurer une bonne reproductibilité des films ayant des qualités souhaitées.

II.2.2. Caractérisation des couches minces de carbone :

II.2.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir une image fortement agrandie de la surface d'échantillons épais, mais aussi d'en analyser la composition. Pour cela, un faisceau d'électrons est focalisé sur l'échantillon qui réémet d'autres électrons et des rayons X (figure II.5) L'analyse de ces électrons secondaires permet de déduire la topographie de l'échantillon, et l'analyse des rayons X permet de connaître la composition chimique [66].

La caractérisation morphologique a été réalisée au CDTA, par un microscope électronique de marque JEOL-JSM636DLV (Fig.II.6).

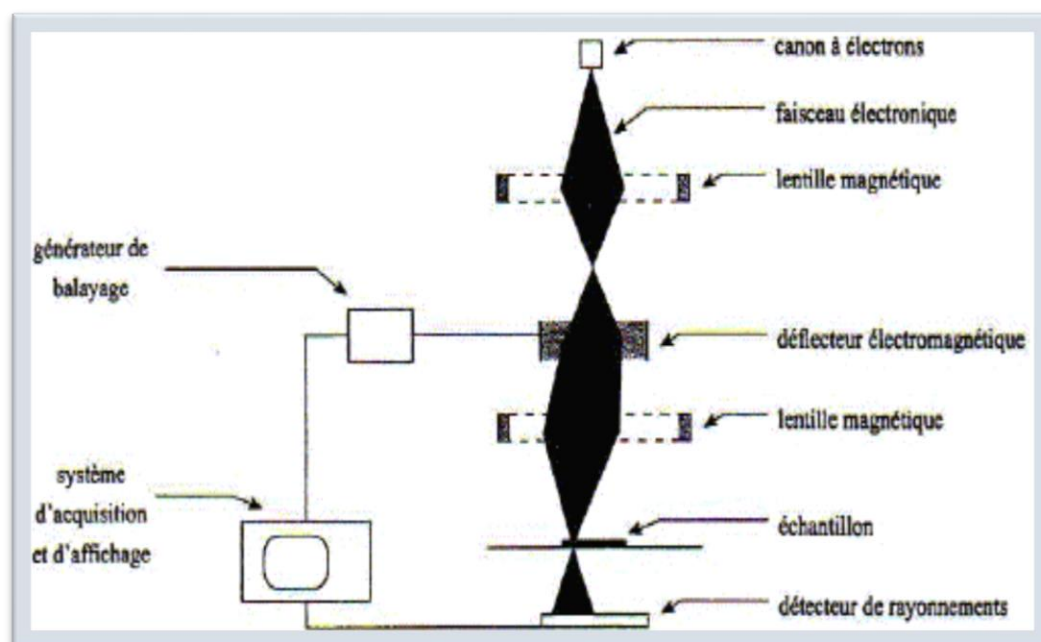


Figure II.3 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [66]



Figure II.4 : image de Microscopie électronique à balayage (MEB)

MEB	
Informations principales	<ul style="list-style-type: none"> -Morphologie -Effet de relief, rugosité -Profondeur de champ -Grandissements de 10 x à 500.000 x -Imagerie de la répartition d'inhomogénéités de composition (sans identification de éléments)
Informations absentes	<ul style="list-style-type: none"> -Pas d'information structurale autre que les formes cristallines "macroscopiques" en standard, mais possible en EBSP -Info de relief (Z) relative
Résolution latérale	1.2nm ultime, jusqu'à 10 à 50nm en pratique. Dépendant de l'énergie, du courant et du type de MEB (source, optique, détection.)
Epaisseur concernée	1-10 nm en SEI 100 nm en BEI
Exigences principales de préparation	<ul style="list-style-type: none"> -Tenue au vide et conducteur en MEB conventionnel -Tenue au vide uniquement en MEB HR à basse tension. -solvants et isolants possibles en MEB Low Vac. ou environnemental

Tableau II.2: des informations complémentaires sur le MEB.

II.2.2.2. Spectroscopie Raman:

La spectroscopie Raman est une technique de spectroscopie moléculaire (non destructive) qui repose sur l'interaction de laser avec la matière pour obtenir des informations sur la composition ou les caractéristiques de la matière étudiée (Fig.II.7). Les informations obtenues par spectroscopie Raman résultent d'un processus de diffusion de la lumière. La spectroscopie Raman permet d'obtenir des informations sur les vibrations intra- et intermoléculaires et peut fournir des données complémentaires pour mieux comprendre la réaction. La spectroscopie Raman définit le spectre caractéristique des vibrations d'une molécule (« empreinte moléculaire »), dans le but d'identifier une substance [67]. Cependant, elle permet aussi d'obtenir des informations supplémentaires sur les modes de fréquence inférieures et sur les vibrations caractéristiques des réseaux cristallins et des structures moléculaires. Les analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées au de caractérisation du CDTA par un dispositif de type HORIBA Scientific (Fig.II.6).

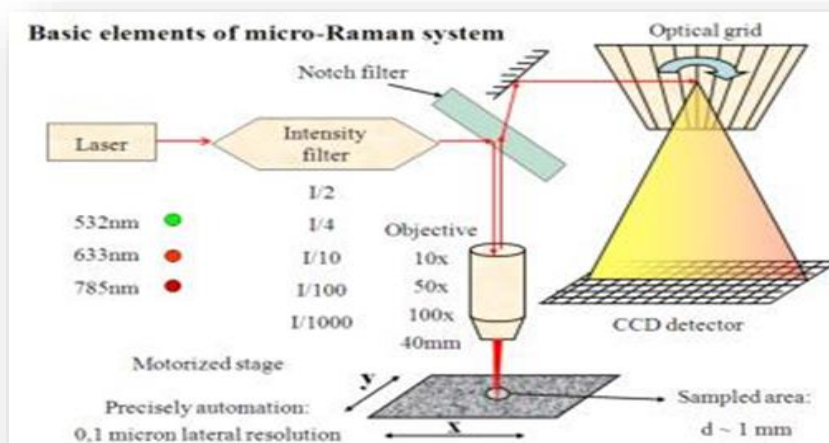


Figure II.5: schéma descriptif de spectroscopie Raman

- Domain of UV: 532nm (He-Cd)- Power 32mw
- Domain of visible: 633nm (HeNe, rouge) –Power 17 mW
- Domain NEAR IR: 785nm (diode laser) –Power 90mw



Figure II.6 : image de spectroscopie Raman

II.2.2.3. Nano indentation :

La nano indentation est une technique d'indentation instrumentée permettant la détermination des propriétés mécaniques locales des matériaux. Elle peut aussi bien être appliquée aux matériaux massifs qu'aux revêtements ou couches minces.

Le principe de nano indentation consiste à mesurer la profondeur d'enfoncement d'un indenteur de géométrie connue dans un matériau dans le but d'obtenir ses propriétés élastoplastiques. Les informations recueillies permettent ensuite de déterminer la nano-dureté, le module d'Young, la résistance à l'usure et la ténacité de l'échantillon.

Les mesures obtenues après l'essai de Nano indentation permettent de tracer la courbe d'indentation (force-pénétration), à partir lequel on détermine les propriétés mécaniques du matériau [68].

Les mesures de Nano indentation ont été réalisé au laboratoire de caractérisation de CDTA en utilisant le dispositif de marque CSM avec un Nano indenteur de type Berkovich.



Figure II.7. Image de dispositif du nano indentation.

La pointe utilisée sur notre appareillage est une pointe Berkovich (géométrie pyramidale à base triangulaire).



Figure II.8. Image de Nano indenteur de type Berkovich

CHAPITRE III :
RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Diagnostic du plasma

Pour ne tenir compte que de l'influence de la tension de polarisation du substrat les couches déposées, les valeurs de la puissance injectée (150 W) dans le réacteur et de la pression (7,5 mTorr) dans la chambre ont été figées. Nous avons aussi étudié le comportement des paramètres du plasma contrôlant le procédé de dépôt : à savoir la tension d'autopolarisation au niveau de la cible et le flux du courant ionique arrivant sur le substrat.

III.1.1. Tension d'autopolarisation :

Afin de vulgariser les variations de l'énergie des ions positifs bombardant la cible, nous avons mesuré la tension d'auto-polarisation de la décharge. Son évolution en fonction de la tension de polarisation du substrat V_P est présentée dans la figure III.1.

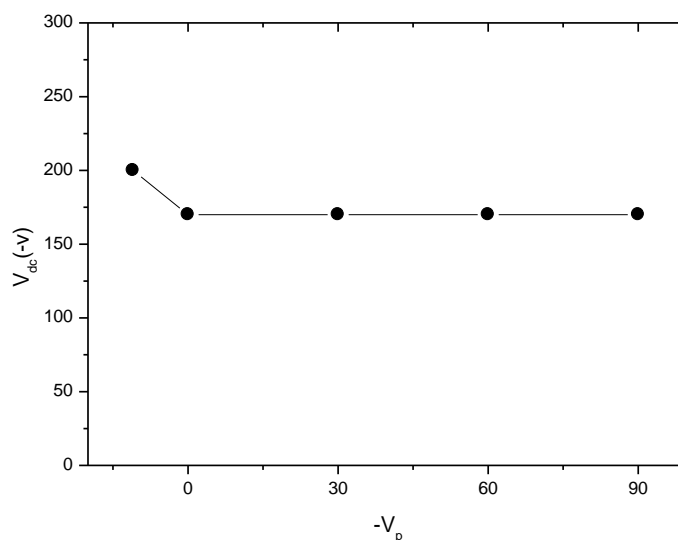


Figure III.1. L'évolution de la tension d'auto polarisation V_{DC} en fonction de la tension de polarisation du substrat V_P .

Nous observons à partir de la figure III.1 que la tension d'auto polarisation V_{dc} ne subit aucune variation significative en faisant varier la polarisation du substrat, sauf au potentiel flottant de V_p . Cela peut être dû au fait que le potentiel flottant de l'électrode est positif attire plus d'électrons du plasma ce qui va induire un potentiel plasma plus important et une tension V_{dc} élevée.

Une tension V_{dc} constant conduit à un bombardement la cible avec la même énergie les ions positifs. D'où un taux de pulvérisation de la cible reste pratiquement inchangé.

III.1.2. Densité de courant ionique

La densité de courant ionique I_s nous renseigne sur le flux d'ions bombardant le porte-substrat, elle a été mesurée et est représentée dans la figure III.2 en fonction de la tension de polarisation du substrat V_p .

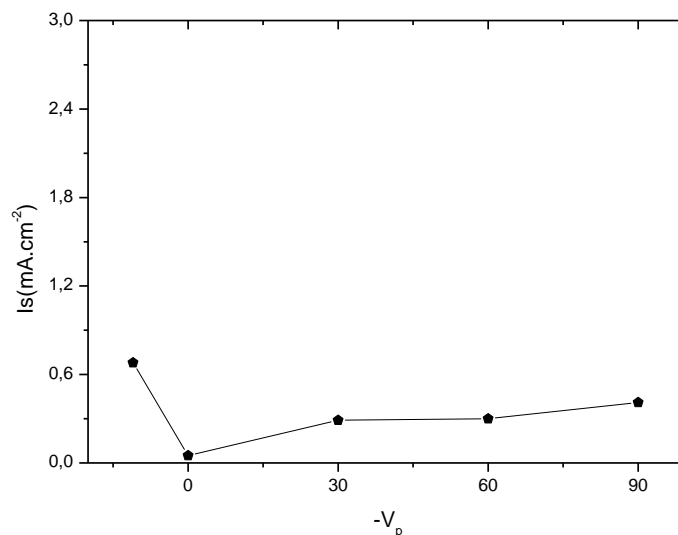


Figure III. 2 Densité de courant ionique I_s en fonction de la tension de polarisation du substrat V_p .

Nous remarquons qu'il n'y a pas une variation, donc la densité de courant ionique reste constante avec l'augmentation de la polarisation négative, sauf au potentiel flottant de V_p , nous remarquons une légère variation. Ça vaut dire que le même flux d'ions arrive à ce dernier.

III.2. Caractérisation des couches de carbone

III.2.1. Mesure de l'épaisseur :

Les épaisseurs des couches de carbone déposées ont été mesurées à l'aide des images obtenues par MEB

La figure III.3 représente l'image obtenue par MEB des films du carbone déposé à un potentiel flottant $V_f = + 11V$. La valeur de l'épaisseur est de $0.250\mu m$.

Par contre les autres épaisseurs de différentes polarisations (0 V) (-30 V) (-60 V) (-90 V), on n'a pas réussi les mesurer. Il y'a une mauvaise adhérence au substrat. La couche c'est détachée

du substrat, cela est dû au stress compressif qui a tendance à décoller la couche de la surface du substrat.

D'autres travaux [69] ont montrés que l'épaisseur de la couche en croissance diminue avec la tension polarisation négative du substrat. Cette évolution revient à l'augmentation de l'énergie des ions positifs bombardant la couche en croissance ce qui mène à la condensation de ces dernières, et par conséquent l'obtention des films moins épais.

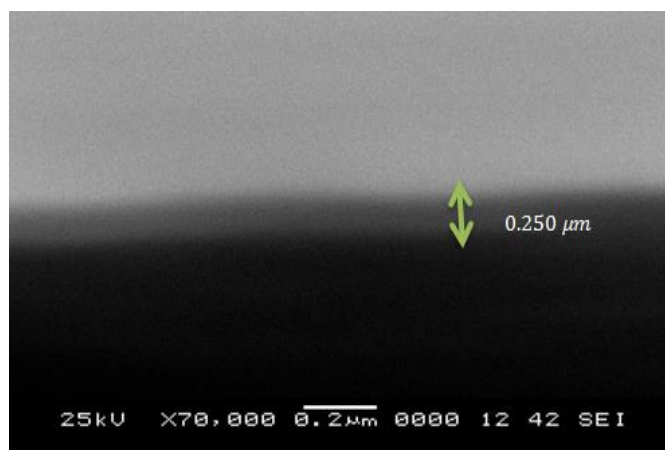


Figure III.3. Image MEB des films de carbone déposé à V_f

III.2.2. Caractérisation structural

III.2.2.1. Spectroscopie Raman

Les couches minces de carbone élaborés à différentes tensions de polarisation du substrat ont été caractérisées par spectroscopie Raman à l'aide d'un spectroscope de type (HORIBA Scientific) et en utilisant un faisceau de longueur d'onde d'excitation $\lambda = 633 \text{ nm}$

Les spectres obtenus sont présentés dans la figure III.4. Nous remarquons l'apparition des pics centrés à 1355 cm^{-1} , 1555 cm^{-1} , ce sont des pics caractéristiques de modes de vibrations de carbone. L'identification de ces pics de carbone a été faite à l'aide de la base de données (Bio-Rad Laboratories Informatics Division RVX)

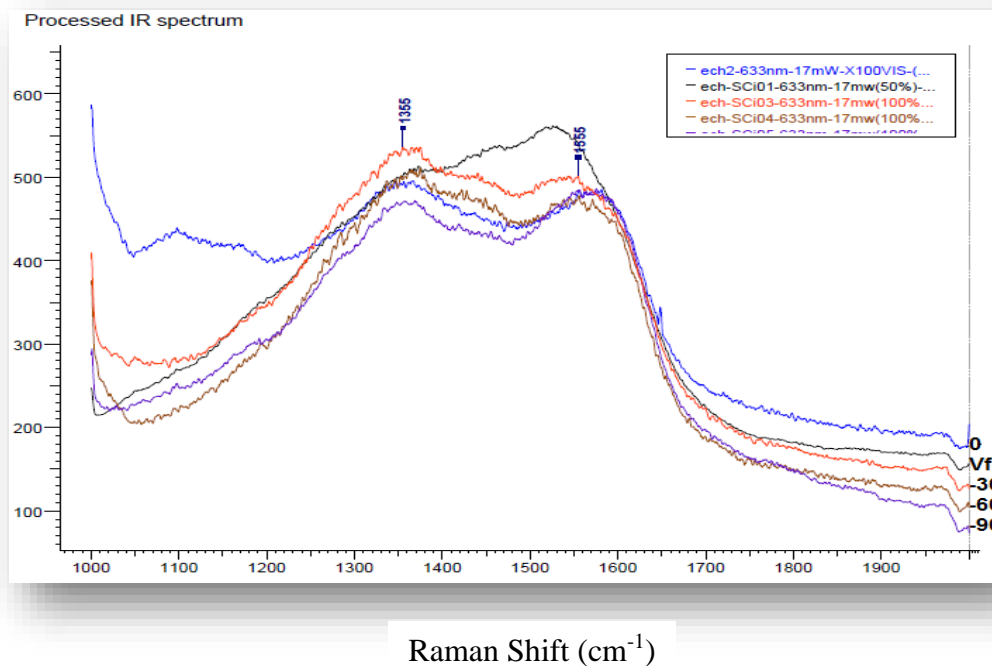


Figure III.4. Spectres Raman des couches de carbone déposées à différentes polarisation de substrats.

La figure III.5 montre les deux pics situés à 1355 cm^{-1} (pic 1) et 1555 cm^{-1} (pic 2), les spectres Raman des films de carbone ont deux pics principaux, le pic D autour de 1350 cm^{-1} , et le pic G vers 1560 cm^{-1} , symétrie du carbone lié graphitique sp^2 . [70,71,72].

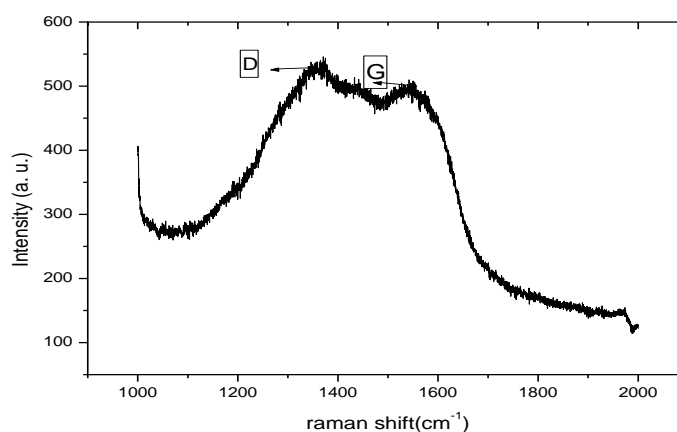


Figure III.5. Spectres Raman pour le film déposé à $V_p = -30\text{V}$

Dans la figure III.6. Nous remarquons l'augmentation du rapport d'intensité $I(D)/I(G)$ entre $V_f = +11$ et (-30 V) . Ensuite il ne subit aucune variation significative entre (-30 V) et (-90 V)

Dans une étude Raman a été menée par Ferrari et *al.* [73] sur le carbone, un modèle en trois étapes a été proposé pour l'interprétation des spectres.

Au stade 2 de ce modèle, l'augmentation du rapport d'intensité $I(D) / I(G)$ avec le décalage vers le haut de la position du pic G, a été associé à une augmentation du nombre et regroupement des sites sp^2 en anneaux ordonnés. Selon cette interprétation, les résultats présentés à la figure III.6 suggèrent que l'augmentation de la valeur de la polarisation négative du substrat favorise le désordre de la phase sp^2 .

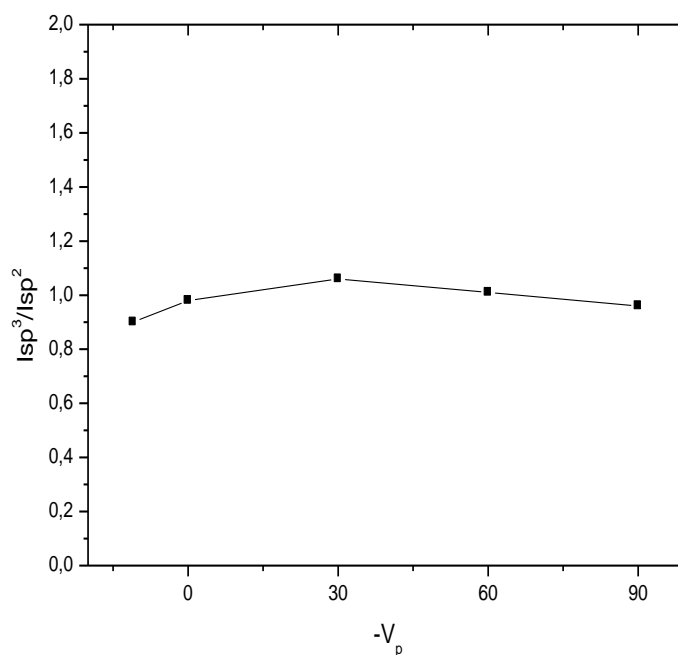


Figure III.6. Le rapport d'intensité sp^3/sp^2

III.2.3. Caractérisation morphologique par MEB

La figure III.7 représente les images obtenues par MEB des films du carbone déposés à différentes polarisations de substrats.

-pour l'image de la couche déposée à V_F , nous observons une surface lisse et partiellement homogène, il y'a des sites où le dépôt s'est arraché par soi-même.

- Pour l'observation de l'image de la couche déposée à V_p (0 V) et (-90 V) et (-30V) nous remarquons qu'il y'a un stress vers le haut qui décolle la couche de surface, aussi une mauvaise adhésion au substrat.

Nous observons aussi l'apparition des clusters sur la surface de manière dispersée. D'autres travaux [69], ont montrés que la surface des échantillons devient plus homogène et la taille des clusters diminue en augmentant la polarisation négative du substrat. Ils ont pu expliquer l'amélioration de l'homogénéité de la surface par l'apport de plus d'énergie due au bombardement énergétique des ions positifs, ce qui mène à l'amélioration de la migration des atomes sur la surface.

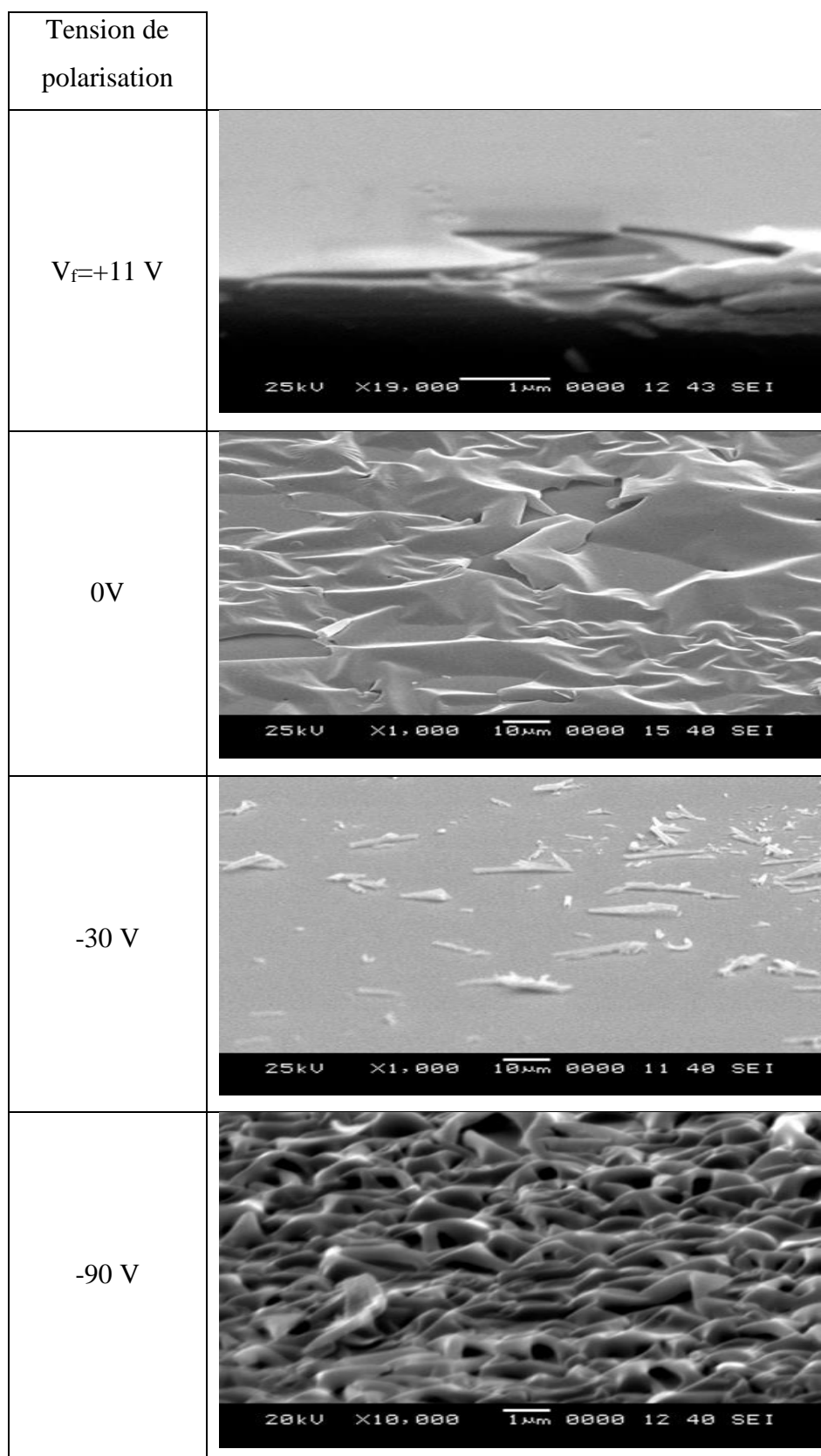


Figure III.7. Les images obtenues par MEB des films du carbone déposé à différentes polarisations de substrats.

II.2.4. Nano indentation :

La technique de nano-indentation nous a permis de tracer le graphe du module d'élasticité E et de la dureté Vickers HV en fonction de la polarisation de substrats.

III.2.4.1. Module d'élasticité :

La figure III.8 représente l'évolution du module d'élasticité en fonction de la polarisation du porte échantillon.

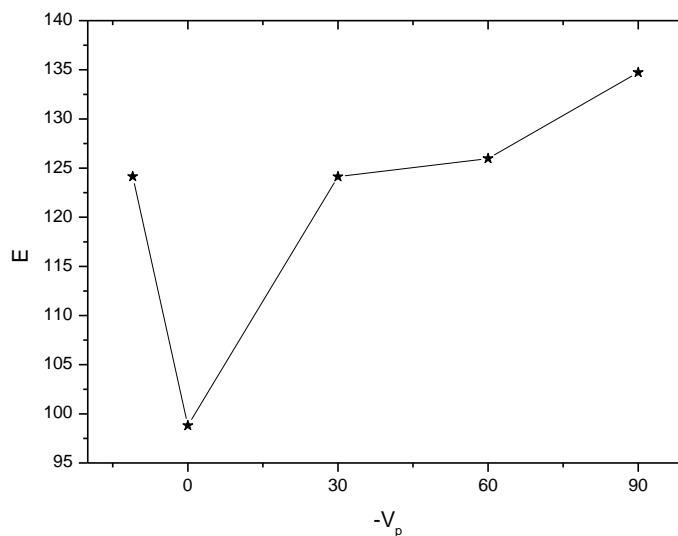


Figure III.8. L'évolution du module d'élasticité en fonction de la polarisation de substrats

Nous remarquons la diminution du module d'élasticité de V_F à 0 V, suivi par l'augmentation entre 0 V et -90V.

On explique l'augmentation du module d'élasticité à -90 V par le fait que la forte augmentation de la taille des grains à cette même tension de polarisation du substrat entraîne une amélioration de l'élasticité du matériau, et la diminution à 0V par la création des défauts à cause du bombardement de la surface du film par des ions plus énergétiques pendant le dépôt, ce qui mène à la diminution de la taille des grains et par conséquent la diminution de l'élasticité du matériau [69].

III.2.4.2. La dureté Vicker :

La figure III.9 représente l'évolution de la dureté Vicker en fonction de la polarisation du porte échantillon.

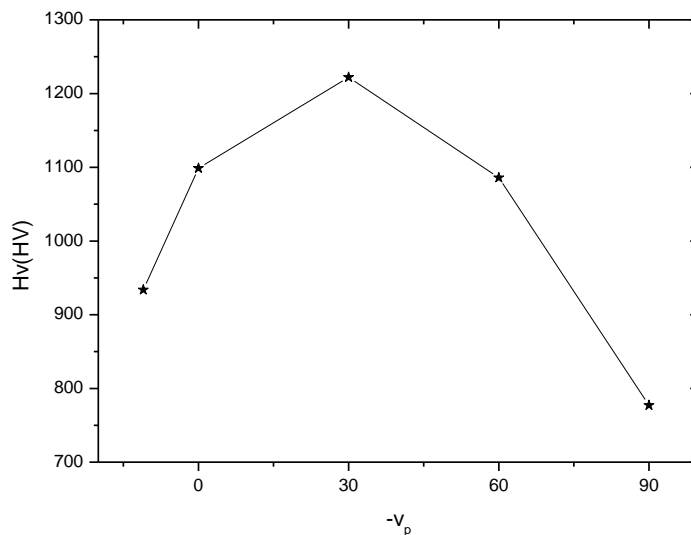


Figure III.9. L'évolution de la dureté Vickers en fonction de la tension de polarisation de substrats

Dans la figure III.9 nous remarquons que la dureté augmente entre (V_F et -30 V) de la tension de la polarisation du substrat V_p et diminue entre -30 V et -90 V. Cette évolution s'explique par le changement de la taille des grains. La dureté varie inversement proportionnel à la taille des grains [69].

CONCLUSION

Durant la préparation de ce mémoire, nous avons étudié l'effet de la polarisation du substrat sur les propriétés des couches minces de carbone élaborées par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence.

Dans ce contexte, nous avons adopté la démarche suivante:

Nous avons consacré dans la première partie la caractérisation électrique du plasma. Nous avons mis en évidence le comportement de la tension d'autopolarisation V_{dc} et du courant ionique I_s en faisant varier la polarisation de substrats V_p . L'étude électrique de la décharge à montrer que la polarisation de substrat n'a pas d'influence sur ces deux paramètres électriques du plasma.

En revanche, la deuxième partie est consacrée à l'élaboration des couches minces de carbone sur substrats de silicium monocristalline sous différentes valeurs de la tension polarisations du porte échantillon.

Pour l'étude des propriétés des couches de carbone élaborées, plusieurs techniques de caractérisation ont été réalisées: la Nano indentation pour l'étude des propriétés mécaniques, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie Raman.

L'étude structurel réalisée par spectroscopie Raman nous ont permet de mettre en évidence les phases mal cristallisées. Et on a constaté que des orbitales sp^2 dominant le spectre Raman avec une bande intense nommée G à 1560 cm^{-1} . Pourtant, si le graphite présente des défauts dans sa structure, le spectre est modifié en particulier par l'apparition d'une bande D vers 1350 cm^{-1} .

Dans le cas des carbones amorphes et désordonnés, le spectre Raman est dominé par les bandes G et D et donc par une composante sp^2 des liaisons carbone. Une classification du désordre partant du graphite au carbone amorphe pour évaluer et les spectres Raman. Ceux-ci sont considérés comme dépendant des propriétés de rapport sp^2/sp^3

L'étude morphologique par MEB de notre cas montre que l'application d'une tension négative au porte-substrats entraîne une mal adhérence et aussi le décolle de la couche de surface a cause l'effet de stress.

La mesure du module de Young et de la dureté Vickers par Nano indentation montre que la couche la plus élastique est celle élaborée à -90 V et que la meilleure dureté obtenue été à -30 V.

Les perspectives que nous envisageons sont :

- Quelques caractérisations complémentaires telles que DRX identification de toutes les phases.
(La taille des grains, Détermination du coefficient de texturation)
- la mesure de la résistivité par la méthode quatre pointes.

LA BIBLIOGRAPHIE :

- [1] www.wikipedia.org/wiki/couche_mince.
- [2] www.wikipedia.org/wiki/couche_mince
- [3] Hidalgo. H, « Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde », thèse de doctorat, Université de Limoges, 2003
- [4] Bryant. W. A., Mater. J. Sci, 12, 1285, 1977
- [5] Wasa. K., Kitabatake. M., Adachi. M., « Thin film materials technology-Sputtering of Compound Materials'' William Andrew publishing, 2004
- [6] Santucci. CV., « Elaboration et caractérisation de couches minces polymères par CVD et photo-CVD pour des applications optiques originales », Thèse Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2009 compound Materials'' William Andrew publishing, 2004
- [7] Natsume. Y., Sakata. H., Hirayama. T., and Yanagita. H. J., Phys. Status Solidi a, P. 148, 485, 1995
- [8] Suntola. T., Thin Solid Films 1, 216, 84, 1992
- [9] Aronovich. J., Ortiz. A and Bube. R. H and J. Vac. Sci. Technol, 16, 994, 1979
- [10] Perednis. D and Gauckler. L. G., J. of Electroceramics, 14, 103, 2005
- [11] Brinker. C. J, Frye. G. C., Ward. K. J., and Ashley. C. G., J. Non-Cryst. Solids, 121, P. 1-3, 294, 1994
- [12] Norton. D. P., Heo. Y. W., Ivill. M. P., Pearton. K. IP. S. J., MF, materials today, 2004
- [13] Chen. C.C., Nasrallah. M. M., and Anderson. A. u., J. Electrochem. Soc., 12, 140, 3555, 2003
- [14] Brinker. C. J, Frye. G. C., hurd. A. J., and Ashley. C. G., Thin Solid Films, 1, 201, 97, 1991
- [15] Hariech. S., « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », Thèse de magister, université Constantine, 2009
- [16] Mennad. A., « Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications », Revue des Energies Renouvelables, Vol. 18, n°4, p- 719. 713, 2015
- [17] Darut. G., « Elaboration de revêtement à structure sub-micrométrique par application tri-pologiques par projection plasma de suspension », Thèse Doctorat, Université de Li-moges, France, 2010
- [18] Aissaoui. O., « Etude des propriétés physiques des couches minces de structure chalcopyrite », Thèse Doctorat, Universite BADJI Mokhtar, Algerie, 2011

- [19] Bouzid. K., « Elaboration et caractérisations des couches minces ZnO par pyrolyse-pulvérisation par ultrasons et applications », Université KASDI Merbah - Ouargla, Algérie, 2012
- [20] Billard. A., Perry. F., « Pulvérisation cathodique magnétron », Techniques de l'Ingénieur M 1654, 1-17.
- [21] Hashmi. S., Comprehensive materials processing. Newnes, 2014
- [22] TRANCHANT. J., « Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron positionnée pour l'ingénierie de contraintes - cas du MoCr et de nano-canaux de carbone », Thèse doctorat, Université de Nantes, France, 2007
- [23] Chapman. B., Glow Discharge Processes, J. Wiley & Sons, New York, USA, 1980
- [24] Rossnagel. S. M., Cuomo and Westwood. W. D., "Handbook of Plasma Processing Technology", Noyes Publications, 1990
- [25] Hess. K. R., et Harrison. W. W., Anal. Chem., 60, 691, 1988
- [26] Rossnagel. S. M., « Thin film deposition with physical vapor deposition and related technologies », J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 21, no 5, p. S74-S87, 2003
- [27] BEJAOU, A., « Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre (II) (CUO) : Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz », Th.doc : Sciences pour l'Ingénieur, Université Aix Marseille et de l'Université de Carthage 2013
- [28] Abir, B., « Diagnostic des plasmas par la sonde électrostatique de Langmuir », Thèse mastre, Université Kasdi Merbah Ourgla, 2013
- [29] Chapman, B., Glow Discharge Processes 1980, USA: John Wiley & Sons
- [30] Aisenberg. S. and R. Chabot, Ion-Beam « Deposition of Thin Films of Diamond like Carbon », J. Phys. D. Appl. Phys., vol. 42, n°7, p. 2953-2958, 1971
- [31] Grill. A. and V. Patel « Characterization of diamond like carbon by infrared spectroscopy? », J. Phys. D. Appl. Phys., vol. 600n°7, p. 2089-2091, 1992
- [32] Donnet. C. et al. « Solid state ¹³C and ¹H nuclear magnetic resonance investigations of hydrogenated amorphous Carbon », J. Appl. Phys., vol. 85, n°6, p. 3264-3270,1999
- [33] Meyerson. B. and F.W. Smith « Electrical and optical properties of hydrogenated amorphous carbon films », J.n Non-Crystalline Solids., n°35, p. 435-440,1980
- [34] Ilie. A., et al. « Photoconductivity and electronic transport in tetrahedral amorphous carbon and hydrogenated tetrahedral amorphous carbon », J. Appl. Phys., Vol. 84, n°10, p. 5575-5582,1998
- [35] Grill. A "Electrical and optical properties of diamond-like carbon", Thin Solid Films », vol. 355–356: p. 189-193, 1999
- [36] Singh. R.A., et al. « DLC nano-dot surfaces for tribological applications in MEMS devices », Appl. Surface Science., vol. 257, n°8, p. 3153-3157, 2011
- [37] Silva. S.R.P., « Properties of amorphous carbon », 2003: Iet.

- [38] Jayatissa. A.H. et al. « Characterization of diamond-like carbon clusters deposited by pulsed ArF laser deposition. Carbon », Vol. 38, n°8, p. 1145-1151, 2000
- [39] Kroto. H. W., et al., “ C60: Buckminsterfullerene ” Nature, vol. 318, n°6042, p. 162-163, 1985
- [40] Iijima. S., “ Helical microtubules of graphitic carbon ” Nature, vol. 354, n°6348, p. 56-58, 1991
- [41] Wallace. P.R., “ The Band Theory of Graphite ”, Phys. Rev. ”, vol. 71, n°9, p. 622-634, 1947
- [42] Novoselov. K.S., et al., « Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films », Science, vol. 306, n°5696, p. 666-669, 2004
- [43] Stolyarova. E., et al., « High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of mesoscopic graphene sheets on an insulating surface », Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, vol. 104, n°22, p. 9209-9212, 2007
- [44] Geim. A.K. and K.S. Novoselov, “ The rise of graphene ”. Nat Mater, vol. 6, n°3, p. 183-191, 2007
- [45] Novoselov. K.S., et al., « Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene », Nature, vol. 438, n°7065, p. 197-200, 2005
- [46] Morozov. S.V., et al., « Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer », Phys. Rev. Lett., vol. 10, n°1, p. 016602, 2008
- [47] Du. X., et al., « Approaching ballistic transport in suspended graphene », Nat Nano, vol. 3, n°8, p. 491-495, 2008
- [48] Nair. R.R., et al., « Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene », Science, 2008.
- [49] Bae. S., et al., « Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes », Nat Nano, vol. 5, n°8, p. 574-578, 2008
- [50] Balandin. A.A., et al., « Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene », Nano Letters, vol. 8, n°3, p. 902-907, 2008
- [51] Seol. J.H., et al., « Two-dimensional phonon transport in supported graphene », Science, vol. 328, n°5975, p. 213-6, 2010
- [52] Lee. C., et al., « Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene », Science, vol. 321, n°5887, p. 385-388, 2010
- [53] Berger. C., et al., « Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics », J. Phys. Chemistry B, vol. 108, n°52, p. 19912-19916, 2008
- [54] Hass. J., et al., « Highly ordered graphene for two dimensional electronics », Appl. Phys. Letters, vol. 89, n°14, p. 143106, 2006

- [55] Shahil. K.M.F. and A.A. Balandin, « Thermal properties of graphene and multilayer graphene : Applications in thermal interface materials », Solid State Communications, vol. 152, n°15, p. 1331-1340, 2012
- [56] Ghosh. S., et al., « Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits », Appl. Phys. Lett., vol. 92, n°15, p. 151911, 2008
- [57] Novoselov. K.S., et al., “ A roadmap for graphene” .Nature, Vol. 490, n°7419, p. 192-200, 2012
- [58] Liu. Y., Dong. x and. Chen. P., « Biological and chemical sensors based on graphene materials », Chemical Society Reviews, vol. 41, n°6, p. 2283-2307, 2012
- [59] Sofo. J, Chaudhari. O. S, and Barber. G. O., « Graphane: A two-dimensional hydrocarbon », Phys. Rev. B, vol. 75, n°15, p. 153401, 2007
- [60] Elias. D. C., et al., « Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane », Science, vol. 323, n°5914, p. 610-613, 2009
- [61] Muñoz. E., et al., « The ultimate diamond slab: GraphAne versus graphene », Diamond and Related Materials, vol. 19, n°5, p. 368-373, 2010
- [62] Zhou. J., et al., « Tuning electronic and magnetic properties of graphene by surface modification », Appl. Phys. Lett., vol. 95, n°10, p. 103-108, 2009
- [63] Son. J., et al., « Hydrogenated monolayer graphene with reversible and tunable wide band gap and its field-effect transistor », vol. 7, p. 13-261, 2016
- [64] Eng, A.Y.S., et al., « Searching for Magnetism in Hydrogenated Graphene: Using Highly Hydrogenated Graphene Prepared via Birch Reduction of Graphite Oxides », ACS Nano, vol. 7, n°7, p. 5930-5939, 2013.
- [65] Harris. G. B., « X. Quantitative measurement of preferred orientation in rolled uranium bars », London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci., vol. 43, no 336, p. 113-123, 1952
- [66] B. Rajau « Un microscope électronique à balayage à émission de champ pour l'observation et la microlithographie de nanostructures ».Phototheque CNRS
- [67] https://www.mt.com/fr/fr/home/applications/L1_AutoChem_Applications/Raman-Spectroscopy.html
- [68] <http://www.gcmlab.ca/analyse-de-materiaux/proprietes-mecaniques/nano-indentation/>
- [69] RAHMOUNE. A., << Effet de la tension de polarisation du substrat sur les propriétés des couches minces de cuivre déposées par pulvérisation magnétron>>, diplôme master, 2017
- [70] Dwivedi. N, Yeo R J, Goohpattader P S, Satyanarayana. N., Tripathy S and Bhatia C S 2015 Diamond Relat. Mater. 51 14
- [71] Sun P, Hu M, Zhang F, Ji Y Q, Liu H S, Liu D D and Leng J 2015 Chin. Phys. B 24 067803
- [72] Dai H Y, Cheng X R, Wang C F, Xue Y C and Chen Z P 2015 Optik

126 861.

[73] Ferrari. A. C. and Robertson. J., "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon", Phys. Rev. B, vol. 61, n°20, p. 14-096, 2000