

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par :

M^{elle} : Djellab Sara

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique

Spécialité : Nano Physique

Sujet :

Etude des propriétés physico chimiques de nitrure de vanadium déposé sur des nanotubes de carbone par pulvérisation DC assisté d'un magnétron.

Soutenue le :22.07.2019

Devant le jury :

- | | | |
|------------------------------|------------|------------------|
| • Mr. B. Benrabah | Pr | Président |
| • Mr. D. Senouci | MCB | Examineur |
| • Mr. N.Ouldamadouche | MCA | Encadreur |

Remerciements

Je tiens à remercier, à travers ces quelques lignes, la personne qui a contribué au succès de ce travail, **Dr. N.Ould Hamadouche**, qui a dirigé ce travail, il a été pour moi un guide efficace et je lui dois beaucoup pour les précieux conseils qu'il m'a donnés, en particulier lors de la lecture critique de mon mémoire.

Je remercie **Pr .B. Benrabah** à l'université Ibn Khaldoun d'avoir présidé le Jury de ce mémoire de master.

Mes remerciements sont aussi adressés à **Dr.Dj .Senouci**, maître de conférences à l'université Ibn Khaldoun, de m'avoir fait l'honneur d'être examinateur de ce travail.

Finalement, je remercie tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

DÉDICACE:

Je dédie ce travail à

Mes très chers parents qui ont fait de leurs mieux

Pour que je réussisse dans mes études

Mes frères Abdelhak , Aïssa , mustapha , mohammed ,khalil

Zahra , Om.ElNoun , Hamida , Hanane.

Mes très chère Sœur Bouchra, Souhaib ; Rahef, Lidya , Siraj

Eldine

Mes Fidèles ami (e)s Malika ,Fatima

Et a tous mes amis

Sommaire

Table des matières

Introduction général.....	1
---------------------------	---

Chapitre I Le nitrure de vanadium et les nanotubes de carbone

I- 1 le vanadium.....	3
I-1-1 structure électronique-cristallographie.....	4
I-1-2 propriété physique.....	5
I-2 Application du nitrure de vanadium	5
I-3-Généralité sur les nanotubes de carbone.....	6
I-3-1 Structure.....	6
I-3-2 propriété.....	9
a- les propriétés mécaniques des NTC.....	9
b- les propriétés électrique des NTC.....	10
c- les propriétés électronique des NTC.....	10
d- les propriétés capillarité.....	10
I-4- Hybridation du carbone et liaison moléculaire.....	10
a- Hybridation sp	11
b- Hybridation sp^2	11
c- Hybridation sp^3	11
I-5 Application.....	11

Chapitre II Technique de dépôt et caractérisations

II-1-Introduction.....	17
II-2- Les Technique de dépôt	17.
II-2-1- Dépôts par voie chimique	18
II-2-2 Dépôts par voie physique.....	19
II-2-3 Les plasmas froids	21
II-2- 3-1 Grandeur caractéristique des plasmas froids.....	21
II-2-3-2 Les plasmas chauds	22
II-2-3-3 Les plasmas froids	22

Table des matières

II-2-4 La pulvérisation cathodique par plasma.....	22
II-2-4-1 Procédé Magnétron	24
II-2-5-Mécanisme de croissance des couches minces synthétisées par méthodes PVD.....	26
II-2-5-1 Classification des modes de croissance	27
a- La croissance en îlots (mode Volmer-Weber).....	27
b- La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe)	27
c- La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov).....	28
II-3 Techniques d'analyse des films minces.....	29
II-3-1 La Profilométrie	29
II-3-2-Caractérisations structurales, microstructurales et chimiques des films	31
II-3-2-1 Caractérisations structurales par diffraction des rayons X (DRX)	31
a - Mode θ - 2θ	33
b- mode rocking curve.....	34
II-3-2 -2 Caractérisations microstructurales	35
a - Microscope électronique à balayage (MEB)	35
b- La Microscopie Electronique à Transmission (MET)	36
II-3-3 Caractérisations chimiques	38
a- La Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)	38
b- Spectrométrie RAMAN	40

Chapitre III Résultats et interprétation

III-1 Synthèse de Nanotubes de carbone CNT.....	45
III-2 Encapsulation de CNT avec du nitrure de vanadium VN	46
III-3 Caractérisation des films minces de nitrure de vanadium déposés par PVD	47
III-3-1 Caractérisation structurale par DRX	47
a- Etude de la structure des films minces de VN déposé sur Si par DRX	47

Table des matières

b. Etude de la structure des films minces de VN déposés sur NTC par (DRX)	49
III-3-2 Analyse structurale par Raman	50
III-3-3 Analyse structurale par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	52
a- Etude de la structure des films minces de VN déposé sur Si par MEB	52
b- Etude de la structure des films minces de nitrure de vanadium déposé sur nanotubes de carbone (NTC) par MEB	54
III-4 Analyse structurale par Microscopie Electronique à transmi.....	56
III-5 Analyse structurale par XPS	57
a- Etude de la structure des films minces de VN déposés sur Si par (XPS)	57
b- Etude de la structure des films minces de nitrure de vanadium déposés sur nanotubes de carbone (NTC) par (XPS)	60
Conclusion générale.....	66

Chapitre I

Figure I-1	La structure cristalline du vanadium	3
Figure I-2	La maille de nitrure de vanadium.....	4
Figure I-3	Les coordinance de la structure de nitrure de vanadium.....	4
Figure I-4	Représentations (a) d'un feuillet graphène; (b) d'un NTC mono paroi fermé par deux demi-fullerènes ; (c) du fullerène C60.....	7
Figure I-5	Représentation schématique de la base du plan graphène et de deux structures limites Dites zigzag et armchair.....	7
Figure I-6	Représentations schématiques d'un nanotube de carbone (a) biparois et (b) multi parois.....	8
Figure I-7	Evolution de la surface spécifique des NTC en fonction du nombre de parois et du diamètre.....	9
Figure I-8	Hybridation du carbone et liaisons moléculaires.....	11

Chapitre II

Figure II-1	Classification des procédés de dépôt de couches minces.....	18
Figure II-2	Schéma du processus de pulvérisation.....	23
Figure II-3	Principe d'une installation de dépôt par pulvérisation cathodique.....	24
Figure	Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.-4 Représentation schématique d'une cathode magnétron.....	25
Figure II-5	Représentation schématique du procédé magnétron.....	25
Figure II-6	Représentation schématique des modes de croissance des couches minces (a) mode de Volmer-Weber 3D, (b) mode de Frank-van der Merwe ou 2D (c) mode de Stranski-Krastanov ou 2D/3D.....	28
Figure II-7	Profilomètre DEKTAK 8 de la société VEECO.....	30
Figure II-8	exemples de profil de mesure de marche obtenu par profilométrie.....	30

Figure II-9 Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h,k et l.....	32
Figure II-10 Schéma du montage θ - 2θ	33
Figure II-11 Visualisation des plans (hkl) lors de l'analyse DRX en mode rocking curve (b) exemple de diagramme obtenu.....	35
Figure II-12 Images du microscope électronique à balayage (MEB), (a) un JEOL type JSM 6400F, (b) JEOL 7600F.....	37
Figure II-13 Schéma en coupe d'un microscope électronique à transmission et (b) photo de microscope Hitachi HF2000.....	37
Figure II-14 Diagramme énergétique des photoélectrons mesurés en XPS.....	40
Figure II-15 Diffusion de la lumière dans un milieu.....	41
Figure II-16 Principe de la spectroscopie Raman.....	42

Chapitre III

Figure III-1 Images MEB ET TEM de nanotubes de carbone en multi-feuillets.....	45
Figure III-2 Représentation schématique du réacteur de dépôt de ZnO par RF.....	46
Figure III-3 Schéma représentatif des différentes étapes du procédé utilisé pour l'encapsulation de tapis de nanotubes de carbone par de l'oxyde du Zinc.....	47
Figure III-4 Diagramme de diffraction des rayons X des films minces de vanadium déposés sur un substrat de silicium (VN/Si).....	48
Figure III-5 Diagramme RDX dunitrure de vanadium déposé sur NTC.....	49
Figure III-6 Décalage RAMAN des films VN/NTCs.....	51
Figure III-7 Décalage RAMAN des films VN/NTCs.....	52
Figure III-8 Images MEB de la surface des différentes épaisseurs de nitrure de vanadium déposé sur des substrats de silicium.....	53

Figure III-9 Images MEB de la tranche des différentes épaisseurs de nitrure de vanadium déposé sur des substrats de silicium.....	54
Figure III-10 Images MEB de la surface des différentes épaisseurs du nitrure de vanadium déposés sur des nanotubes de carbone.....	55
Figure III-11 Images MEB en section des différentes épaisseurs du VN déposés sur du nanotube de carbone.....	56
Figure III-12 Image TEM des films VN déposés sur NTC.....	57
Figure III-13 Spectre large des films nitrure de vanadium d'épaisseur 210nm.....	58
Figure III-14 Spectres XPS des films nitrure de vanadium déposés sur un substrat de Si pour les pics de V2.....	59
Figure III-15 Spectres XPS des films nitrure de vanadium déposés sur un substrat de Si pour les pics de N1s.....	59
Figure III-16 Spectres XPS des films nitrure de vanadium déposés sur un substrat de NTC pour les pics de V2p.....	61
Figure III-17 Déconvolution des pour les pics du niveau de cœur V2p.....	62
Figure III-18 Spectres XPS des films VN déposés sur un substrat de Si pour les pics de N1s.....	62
Figure III-19 Déconvolution des pour les pics du niveau de cœur N1s.....	

Liste des figures

...

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

La forte progression démographique mondiale – le nombre d’habitants devra dépassé 9 milliards en 2050 selon l’ONU. De plus, les réserves limitées en combustible fossile et la remise en question du nucléaire conduisent à se tourner vers de nouvelles sources d’énergie qualifiées par énergies propres. La conjugaison de ces trois éléments rend ainsi incontournable le développement des énergies renouvelable (solaire, éolien, biomasse, géothermie). Cependant, elles sont intermittentes pour la plupart et doivent donc être stockées, entre leur conversion sous forme d’énergie électrique et leur utilisation. Parallèlement au développement de nouvelles énergies, la recherche s’est donc également orientée vers les dispositifs de stockage de l’énergie électrique. Plusieurs modes de stockage ont ainsi été étudiés (chimique, cinétique, thermique), et en particulier les accumulateurs électrochimiques ou batteries et les supercondensateurs .

Dans ce contexte, le nitrure de vanadium est un bon candidat en tant que matériau d’électrode pour supercondensateur.

Les objectifs de ce travail portent d'une part sur l'étude des propriétés physico-chimiques de couches de nitrure de vanadium (VN) déposées sur des substrats de silicium et des structures hybrides de nitrure de vanadium déposées sur des multi-feuillets de nanotubes de carbone (VN/NTC) obtenues par pulvérisation cathodique réactive (DC : Décharge continue) respectivement.

Ce manuscrit est structuré en trois chapitres organisés de la manière suivante :

Le premier chapitre dresse l’état d’art des recherches portant sur les deux matériaux étudiés, notamment le nitrure de vanadium et les nanotubes de carbone, en commençant par donner les structures des deux matériaux, leurs principales propriétés physiques et leurs applications.

Le deuxième chapitre décrit les différentes étapes expérimentales suivies dans l’élaboration et la caractérisation des couches minces de nitrure de vanadium. En premier lieu, nous décrivons la technique utilisée pour les dépôts des couches minces de VN et des structures hybrides à base de nitrure de vanadium. Nous présenterons également de manière synthétique, les techniques d’élaboration de films minces en général. En fin du chapitre, nous exposons les techniques d’analyses des couches

Introduction générale

minces, les informations issues de ces analyses et le type d'appareillage utilisé pour évaluer les différentes propriétés physico-chimiques.

En effet, les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces ont été étudiées en détail par différentes techniques : DRX, diffusion Raman, MEB, MET, XPS.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des principaux résultats obtenus à partir des couches minces de nitrure de vanadium déposées sur des substrats de silicium et des substrats de nanotubes de carbone alignés verticalement par pulvérisation réactive assistée d'un magnétron.

Chapitre I

L'état d'art

I -1 Le vanadium

Le vanadium fut découvert en 1801 à Mexico par A.M. Del Rio contesté, puis redécouvert en 1831 par N. G. Selfström à Falun, en Suède. Etymologie du nom vient de Vanadis, déesse de la beauté dans la mythologie scandinave.

Le vanadium, classé parmi les 22ème éléments les plus répandus dans toute la lithosphère, est situé à des niveaux de concentrations peu élevés : 0,07 % en moyenne, pouvant aller jusqu'à 2%. Le vanadium se rencontre dans la nature sous forme de composés chimiques présents dans plus de 65 espèces de minerais, que l'on trouve également dans les roches, dans les minerais de fer et dans les gisements de pétrole.

Le vanadium est l'élément chimique de symbole V, de numéro atomique 23 et de configuration électronique [Ar] $3d^3 4s^2$ situé à la 5ème colonne du tableau de Mendeleïev.

Dans le cristal les atomes de vanadium occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées [1].

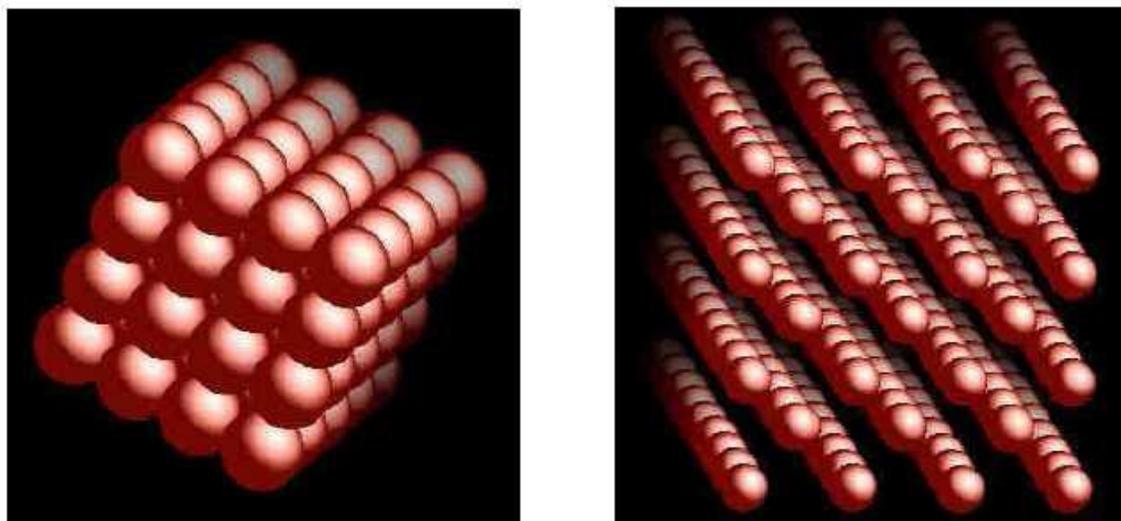


Figure I-1 La structure cristalline du vanadium [1]

L'azote est plus électronégatif que le vanadium, il a donc tendance à former l'anion et le vanadium le cation (comme tous les éléments de transition). Le numéro atomique de l'azote est $Z = 7$ donc sa configuration électronique est N : $1s^2 2s^2 2p^3$.

Il peut ainsi gagner 3 électrons pour atteindre une structure iso-électronique du gaz noble de sa période (Ne). Le vanadium, lui, perd 3 électrons pour assurer la neutralité du cristal. V^{3+} et N^{3-} .

le nitrure de vanadium ou du nitrure de vanadium est le composé inorganique binaire entre vanadium et azote, avec formule VN. en des conditions normales est un solide gris-brun. [2]

Le nitrure de vanadium qui est un métal paramagnétique de formule VN, est un cristal ionique qui possède une structure de type NaCl.

La maille du nitrure de vanadium, de type NaCl, est constituée d'un réseau cubique à faces centrées de N^{3-} , les ions V^{3+} occupant tous les sites octaédriques.

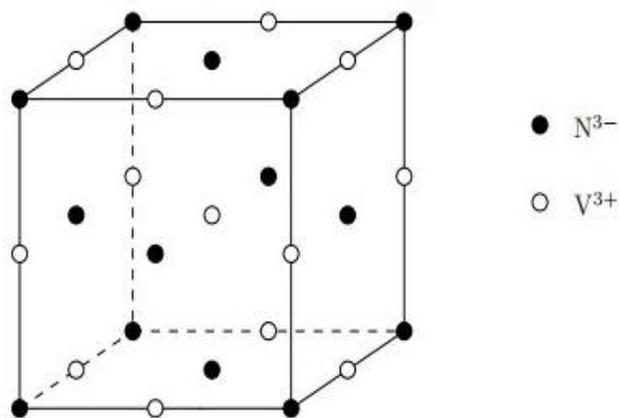


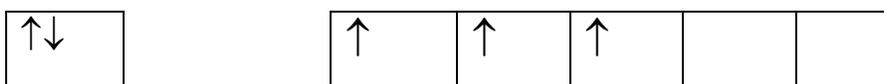
Figure I-2 la maille de nitrure de vanadium

I-1-1 Structure électronique – cristallographie

Configuration électronique du vanadium

Le vanadium appartient à le 4ième linge (le plus grand nombre quantique principal des O.A remplies ou au cours de remplissage est $n=4$) et à la 5ième colonne (l'atome renferme 5 électrons de valence dans sa couche externe).

Donc : $[V] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$. D'après la règle de Hund, les électrons se répartissent sur la couche externe comme suit :



La structure est de coordinence [6/6] : chaque ion occupe un site octa formé par six ions de signe opposé.

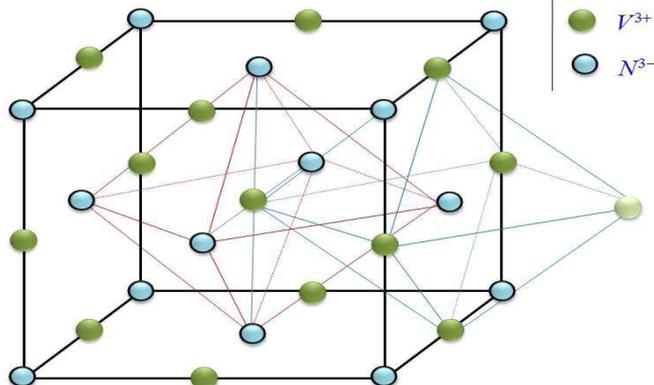


Figure I-3 les coordinance de la structure de nitrure de vanadium

I-1-2 Propriétés physiques

Le vanadium pur est un métal argenté grisâtre (solide à 298 K), mou et malléable. Il possède quand il est pur d'excellente caractéristique mécanique et peut se travailler à froid et à chaud, mais de petites quantités d'impuretés, de l'hydrogène, de l'azote et de l'oxygène le rendent dur et cassant. Le vanadium est disponible sous plusieurs formes comprenant le clinquant, les granules, les poudres et les tiges.

I-2 Application du VN

Les condensateurs électrochimiques sont des composants de stockage d'énergie qui sont développés pour l'accomplissement de la demande accrue de l'énergie à partir de la technologie de l'électronique moderne [3].

Il y a deux différents types de condensateurs électrochimiques, notamment, les condensateurs électriques à double films (EDLC pour Electrical-double-layer capacitors) qui stockent les charges à la surface des électrodes par manifestation des forces électrostatiques et les pseudo condensateurs basés, en effet sur les réactions réversibles d'oxydo réduction produites en surface [4,5].

Les électrodes dans les condensateurs (EDLC) sont usuellement composées de carbone polymorphe (carbone nanotube CNT, graphène, carbon noir, etc...), mais dans l'ordre d'augmenter la densité d'énergie des condensateurs électrochimiques dit ECs, des oxydes tels que RuO_2 et MnO_2 sont utilisés dans des super condensateurs comme des électrodes pseudo capacitive [1, 5, 6].

En fait, le processus d'oxydo réduction permet à l'électrode pseudo capacitive de stocker beaucoup d'énergie par rapport à une électrode conventionnelle dans les EDLC, quoi qu'à la charge du cycle de vie et la densité d'énergie qui est due à la dégradation lente des électrodes rapport aux réarrangements des charges respectivement [3, 4].

Récemment il y avait un grand intérêt pour les matériaux qui puissent stocker de l'énergie électrochimique en utilisant les réactions d'oxydo réduction dans les électrodes/surface d'électrolyte. Par exemple des matériaux qui comblent les lacunes entre les condensateurs et les batteries par provocation de grandes cycles de vie et une grande densité d'énergie par rapport à celle des batteries qui possèdent une densité d'énergie moindre et qui sont référés comme des matériaux pseudo condensateur [3-6].

Par conséquent l'objectif ultime des champs de développement des pseudo condensateurs est de prouver que la densité d'énergie des composants avec petite ou non perte de densité d'énergie et un cycle de vie de ces composants est dans l'ordre pour rivaliser avec les batteries [7]. Depuis la dernière décennie, les polymères conducteurs [8], les métaux oxydes incluant le RuO_2 et le MnO_2 [4, 9, 10] ont été reportés comme des matériaux actifs pour des pseudo condensateur avec le RuO_2 qui est identifié comme un matériau pseudo condensateur avec une grande capacité de charge, aussi bien que théoriquement la capacité de stockage de charge est de 1358 Fg⁻¹ [11]. Et comme il est de coûts élevés et considéré comme toxique, cependant RuO_2 a plus de restriction d'utilisation dans le champ de stockage d'énergie.

Récemment, les métaux dit nitrures de transitions notés (TMNs) tels que le nitrure de vanadium [7, 12-11], TiN [12-13], RuN [14] et TiVN [15] sont émergés comme des nouveaux candidats pour les applications comme super condensateurs, en raison de leurs plusieurs intéressantes propriétés incluant ainsi une bonne conductivité électrique, une bonne stabilité thermique, une grande densité et une grande capacité spécifique de charge [12-14].

Parmi les différentes études évaluant les nitrures, Choi *et al.* [16] ont trouvé que les nanostructures de nitrure de vanadium (VN) délivrent une capacité spécifique aussi élevée de 1340 Fg^{-1} à 2 mV S^{-1} dans une solution électrolyte de KOH. Cette capacité exceptionnelle de charge a été attribuée à la combinaison de deux types capacités. capacité de charge et pseudo capacité. Plus fréquemment rencontrées dans les surfaces des nitrures.

Ils y a plusieurs études de stabilités cycliques et de capacités de charge spécifiques des films de VN avec des valeurs données dans la plage de 30 à 1000 Fg^{-1} [17].

Le nitrure de vanadium VN est de loin le meilleur des nitrure étudiés, dus à sa grande capacité ($150\text{-}300 \text{ Fg}^{-1}$), sa grande conductivité électrique ($1.18 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$) et sa grande densité (6.13 g/cm^3) [7-12].

Cette large différence de performance de stockage de charge dans les films de nitrure de vanadium est due en fait que la capacité de charge est trop sensible par rapport à la technique de dépôt des films de nitrure de vanadium, qui a son tour permet la détermination de la taille des cristallite, de la surface et de son contenu en oxygène ainsi que de la surface des états d'oxydation dans les films [7, 16, 17].

Le dépôt des films de nitrure de vanadium par la technique de pulvérisation assisté d'un magnétron permet le contrôle de la stœchiométrie des films, de leur épaisseur et de leur morphologie [13, 18]. Par exemple, Lucio- Porto *et al.* [19] produit des films de nitrure de vanadium par DC- sputtering avec des valeurs d'épaisseurs allant dans la plage de 25 à 594 nm et la capacité de charge reportée est de la valeur de 60 mf.cm^{-2} dans une solution électrolyte de KOH pour des films minces avec une vitesse de dépôt de 1nm.

I-3 Généralités sur les nanotubes de carbone

I-3-1 Structure du nanotube de carbone

Depuis leur découverte par Iijima en 1991 [20], les nanotubes de carbone (NTC) suscitent un grand intérêt scientifique du fait de leurs propriétés exceptionnelles. Le diamètre moyen des NTC varie du nanomètre (NTC mono paroi) à quelques dizaines de nanomètres (NTC multipartis) et leur longueur de quelques microns à quelques centaines de microns (pouvant atteindre le centimètre dans certains cas [21, 22], leur conférant ainsi un facteur de forme (rapport longueur sur diamètre) extrêmement élevé ($10^3\text{--}10^5$). Ils sont ainsi considérés comme des objets monodimensionnels. Il est possible de décrire simplement la structure d'un NTC comme un feuillet de graphène (**Figure I-4 (a)**) enroule sur lui-même, formant un cylindre creux (**Figure I-4 (b)**) ferme a ses extrémités par des demi-fullerènes ou des structures plus complexes (exemple de fullerène : C60, **Figure I-4(c)**).

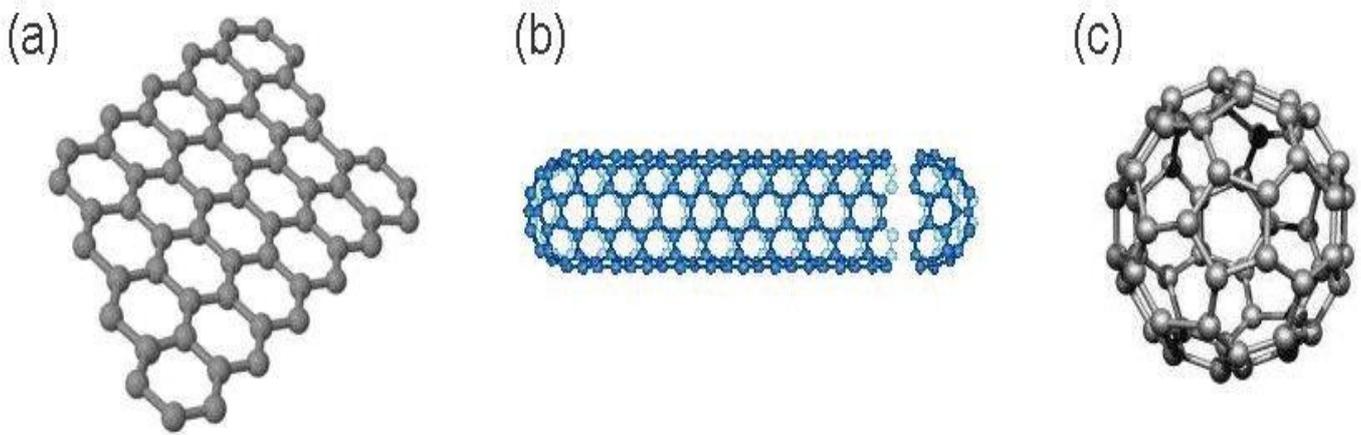


Figure I-4 Représentations (a) d'un feuillet graphène; (b) d'un NTC monoparoi fermé par deux demi-fullerènes ; (c) du fullerène C60.

La structure du NTC est définie par un vecteur chiral (C_h) qui s'exprime dans la base du feuillet graphène à l'aide de deux indices entiers n et m : $C_h = na_1 + ma_2$ (**Figure I-5**). Le vecteur chiral définit, par rapport à l'axe du tube, un angle θ , appelé angle chiral, qui détermine l'hélicité du NTC. Les valeurs des entiers n et m permettent de classer les NTC en différents types :

- ✓ si $m = 0$, le NTC est dit de type zigzag
- ✓ si $m = n$, le NTC est dit de type armchair
- ✓ dans les autres cas les NTC sont dits chiraux.

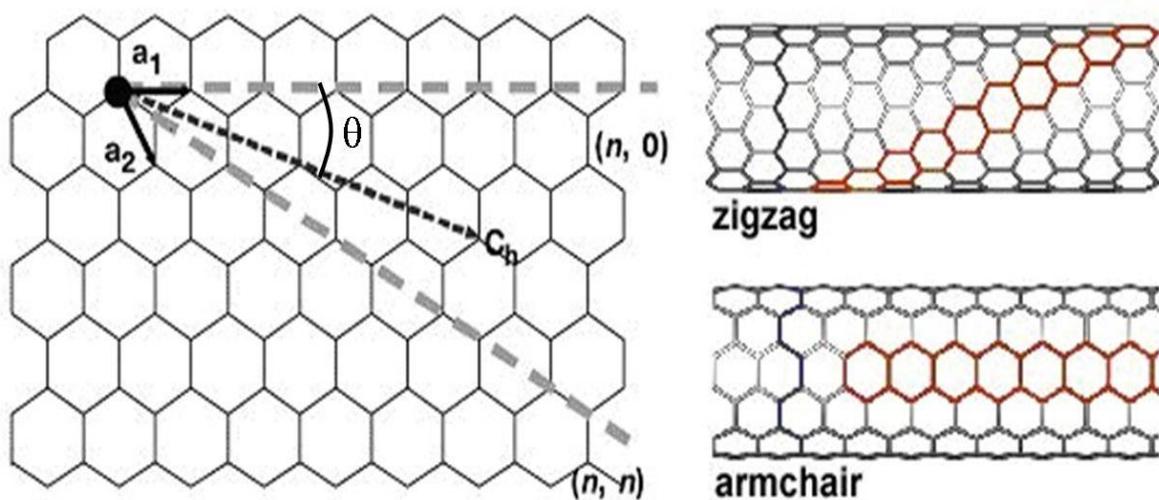


Figure I-5 Représentation schématique de la base du plan graphène et de deux structures limites Dites zigzag et armchair.

Un NTC peut être composé d'une paroi unique, on parle de NTC mono-paroi (SWNT pour "single-walled", **Figure I-4 (b)**), ou de plusieurs parois concentriques et on parle alors de NTC multiparois (MWNT pour "multi-walled", **Figure I-6 (b)**). Les NTC double parois ou biparois (DWNT pour "double-walled", **Figure I-6(a)**) sont un cas particulier à la frontière entre les SWNT et les MWNT en général.

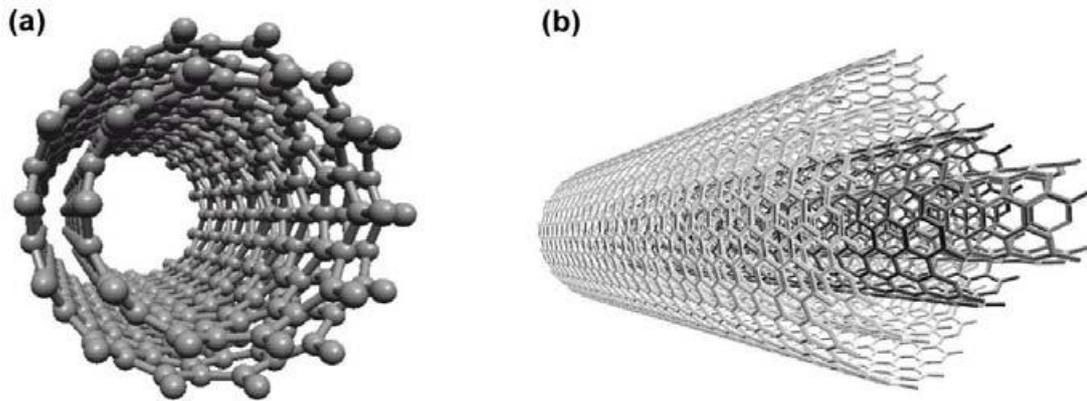


Figure I- 6 Représentations schématiques d'un nanotube de carbone (a) biparois et (b) multiparois.

A partir des relations suivantes, nous pouvons calculer le diamètre, l'hélicité à partir du couple (n, m) :

- vecteur $C h$:

$$\|C h\| = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} . \quad (\text{I-1})$$

- Diamètre du nanotube :

$$d_t = a \frac{\sqrt{n^2+m^2+nm}}{\pi} = a_{c-c} \frac{\sqrt{3}\sqrt{n^2+m^2+nm}}{\pi} \quad (\text{I-2})$$

- Angle chiral:

$$\Theta = \arctan \frac{\sqrt{3}m}{m+2n} = \arccos \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}} \quad (\text{I-3})$$

- Nombre d'atomes par maille :

$$N = 4 \frac{n^2+m^2+nm}{d_R} \quad (\text{I-4})$$

- longueur de la maille élémentaire :

$$L = a_{c-c} \frac{\sqrt{3}\sqrt{n^2+m^2+nm}}{\pi} / d_R = \text{PGCD} (2m/n, 2n/m) \quad (\text{I-5})$$

Tel que :

a : est le paramètre de maille de feuille de graphène

a_{c-c} : est la longueur de la liaison carbone-carbone.

I-3-2 Propriétés du nanotube de carbone

Les NTC présentent généralement une grande surface spécifique, pouvant atteindre théoriquement 1310 m²/g pour des SWNT fermes et isolés. En pratique, les nanotubes de carbone sont souvent regroupés en faisceaux et contaminés par des conduisant a des valeurs de surfaces spécifiques plus modestes. L'augmentation du nombre de parois et a un moindre degré celle du diamètre, conduit aussi a une diminution de la surface spécifique des NTC (**Figure I-7**) [23].

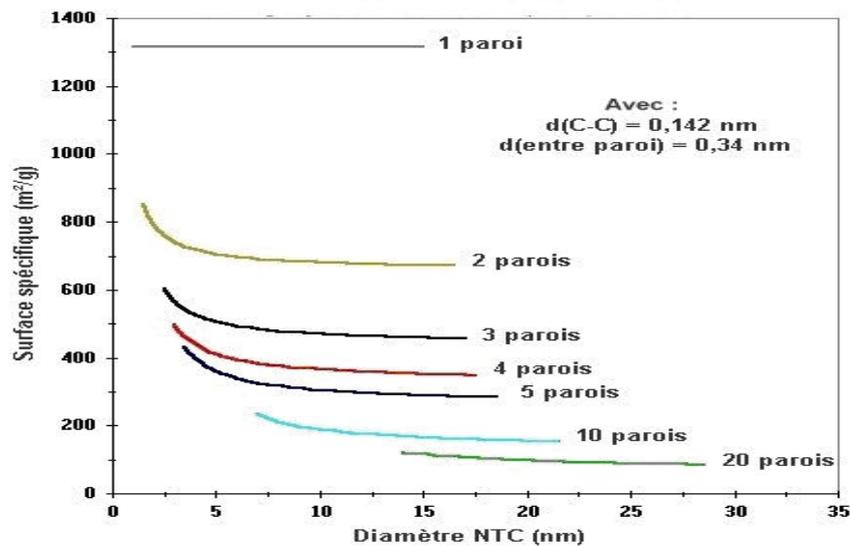


Figure I-7 : Evolution de la surface spécifique des NTC en fonction du nombre de parois et du diamètre [6].

De la structure des NTC vont dépendre la plupart de leurs propriétés et en particulier les propriétés électriques. Ainsi, ils sont de type métallique si la différence $n - m$ est un multiple de 3 et de type semi-conducteur dans les autres cas (deux tiers dans le cas des SWNT). Pour les semi-conducteurs, la largeur de la bande d'énergie interdite diminue lorsque le diamètre du NTC augmente [24].

a- Les propriétés mécaniques des NTC

Les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone sont exceptionnelles. Ils ont un module de Young de l'ordre du TPa [25] (celui de l'acier est de l'ordre de 0,2 TPa) et leur limite élastique peut atteindre 20 fois celle de l'acier [26]. Cependant, les NTC peuvent également être très flexibles au-delà d'une certaine contrainte et ceci réversiblement, sans détérioration jusqu'à un angle d'environ 110° pour un SWNT [27]. Du fait de la faible diffusion des électrons dans le cas des NTC métalliques et de leur grande stabilité à haute température (jusqu'à 250°C sous air et 1500°C sous vide), les NTC peuvent supporter des densités de courant extrêmement élevées [28] (jusqu'à 3 ordres de grandeur plus importantes que celle du cuivre). La faible proportion de défauts de structure (du moins du type de défauts qui s'opposent au transport des phonons) et la géométrie cylindrique des SWNT permettent des longueurs importantes du libre parcours

moyen des phonons, ce qui conduit à une conductivité thermique élevée selon l'axe du NTC. Cette dernière est comparable à celle du feuillet graphène isolé ou du diamant de haute pureté [29], voire supérieure (jusqu'à $6 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

En règle générale, les propriétés exceptionnelles des NTC ont tendance à se dégrader lorsque le nombre de parois augmente, pour tendre progressivement vers celles du graphite.

b- Propriétés électrique des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone ont une capacité supérieure à celle du cuivre à conduire le courant électrique.

Le nanotube de carbone a la plus grande mobilité jamais mesurée : $100\,000 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ à 300K.

Les nanotubes de carbone sont supraconducteurs à basse température (ils n'opposent presque aucune résistance jusqu'à 0.25K) les nanotubes de carbone permettent de réaliser des transistors à un niveau de miniaturisation jamais atteint jusqu'à maintenant. Le transport balistique a été démontré expérimentalement sur des SWNT par Kong et al. [Kong01]. Les travaux de Collins et al. ont observé que la majorité du courant.

c- Propriétés électroniques

Selon les valeurs des indices chiraux, n et m , du vecteur chiral C trois cas sont possibles :

- ✓ $n = m$, les nanotubes se comportent comme un métal. C'est le cas de tous les nanotubes 'armchairs'
- ✓ $n - m = 3d$ (d est un entier naturel), les nanotubes se comportent comme un semi-conducteur à bande interdite étroite ($\sim 0.2\text{eV}$).
- ✓ $n - m \neq 3d$, le nanotube de carbone devient un semi-conducteur à bande large ou isolant (0.6eV)

les propriétés électroniques des nanotubes de carbone peuvent être modifiées par transfert de charge.

d- Propriété de capillarité

Selon leur forme tubulaire creuse, les nanotubes peuvent encapsuler à l'intérieur des matériaux ou bien des macromolécules comme des fullerènes [Ayajan 1994] [Gourent-Pecourt 1994].

I-4 Hybridation du carbone et liaisons moléculaires

Le carbone est un des éléments chimiques les plus fréquemment rencontrés dans la nature. Capable de former des squelettes moléculaires stables, il est à la base des molécules essentielles à la vie, telles que l'ADN, les protéines et les huiles. Comme corps pur, il est l'élément constitutif du charbon et du diamant. La modularité du carbone provient notamment de sa capacité à former des liaisons covalentes simples, doubles ou triples avec lui-même ou d'autres éléments (hétéroatomes). Cette disposition s'explique par les différentes géométries que peuvent prendre ses orbitales atomiques. La configuration électronique du carbone s'écrit $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$. Le carbone peut se lier de manière stable avec deux, trois ou quatre atomes en hybridant les orbitales de valence $2s$ et $2p$ et former soit quatre orbitales sp^3 , trois orbitales sp^2 ou bien deux orbitales sp . (voir Figure I-8)

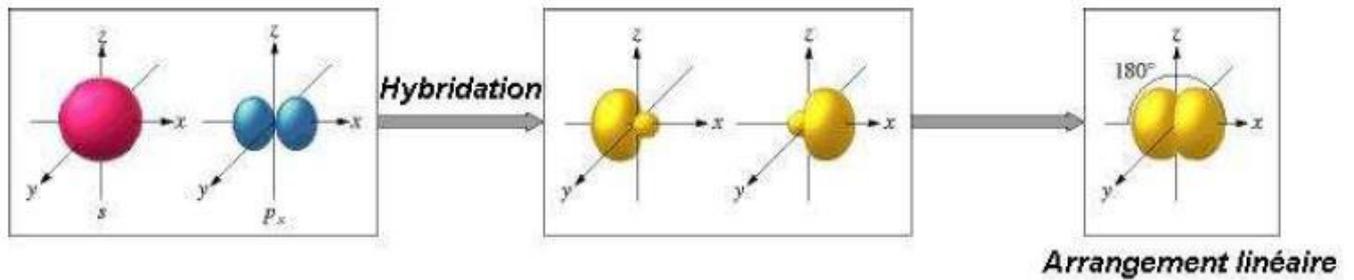
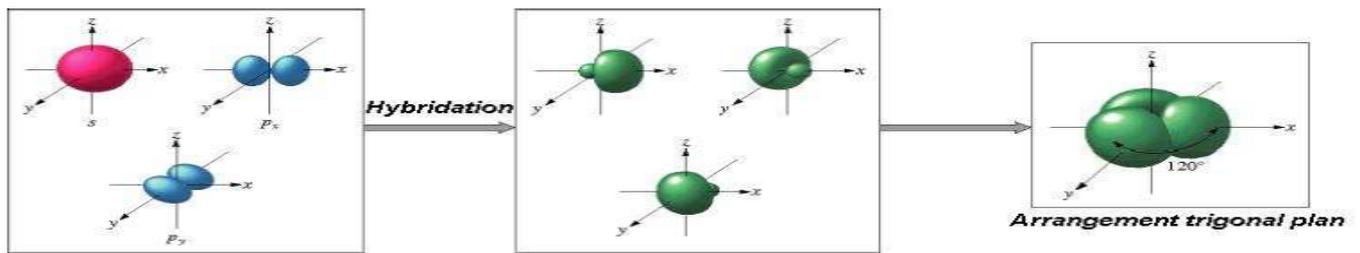
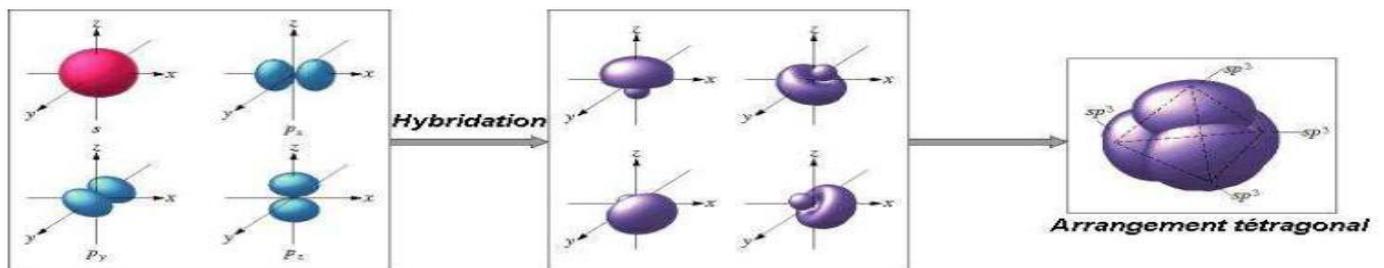
a) Hybridation sp b) Hybridation sp^2 c) Hybridation sp^3 

Figure I-8 Hybridation du carbone et liaisons moléculaires [30]

L'hybridation sp^3 est à l'origine de quatre liaisons (σ) dirigées vers le sommet d'un tétraèdre régulier, l'angle entre chacune d'elles étant de $109,5^\circ$. Le carbone possède alors quatre voisins. L'hybridation sp^2 conduit à trois liaisons coplanaires (σ) séparées d'un angle de 120° . Une quatrième liaison, perpendiculaire au plan formé par les trois liaisons (σ), est formée à partir de l'orbital p restante. Le carbone hybridé sp^2 possède alors trois atomes voisins, dont un est lié par double liaisons ($\sigma+\pi$) et les deux autres par les liaisons simples (σ). L'hybridation sp conduit à deux liaisons (σ) situées sur un même axe et deux liaisons faibles perpendiculaires entre elles. L'atome de carbone peut être lié à deux voisins via une liaison triple ($\sigma+2\pi$) et une liaison simple σ ou bien par deux doubles liaisons ($\sigma+\pi$).

I-5 Applications des nanotubes de carbone

Les applications des NTC sont de plus en plus nombreuses et diverses. Ils peuvent être utilisés :

- ✓ Comme vecteurs médicamenteux et thérapeutiques [31-32],
- ✓ Pour le stockage et le transport de l'énergie [33-34],
- ✓ Dans la conception de matériaux composites [35-36],

- ✓ en nanoélectronique dans la conception de FET (Field Effect Transistor) par exemple [37-38] dans le cas de NTC semi-conducteurs, ou encore comme interconnexions pour les NTC métalliques,
- ✓ comme pointe pour de la microscopie en champ proche [39].

Différentes applications en médecine (vectorisation de médicaments, reconstruction tissulaire, ...) sont envisagées puisque plusieurs auteurs ont démontré la biocompatibilité de certains NTC [40-41]. D'autre part, les NTC sont utilisés dans la fabrication d'objets usuels. Ils sont utilisés dans certains équipements sportifs tels que les raquettes de tennis, les battes de baseball, les clubs de golf, les carrosseries de formule 1, les cadres de vélo (un vélo dont le cadre contenait des NTC, lui permettant d'avoir une masse inférieure au kilogramme, a été utilisé lors du Tour de France 2005 par l'équipe Phonak). Ils se retrouvent également dans des pneumatiques pour faciliter l'écoulement des charges électriques et les renforcer mécaniquement. Des prototypes d'écran plats sont déjà opérationnels (Samsung, Motorola), les NTC y jouent un rôle de nano-canon à électrons. [42-43],

Références du chapitre I

Références bibliographiques

- [1] D. VOLUER, article « Vanadium et Composés ».
- [2] S. Iijima, *Nature (London)*, 354 (1991) 56-58
- [3] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* 7 (2008) 845–854.
- [4] J.W. Long , D. Bélanger , T. Brousse , W. Sugimoto , M.B. Sassin , O. Crosnier,
MRS Bull. 36 (2011) 513–522
- [5] T. Brousse, D. Bélanger, J.W. Long, *J. Electrochemical Soc.* 162 (2015) A5185–A5189.
- [6] S. Bouhtiyya, R. Lucio Porto, B. Laïk, P. Boulet, F. Capon, J.P. Pereira-Ramos, T. Brousse, J.F. Pierson, *Scripta Materialia*, 68 (2013) 659–662.
- [7] P. Simon, Y. Gogotsi, *Materials for electrochemical capacitors, Nature materials*, 7 (2008) 845-854.
- [8] T.M. Dinh, A. Achour, S. Vizireanu, G. Dinescu, L. Nistor, K. Armstrong, D. Guay, D. Pech, *Hydrous RuO₂/carbon nanowalls hierarchical structures for all-solid-state ultrahigh-energy-density micro-supercapacitors*, *Nano Energy*, 10 288-294.
- [9] N.A. Kyeremateng, T. Brousse, D. Pech, *Micro-supercapacitors as miniaturized energy-storage components for on-chip electronics*, *Nat. Nanotechnol.* (2016).
- [10] Y. Yan, B. Li, W. Guo, H. Pang, H. Xue, *Vanadium based materials as electrode materials for high performance supercapacitors*, *Journal of Power Sources* 329 (2016) 148-169.
- [11] A. A. Yadav, *Influence of electrode mass-loading on the properties of spray deposited Mn₃O₄ thin films for electrochemical supercapacitors*, *Thin Solid Films* 608 (2016) 88–96
- [12] M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, *Charge storage mechanism of MnO₂ electrode used in aqueous electrochemical capacitor*, *Chemistry of Materials* 16 (2004), 3184-3190
- [13] L. Y. Chen , Y. Hou , J. L. Kang , A. Hirata , T. Fujita , M. W. Chen, *Toward the Theoretical Capacitance of RuO₂ Reinforced by Highly Conductive Nanoporous Gold*, *Adv. Energy Mater*, 3 (2013) 851-856.
- [14] R. Lucio-Porto, R. Frappier, J.B. Ducros, C. Aucher, H. Mosqueda, S. Chenu, B. Chavillon, F. Tessier, F. Cheviré, T. Brousse, *Titanium and vanadium oxynitride powders*

Références du chapitre I

as pseudo-capacitive materials for electrochemical capacitors, *Electrochimica Acta*, 82 (2012) 257-262.

[15] O. Bondarchuk, A. Morel, D. Bélanger, E. Goikolea, T. Brousse, R. Mysyk, Thin films of pure vanadium nitride: Evidence for anomalous non faradaic capacitance, *Journal of Power Sources* 324 (2016) 439-446.

[16] A. Achour, J.B. Ducros, R.L. Porto, M. Boujtita, E. Gautron, L. Le Brizoual, M.A. Djouadi, T. Brousse, Hierarchical nanocomposite electrodes based on titanium nitride and carbon nanotubes for micro-supercapacitors, *Nano Energy*, 7 (2014) 104-113.

13

[17] A. Achour, R.L. Porto, M.-A. Soussou, M. Islam, M. Boujtita, K.A. Aissa, L. Le Brizoual, A. Djouadi, T. Brousse, Titanium nitride films for micro-supercapacitors: Effect of surface chemistry and film morphology on the capacitance, *Journal of Power Sources*, 300 (2015) 525-532.

[18] S. Bouhtiyaa, R.L. Porto, B. Laïk, P. Boulet, F. Capon, J.P. Pereira-Ramos, T. Brousse, J.F. Pierson, Application of sputtered ruthenium nitride thin films as electrode material for energy-storage devices, *Scripta Materialia*, 68 (2013) 659-662.

[19] A. Achour, R. Lucio-Porto, M. Chaker, A. Arman, A. Ahmadpourian, M. A. Soussou, M. Boujtita, L. LeBrizoual, M. A. Djouadi, T. Brousse, Titanium vanadium nitride electrode for micro-supercapacitors, *Electrochemistry Communications*, 77 (2017) 40-43

[20] D. Choi, G.E. Blomgren, P.N. Kumta, Fast and reversible surface redox reaction in nanocrystalline vanadium nitride supercapacitors, *Adv. Mater.* 18 (2006) 1178-1182

[21] P. J. Hanumantha, M. K. Datta, K. Kadakia, C. Okoli, P. Patel, P. N. Kumta, Vanadium nitride supercapacitors: Effect of Processing Parameters on electrochemical charge storage behavior, *Electrochimica Acta* 207 (2016) 37-47.

[22] R. Lucio-Porto, R. Frappier, J.B. Ducros, C. Aucher, H. Mosqueda, S. Chenu, B. Chavillon, F. Tessier, F. Cheviré, T. Brousse, *Electrochimica Acta*, 82 (2012) 257-262.

[23] R. Lucio-Porto, R. Frappier, J.B. Ducros, C. Aucher, H. Mosqueda, S. Chenu, B. Chavillon, F. Tessier, F. Cheviré, T. Brousse, Titanium and vanadium oxynitride powders as pseudo-capacitive materials for electrochemical capacitors, *Electrochimica Acta*, 82 (2012) 257-262.

[24] M. G. Hosseini, E. Shahryari, *J. Mater. Sci. Technol.* 32 (2016) 763-773.

Références du chapitre I

- [29] A. Achour, J.B. Ducros, R. Porto-Lucio, M. Boujtita, E. Gautron, L.Le Brizoual, M.A. Djouadi, T. Brousse, *Nano Energy* 7 (2014) 104–113.
- [25] R.L.-Porto, S. Bouhtiyya, J.F. Pierson, A. Morel, F. Capon, P. Boulet, T. Brousse, *Electrochimica Acta*, 141 (2014) 203–211
- [26] L. X. Zheng, M. J. O’Connell, S. K. Doorn, X. Z. Liao, Y. H. Zhao, E. A.Akhadov, M. A. Hoffbauer, B. J. Roop, Q. X. Jia, R. C. Dye, D. E. Peterson, S. M. Huang, J. Liu, Y. T. Zhu, *Nature Materials*, 3 (2004) 673-676
- [27] L. Huang, B. White, M. Y. Sfeir, M. Huang, H. X. Huang, S. Wind, J. Hone, Stephen O’Brien, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 11103-11109
- [28] A. Peigney, Ch. Laurent, E. Flahaut, R. Bacsa, A. Rousset, *Carbone*, 39 (2001) 507-514
- [29] J. W. Mintmire, C. T. White, *Carbone*, 33 (1995) 893-902
- [30] J. P. Salvetat, G. A. D. Briggs, J. M. Bonard, R. R. Bacsa, A. J. Kulik, T. Stockli, N. A. Burnham, L. Forro, *Phys. Rev. Lett.*, 82 (1999) 944-947
- [31] M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelley, R. S. Ruoff, *Science*, 287 (2000) 637-640
- [32] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, J. Bernholc, *J. Chem. Phys.*, 104 (1996) 2089-2092
- [33] Y. Zhen, C. L. Kane, C. Dekker, *Phys. Rev. Lett.*, 84 (2000) 2941-2944
- [34] S. Berber, Y. Kwon, D. Tomanek, *Phys. Rev. Lett.*, 84 (2000) 4613-4616.
- [35] A. Bianco, K. Kostarelos, C. D. Partidos, M. Prato, *Chem. Comm.*, (2005) 571-577
- [36] R. Singh, D. Pantarotto, L. Lacerda, G. Pastorin, C. Klumpp, M. Prato, A. Bianco, K
- [37] C. Portet, P. L. Taberna, P. Simon, E. Flahaut, C. Laberty-Robert, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 4174-4181.
- [38] L. M. Ericson, H. Fan, H. Peng, V. A. Davis, W. Zhou, Joseph Sulpizio, Y. Wang, Richard Booker, J. Vavro, C. Guthy, A. N. G. Parra-Vasquez, M. J. Kim, S. Ramesh, R. K. Saini, C. Kittrell, G. Lavin, H. Schmidt, W. W. Adams, W. E. Billups, M. Pasquali, W.F. Hwang, R. H. Hauge, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science*, 305 (2004) 1447-1450
- [39] N.H. Tai, M.K. Yeh, J.H. Liu, *Carbon*, 42 (2004) 2774-2777.

Références du chapitre I

- [40] N. de Jonge, J.M. Bonard, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 362 (2004) 2239-2266.
- [41] P. L. Mc Euen, *Nature*, 393 (1998) 15-16.
- [42] W. Hoenlein, F. Kreupl, G. S. Duesberg, A. P. Graham, M. Liebau, R. Seidel, E. Unger, *Mat. Sc. Eng. C*, 23 (2003) 663-669.
- [43] H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Nature (London)*, 384, (1996), 147-150

Chapitre II

Techniques de dépôt et de caractérisations

II-1- Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des techniques expérimentales : la technique de dépôt PVD, les dispositifs expérimentaux et les techniques que nous avons utilisées pour caractériser les différents matériaux étudiés tout au long de ce travail. Nous présentons d'une manière succincte les différentes techniques de dépôt de matériaux en couches minces puis nous décrivons la technique de dépôt par pulvérisation (PVD) retenue pour réaliser les couches minces des différents matériaux étudiés. Le dépôt par pulvérisation magnétron a été choisi pour sa compatibilité avec les étapes technologiques de l'industrie microélectronique. Ensuite, nous abordons les méthodes de caractérisation utilisées lors de ce travail de mémoire et surtout leur intérêt spécifique pour la mesure des différentes propriétés des matériaux.

II-2- Les techniques de dépôt

Dans cette partie nous présentons les méthodes les plus communément utilisées pour réaliser le dépôt de films minces. Cette partie n'a pas pour objectif de détailler les aspects théoriques de chaque méthode, mais seulement de faire une synthèse générale des principaux procédés de dépôt de couches minces.

La réalisation de couches minces consiste à déposer un matériau sur un substrat à partir d'un ou plusieurs précurseurs. L'état physique dans lequel le précurseur se trouve et la manière dont il est transféré sur le substrat permet de différencier les divers procédés. Les dépôts en couches minces sont ainsi classés suivant deux grands groupes, à savoir les dépôts par voie chimique et les dépôts par voie physique (**figure II-1**).

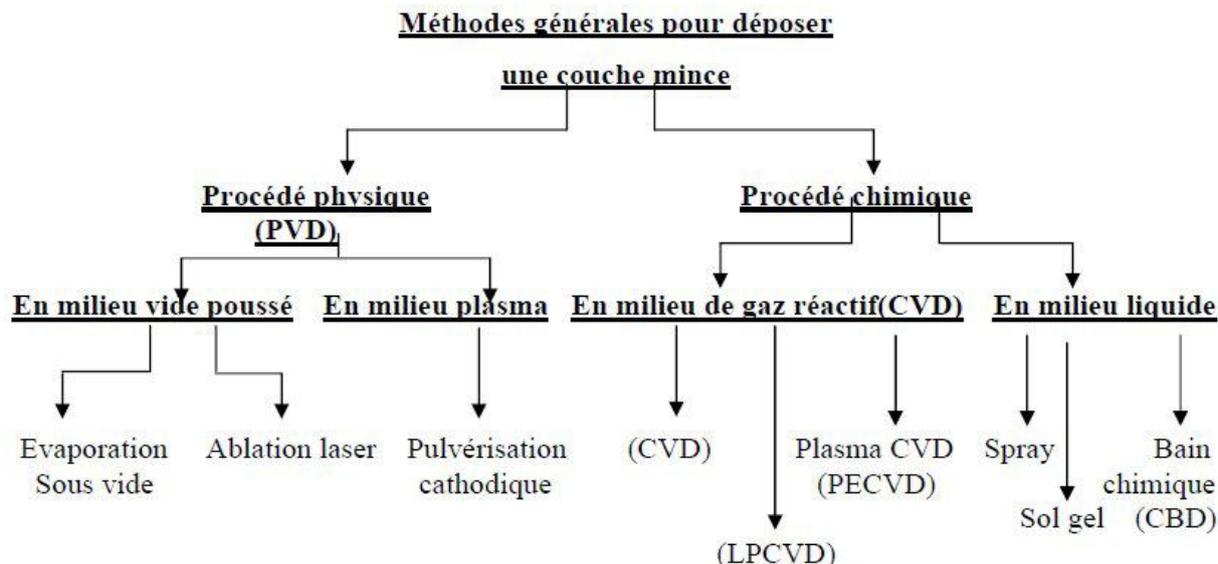


Figure II-1 Classification des procédés de dépôt de couches minces.

II-2-1 Dépôts par voie chimique

Les dépôts par voie chimique font intervenir des réactions en phase gazeuse telles que : le dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition CVD) [1] et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE) [2], tandis que pour les méthodes en phase liquide CSD (Chemical Solution Deposition), on peut citer les méthodes spray pyrolyse [3-4], sol-gel [5-6], spin-coating [7] et dip-coating [8], qui emploient des solutions comme précurseurs.

Les procédés CSD désignent les techniques d'élaboration de couches minces à partir de matériaux en solution, la méthode la plus couramment utilisée étant la voie sol-gel. Cette technique consiste à obtenir une phase solide à partir de précurseurs liquides. Les précurseurs utilisés sont soit des sels inorganiques (chlorures, nitrates, etc.) en solution, soit des composés moléculaires (acétates, etc.) dissous dans un solvant approprié. On obtient soit une suspension colloïdale de fines particules, soit la formation d'un réseau de type polymère. L'hydrolyse complète du sol mène à un gel qui après dessiccation conduit à un film solide, qui peut ensuite être transformé par un traitement thermique approprié. La solution hydrolysée est déposée par *dip* ou *spin coating* à la surface d'un substrat.

La technique CVD permet le dépôt d'un film solide sur un substrat chauffé via une ou plusieurs réactions chimiques en phase gazeuse. Le principe de la méthode est assez simple : les précurseurs liquides sont vaporisés puis transportés par un gaz porteur (azote, argon...), les précurseurs gazeux directement injectés dans la chambre de réaction où sont réalisées la

décomposition des précurseurs et la recombinaison des atomes pour former le dépôt à la surface du substrat. La synthèse s'effectue directement au contact du substrat puis de la couche en cours de croissance.

II-2-2 Dépôts par voie physique

Les dépôts par voie physique font tous intervenir des précurseurs solides qui sont transférés en phase vapeur sur le substrat. Les principales techniques sont la PLD (Pulsed Laser Deposition : Ablation laser en français) et la PVD (Physical Vapor Deposition).

La technique PLD consiste à irradier le matériau-cible par un faisceau laser focalisé : une plume du matériau vaporisé est formée et va ensuite se condenser à la surface d'un substrat chauffé. Cette technique de dépôt de couches minces est de plus en plus utilisée pour le dépôt de céramiques. Elle permet la réalisation de couches minces d'un grand nombre de matériaux complexes à plusieurs éléments (ferroélectriques, semi-conducteurs, etc.) avec une bonne maîtrise de leur composition chimique. Le laser le plus utilisé est de type KrF à 248 nm.

La technique PVD consiste à pulvériser avec des ions lourds une cible constituée du matériau ou d'un ou plusieurs éléments du matériau que l'on souhaite déposer. Les particules ainsi arrachées de la cible vont former le dépôt ou le film. Les ions (généralement Ar^+) sont issus d'un plasma basse pression généré par une tension appliquée entre la cible et le substrat. Le Tableau II-1 présente les avantages et les inconvénients des principales techniques de dépôt de couches minces, ainsi que leur domaine d'application.

Procédé	Méthode	Avantages	Inconvénients	Application
Chimique	CSD	Contrôle de la stœchiométrie Mise en œuvre simple Faible coût	Nécessite plusieurs itérations Pas d'applications industrielles	Recherche
	CVD	Dépôt sur des surfaces irrégulières Maîtrise de la stœchiométrie Bonne reproductibilité Compatible CMOS	Très coûteuse Température de dépôt élevée Précurseur difficile à maîtriser	Industrie
Physique	PLD	Bon transfert de la stœchiométrie Mise en œuvre simple Cristallisation des dépôts in-situ	Problème d'uniformité en épaisseur Peu d'applications industrielles Vitesse de dépôt faible	Recherche
	PVD	Compatible CMOS Bonne reproductibilité Uniformité en épaisseur	Contrôle de stœchiométrie si optimisation	Industrie

Tableau Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.-1

Comparaison des différentes méthodes de dépôt.

Pour effectuer une évaluation du matériau et des études de faisabilité, toutes les techniques d'élaboration physiques et chimiques sont envisageables. Par contre, pour des travaux de recherche et de développement menés sur des équipements industriels, les techniques les plus adaptées restent la CVD et la PVD. Le procédé PVD utilisé dans cette étude pour le dépôt

des couches minces d'oxyde de Nickel et d'oxyde du Zinc, est la pulvérisation cathodique magnétron qui est un procédé de dépôt par plasma froid.

C'est en 1852 que *Grove* et plus tard *Plucker* ont montré que l'établissement d'une décharge électrique entre deux électrodes conductrices placées dans une enceinte où règne une pression réduite de gaz inerte, entraînent l'apparition à l'anode d'une couche mince du composé constituant l'électrode antagoniste. Ce phénomène, longtemps perçu comme l'effet limitatif de la durée de vie des tubes à gaz, ne fut repris que cent ans plus tard pour être étudié et développé pour la production des couches minces. Aujourd'hui, la pulvérisation est largement utilisée pour le dépôt de couches minces dans les domaines de la microélectronique, de l'optique et de la mécanique [9].

II-2-3 Les plasmas froids

Le procédé de pulvérisation cathodique magnétron utilise les ions générés dans un plasma froid généré par une décharge électrique à travers un gaz.

Le terme « plasma » fut proposé par I. Langmuir en 1928 [10], c'est un état de la matière constitué de particules neutres (atomes, molécules et radicaux) et chargées (ions et électrons). Il peut être considéré comme un gaz partiellement ionisé. Lorsqu'un gaz est suffisamment chauffé, les électrons des couches extérieures associées aux molécules de gaz peuvent être arrachés lors des collisions entre particules, ce qui forme le plasma. En plus, un plasma peut également se former à basse température s'il existe une source d'ionisation extérieure.

II-2- 3-1 Grandeur caractéristique des plasmas froids

Les plasmas se caractérisent d'abord par leur degré d'ionisation et leur température. Le degré ou taux d'ionisation ' α ' représente la proportion de particules chargées par rapport à l'ensemble des particules composant le plasma ; il est défini par :

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_n} \quad (\text{II-1})$$

où n_i et n_n sont les concentrations volumiques (ou densités) des particules ionisées et neutres.

La température des espèces d'un plasma rend compte de l'énergie cinétiques des espèces en présence et donc de leurs vitesses. A partir de la valeur moyenne de leur énergie cinétique $\langle E_c \rangle$, la température du gaz est définie par la relation :

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} M \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (\text{II-2})$$

Avec k la constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), et T la température. La température des espèces s'exprime généralement en eV ou K. On définit ainsi une température pour chaque type d'espèces T_e , T_i , T_n , correspondant respectivement à la température des électrons, des ions et des neutres. Deux cas sont alors possibles définissant deux types de plasma :

II-2-3-2 Les plasmas chauds

Dans les quels le degré d'ionisation est élevé et proche de l'unité, principalement constitué d'électrons et d'ions en équilibre thermodynamique ($T_e = T_i = T_n$). Ce type de plasma correspond typiquement aux réactions de fusion produites à la surface du soleil ou encore expérimentalement dans les enceintes Tokamak.

II-2-3-3 Les plasmas froids pour lesquels $T_e \gg T_i, T_n$, (milieu hors équilibre thermodynamique) et où le taux d'ionisation est faible ($\alpha < 1 \%$). Ce sont les plasmas utilisés dans la vie courante (néon, lampe à décharge lumineuse, écran plasma), dans l'industrie, ainsi qu'en laboratoire. C'est ce type de plasma que nous utiliserons dans le cadre de notre travail.

II-2-4 La pulvérisation cathodique par plasma

La pulvérisation cathodique repose sur l'éjection de particules à partir de la surface d'un matériau constituant une cible solide, sous l'effet du bombardement par les ions d'un gaz neutre, généralement des ions argon (Ar^+). L'ionisation des atomes de gaz est obtenue par chocs des atomes avec les électrons libres présents dans le gaz. Lorsque les ions atteignent la surface de la cible, plusieurs phénomènes peuvent se produire (**Figure II-2**)

L'ion rebondit sur la surface en se neutralisant,

L'ion s'implante dans la cible,

L'ion pulvérise les atomes de la cible. Dans ce cas, l'impact de l'ion sur la cible provoque une cascade de collisions d'atomes dans la cible qui peut aboutir à l'éjection d'un ou plusieurs atomes désignés par le terme atomes pulvérisés (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.II-2**). Les atomes pulvérisés traversent le plasma et peuvent se condenser sur la surface d'un substrat.

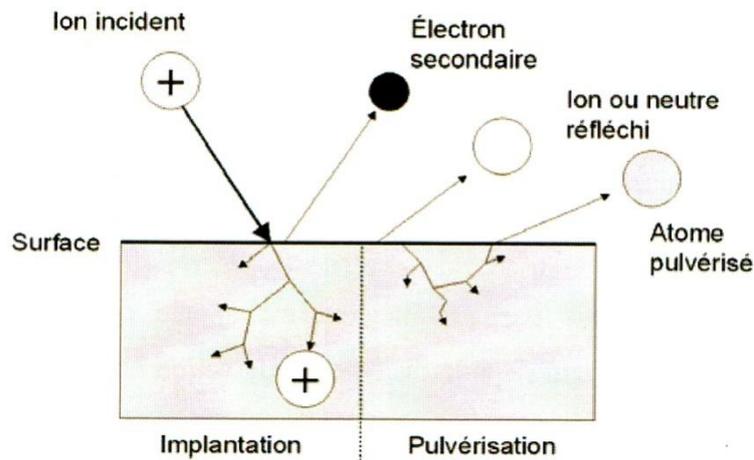


Figure II-2 Schéma du processus de pulvérisation.

Il en résulte un plasma visible par l'émission de photons dus à la désexcitation des ions du gaz (argon), lorsqu'ils récupèrent un électron. Une fois les atomes ionisés positivement, ils sont accélérés vers la cathode où se trouve la cible. Lors de l'impact, ces ions pulvérisent des atomes de la cible. Ceux-ci diffusent alors dans toute l'enceinte sous vide préalable selon leur libre parcours moyen avec une énergie cinétique moyenne de quelques électrons-volts (eV). Un certain nombre d'entre eux sont recueillis sur le substrat, placé en face de la cible, conduisant ainsi à la formation d'une couche mince.

Il existe deux types de pulvérisation cathodique :

la pulvérisation cathodique simple où le plasma est créé dans un gaz neutre (gaz plasmagène, généralement l'argon)

la pulvérisation cathodique réactive où l'un des éléments de la phase gazeuse (gaz réactif) intervient dans la formation du film, par exemple un mélange d'argon et d'oxygène pour déposer des oxydes ou argon et azote pour déposer des nitrures à partir d'une cible métallique.

Les équipements de pulvérisation sont constitués d'une enceinte sous vide poussé où règne une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-4} Pa (10^{-6} mbar), dans laquelle sont disposées deux électrodes planes (cathode et anode) distantes de quelques centimètres. La cathode, sur laquelle le matériau à pulvériser est fixé, est reliée au pôle négatif d'un générateur de tension de quelques centaines de volts à quelques kilovolts. L'anode, sur laquelle sont posés les substrats, est reliée à la masse mais peut également être polarisée pour assister le dépôt par augmentation du flux d'ions.

Une première évolution du procédé consiste à éloigner le substrat de la zone de création de la décharge et non plus le positionner sur une des électrodes, comme dans la configuration de base. Le principe d'une installation de dépôt par pulvérisation est schématisé sur la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.3**.

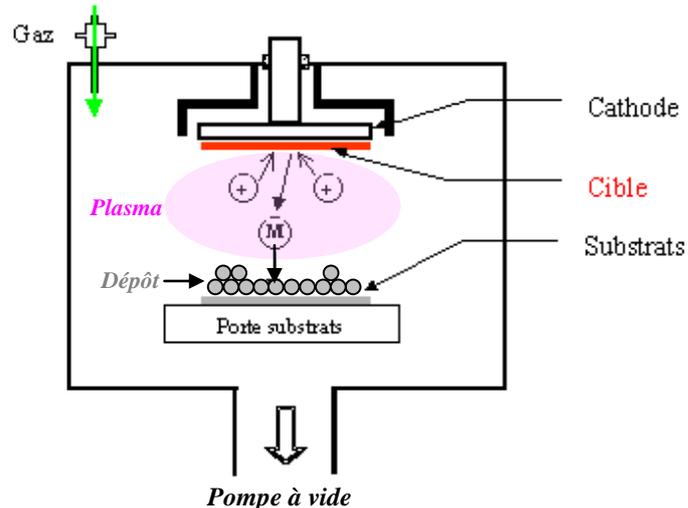


Figure II-3 Principe d'une installation de dépôt par pulvérisation cathodique.

II-2-4-1 Procédé Magnétron

Le dépôt de couches minces par procédé diode décrit dans le paragraphe précédent présente certaines limitations. Au début des années 1970, afin de pallier à ces différents inconvénients les cathodes magnétron ont été développées. Le principe de ces cathodes (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.4**) est l'ajout d'aimants permanents derrière la cathode. Le procédé magnétron est un perfectionnement du procédé de pulvérisation classique, où le champ électrique crée au niveau de la cathode et parallèle à la cible est associé à un champ magnétique intense, perpendiculaire au champ électrique, généré par un ou plusieurs aimants permanents placés derrière la cible. **La Erreur ! Source du renvoi introuvable.II-4**, présente le principe d'une pulvérisation cathodique magnétron.

Quand on place derrière la cible des aimants de la manière présentée dans la **figure II-5**, on obtient devant la cible une zone où le champ magnétique est pratiquement parallèle à la cible, c'est-à-dire perpendiculaire au champ électrique [11], et la combinaison des deux oblige les électrons à suivre un trajet non linéaire, généralement spiroïdal ou cycloïdal, ce qui provoque beaucoup plus de collisions avec l'argon, et augmente son taux d'ionisation [12]. Il s'ensuit une ionisation plus importante des gaz contenus dans l'enceinte, une augmentation de la

vitesse de dépôt et un abaissement de la pression nécessaire au maintien de la décharge plasma. L'énergie des ions arrivant sur la cible n'est pas modifiée, c'est la densité des espèces qui est accrue pour une tension de polarisation de cible donnée, et donc un rendement plus élevé de pulvérisation et de dépôt.

La forme des lignes de champ permet de maintenir les électrons dans un espace limité près de la cathode. Par la suite les électrons n'ioniseront que les atomes situés dans cet espace.

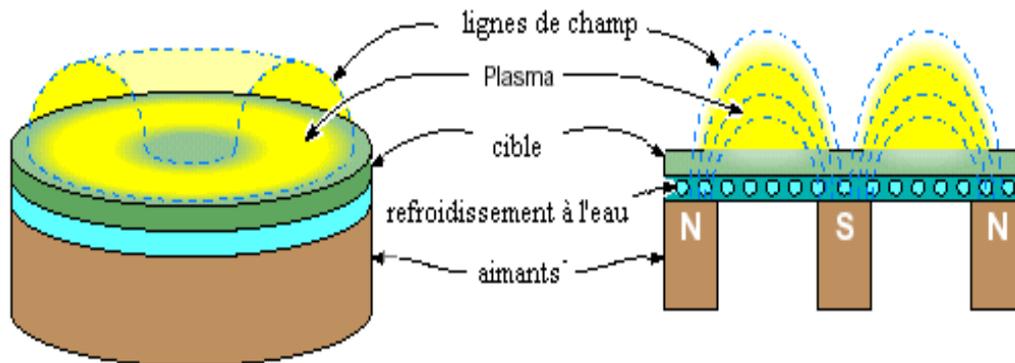


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.-4 :

Représentation schématique d'une cathode magnétron.

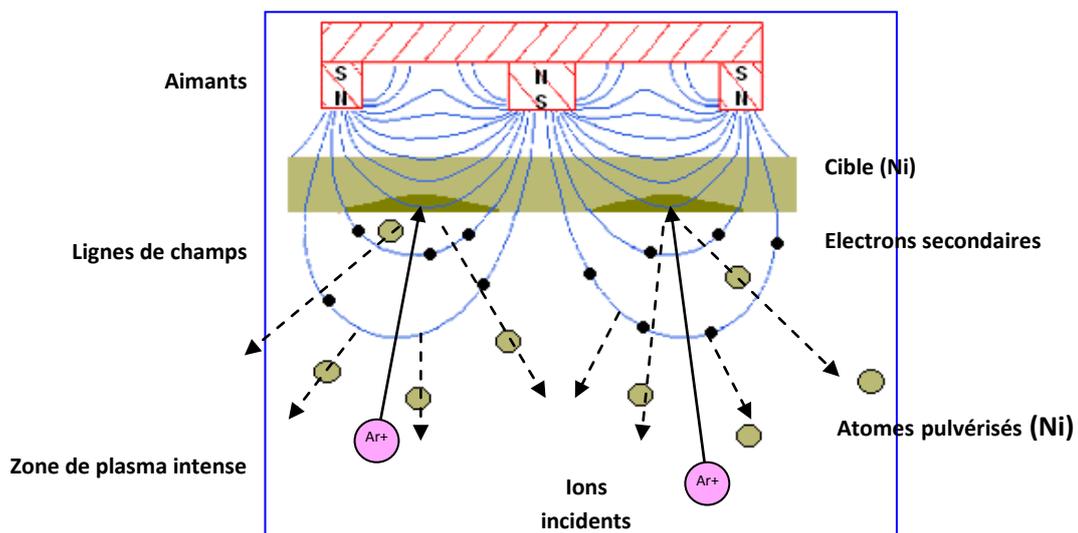


Figure II-5 Représentation schématique du procédé magnétron

L'effet de pulvérisation est dû essentiellement au transfert de l'énergie des ions incidents aux atomes de la surface du matériau bombardé. L'arrachement d'atomes superficiels se produira lorsque l'énergie effectivement transférée dépassera l'énergie de liaison des atomes (Figure II-5).

Les paramètres de dépôt des couches minces par pulvérisation sont:

- Les pressions résiduelles et de travail dans l'enceinte,
- La composition des gaz résiduels,
- La puissance appliquée sur la cible,
- La tension de polarisation du porte- substrats,
- La densité de courant,
- La géométrie de l'ensemble,
- La présence ou non de champs magnétiques.

Les ions peuvent provenir soit d'un plasma, soit directement d'une source d'ions.

La pulvérisation magnétron peut être DC (courant continu) ou RF (radiofréquence) selon la nature du matériau de la cible : une alimentation DC est utilisée pour les matériaux conducteurs (métaux et semiconducteurs dopés) et une alimentation RF est nécessaire pour entretenir la décharge, dans le cas d'un matériau isolant. En effet, dans ce cas, les charges électriques liées aux ions projectiles s'accumulent à la surface de la cible, et le champ créé par cette charge surfacique finit par repousser les ions, entraînant l'arrêt de la pulvérisation. Il est donc nécessaire d'utiliser une tension alternative, afin de neutraliser cette charge. Pendant l'alternance négative, la cathode magnétron attire les ions et permet de maintenir la pulvérisation de la cible. Au cours de l'alternance positive, la cathode magnétron attire les électrons qui neutralisent les charges. La pulvérisation magnétron RF fonctionne à une fréquence de 13,56 MHz.

II-2-5-Mécanisme de croissance des couches minces synthétisées par méthodes PVD

Le dépôt PVD d'une couche mince nécessite le transport des espèces depuis la cible, puis la condensation d'atomes ou molécules sur la surface du substrat. Le transport s'effectue généralement dans une enceinte où règne un vide poussé, puis la condensation des atomes sur le substrat provoque la croissance d'une couche mince. Cette croissance s'effectue dans le cas des dépôts PVD en plusieurs étapes.

L'étape de germination, pendant laquelle les atomes sont adsorbés sur la surface du substrat.

L'étape de diffusion, pendant laquelle les atomes diffusent sur la surface du substrat puis s'agglomèrent entre eux pour former des clusters.

L'étape de coalescence, pendant laquelle les clusters s'agglomèrent pour former des germes qui recouvrent progressivement le substrat.

L'étape de croissance du germe, qui s'effectue d'une part selon un plan parallèle à la surface du substrat et d'autre part selon un plan perpendiculaire.

Le nombre de germes formés et les vitesses de croissance dépendent à la fois du nombre, de l'énergie, du type d'atomes incidents, ainsi que de la température et des caractéristiques chimiques et physiques de la surface du substrat.

II-2-5-1 Classification des modes de croissance

Le mode de croissance du film dépend des énergies de surface du système film-substrat (γ_{film} et γ_{substrat}), de l'énergie d'interface entre le substrat et le matériau ($\gamma_{\text{film-substrat}}$), ainsi que du bilan énergétique :

$$\Delta\gamma = \gamma_{\text{film}} - \gamma_{\text{substrat}} + \gamma_{\text{film-substrat}} \quad (\text{II-3})$$

Dans une approche simple, on classe la croissance de films minces sur un substrat en trois catégories [5] schématiquement illustrées sur la **Figure II-6 (a, b, c)**.

a) La croissance en îlots (mode Volmer-Weber)

Dans ce mode de croissance, de petits amas se forment directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci (**figure II-6 a**). Cette croissance aura lieu lorsque les atomes ou molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le substrat. Un cas typique de cette croissance est celle des films métalliques sur des substrats isolants.

b) La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe)

Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction adatome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface (**figure II-6 (b)**) : on a alors une croissance bidimensionnelle pour former une couche, puis une croissance couche par couche.

c) La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov)

Ce mode de croissance est un cas intermédiaire : la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former la ou les premières couches ; cependant, comme l'énergie d'interaction adatome-substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots (**figure II-6(c)**). Ces modes sont illustrés dans **Figure II-6**.

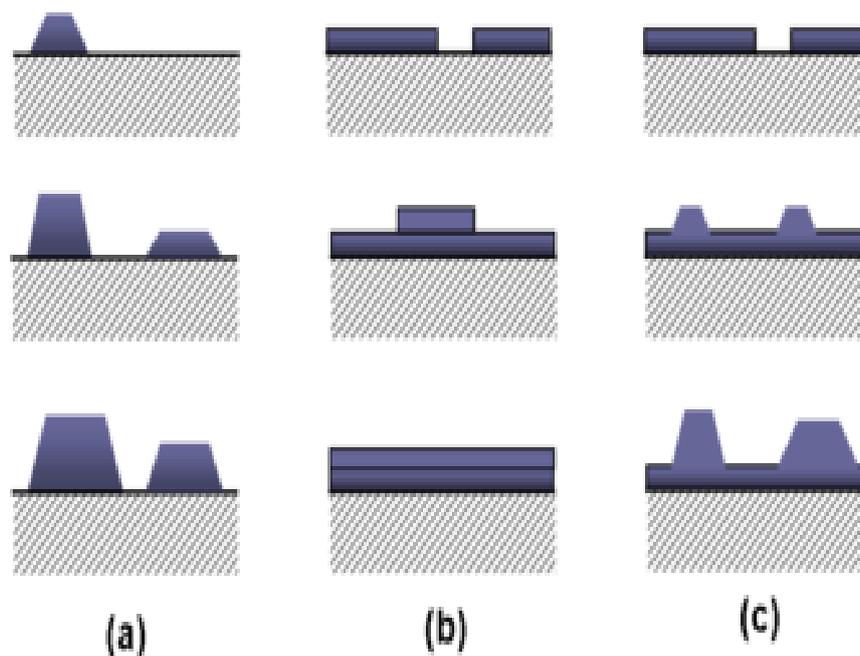


Figure II-6 Représentation schématique des modes de croissance des couches minces (a) mode de Volmer-Weber 3D, (b) mode de Frank-van der Merwe ou 2D (c) mode de Stranski-Krastanov ou 2D/3D [13]

Ces éléments théoriques permettent de décrire globalement la croissance des films. Mais d'autres causes tel que l'évolution des contraintes internes dans les films pendant la croissance, sont également à prendre en compte. Il est aussi important de rappeler que les techniques PVD peuvent mettre en jeu des espèces de forte énergie conduisant à des cascades de collisions en volume ou du moins en sub-surface (quelques nm à quelques dizaines de nm, en fonction de l'énergie de la surface). Ces cascades de collisions génèrent des phénomènes d'implantation, de pulvérisation, de diffusion, et de rétrodiffusion d'atomes dont il faudra aussi tenir compte pour comprendre les mécanismes de croissance.

II-3 Techniques d'analyse des films minces

Dans cette partie, nous allons faire un bref descriptif des techniques et équipements de caractérisation des couches minces utilisés au cours de cette étude. Cette partie n'a pas pour objectif de détailler les aspects théoriques de chaque technique, mais seulement d'en rappeler la mise en œuvre et les principaux renseignements que l'on peut obtenir, afin de faciliter la lecture des résultats expérimentaux qui vont suivre.

Nous présentons ces techniques de caractérisation de couches minces classées selon la nature de l'information obtenue: physico-chimique (morphologique, chimique, structurale...), optique ou électrique.

II-3-1 La Profilométrie

Un profilomètre présenté sur la **figure II-7** est utilisé pour mesurer les épaisseurs des couches minces élaboré. Il s'agit du modèle Dektak8 ST, Surface Profiler commercialisé par Veeco. Ce système permet de déterminer des variations de hauteur dans une gamme comprise entre 1 nm et 130 μm . Pour effectuer ces mesures, l'échantillon est placé sur un porte objet et un stylet (pointe de diamant) de rayon de courbure de 2.5 μm est amené au contact de la surface. Les substrats à recouvrir sont masqués sur une partie de leur surface par une pince. L'empreinte laissée par la pince après le dépôt permet de mesurer l'épaisseur du film Pour ce faire, Après avoir fixé la distance à parcourir L , la vitesse de balayage et la force d'appui du stylet (variant respectivement de 1 à 40 mg pour les surfaces douces ou dures), les déplacements verticaux du stylet sont enregistrés en fonction de sa position sur l'échantillon. Cet appareil a une erreur systématique de 1-2 nm ce qui donne une précision de 1% sur des films de 200 nm d'épaisseur. Toutefois, en ce qui concerne cette étude, il est probable que nous n'atteignons pas cette précision car d'une part un léger dépôt sous la fixation n'est pas totalement exclu et d'autre part, une mesure du substrat seul a révélé une surface concave. La **figure II-8** montre deux profils type que nous avons mesurés.

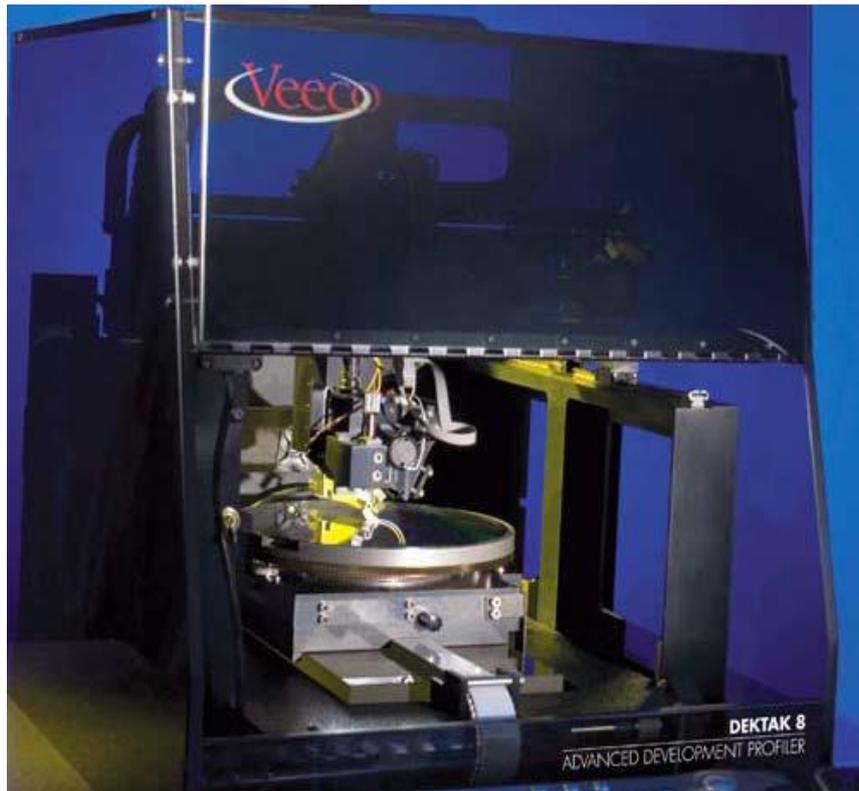


Figure II-7 Profilomètre DEKTAK 8 de la société VEECO

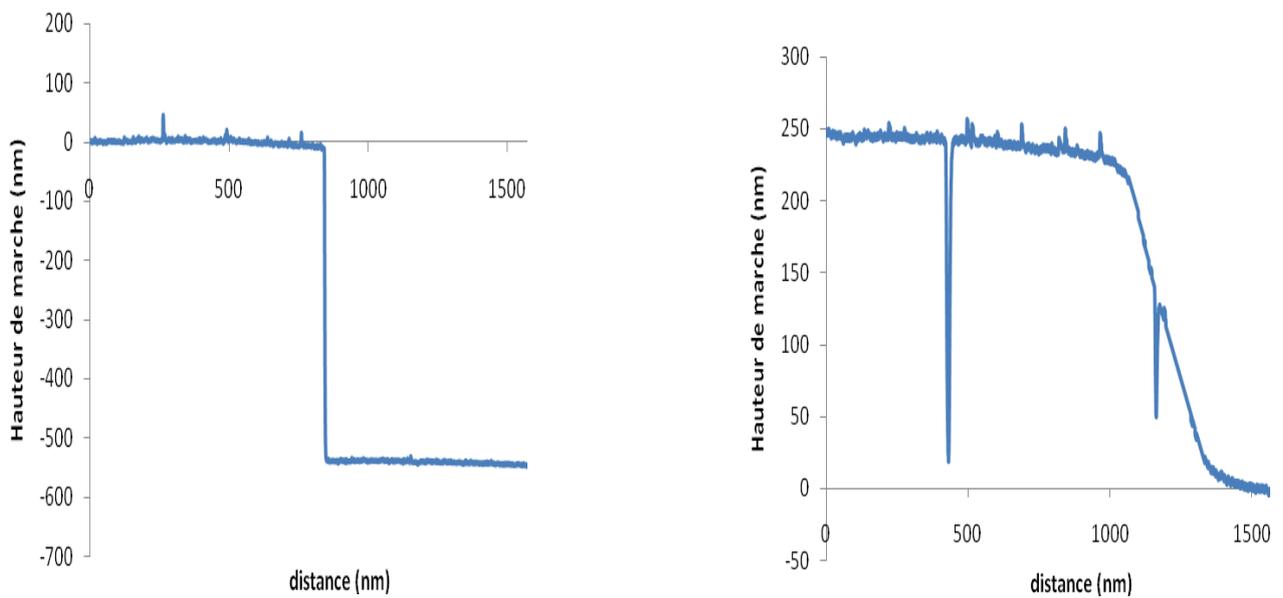


Figure II-8 Exemples de profil de mesure de marche obtenu par profilométrie.

II-3-2-Caractérisations structurales, microstructurales et chimiques des films

II-3-2-1 Caractérisations structurales par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale incontournable dans le domaine des matériaux. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou poly cristallins). Elle permet notamment de déterminer la structure des matériaux étudiés, en donnant accès au paramètre de maille et à l'orientation cristalline, de différencier les phases, mais aussi de déterminer les contraintes résiduelles et la taille des grains.

L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons-X est rendue possible grâce à la périodicité de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Cette périodicité est due à un empilement de plans identiques dans un cristal et est décrite par des longueurs associées aux distances entre les plans d'empilement ou plans réticulaires. Cette distance, entre les plans réticulaires est nommée distance inter-réticulaire ou d_{hkl} (**Figure II-9**). Les indices (hkl) se rapportent aux indices de Miller du plan considéré et désignent la direction considérée dans le cristal. Selon la loi de Bragg qui est définie par :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II-4})$$

Avec : d : distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl) .

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : ordre de la réfraction.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Pour une certaine valeur de d_{hkl} , et un rayonnement X incident monochromatique (longueur d'onde λ fixe) des intensités diffractées ne peuvent être observées qu'à des angles 2θ bien définis qui représentent un cône de diffraction entre le rayon diffracté et le rayon incident.

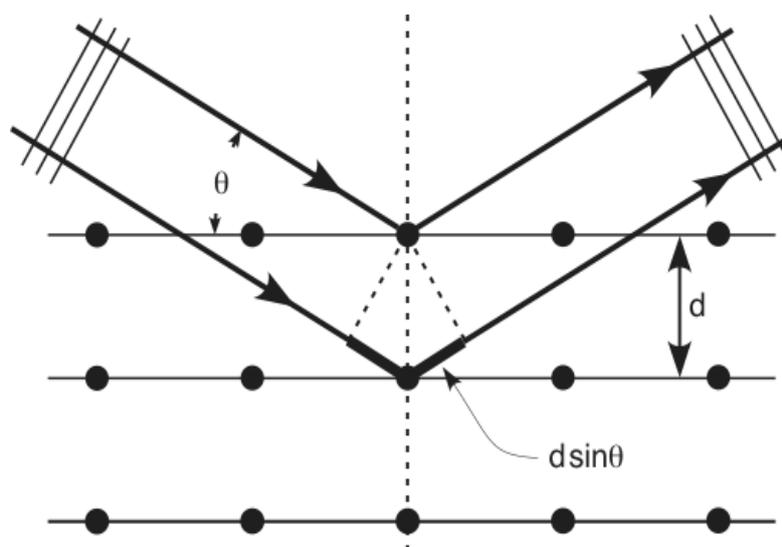


Figure II-9 Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l.

Les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre Siemens D5000, en utilisant la radiation K_{α} du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Avec une tension de 40 kV et un courant de 30 mA, la divergence du faisceau est d'environ $0,4^{\circ}$. L'épaisseur du faisceau est de l'ordre de 1 mm et sa largeur de l'ordre de 10 mm. Les diagrammes sont acquis dans une gamme d'angles 2θ comprise entre 10 et 60° . Une fente de 1 mm a été placée en amont de l'échantillon, et deux fentes de 1 mm et 0.2 mm en aval.

Les expériences de diffractions des rayons X fournissent une liste de pics (ou raies) de diffraction, chaque pic correspond à une famille de plan réticulaire d'indice (hkl). L'identification de la phase et de ses paramètres de maille est ensuite réalisée par comparaison avec les bases de données existantes sur les matériaux et l'indexation des raies de diffraction a été effectuée en utilisant la base de données (JCPDS). L'identification des composés cristallins s'appuie sur la comparaison des valeurs expérimentales des distances réticulaires avec les données de la littérature. Le fichier de référence J.C.P.D.S (Joint Commette Powder Diffraction Standard) recense à lui seul la plupart de ces informations. Les diagrammes expérimentaux ont été traités avec le logiciel EVA.

a - Mode θ - 2θ

Quand l'échantillon fait un angle $\theta(hkl)$ par rapport au faisceau incident, les cristallites dont les plans (hkl) sont parallèles à la surface vont vérifier la loi de Bragg et la diffraction va s'opérer dans la direction $2\theta(hkl)$ (**figure II-10**). Le détecteur placé en 2θ (déplacement symétrique du tube et du détecteur par rapport à la normale de l'échantillon) permet de relever l'intensité du rayonnement diffracté par le matériau et de déterminer la position angulaire pour laquelle un plan vérifie la loi de Bragg. Le résultat est représenté sous la forme d'un diagramme de diffraction où l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de la position angulaire est donnée.

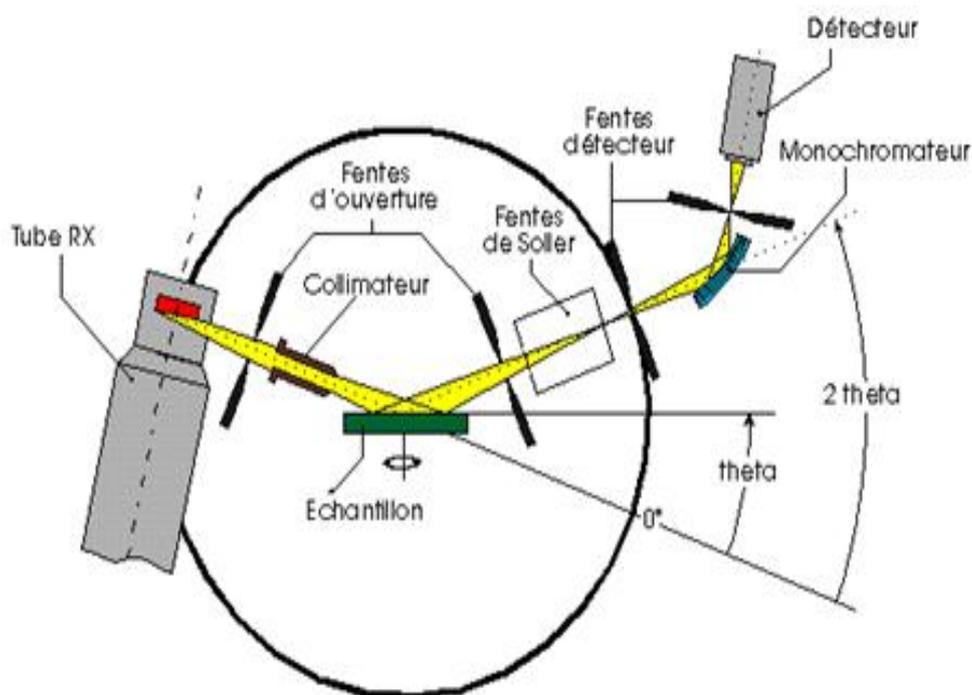


Figure II-10 Schéma du montage θ - 2θ

Le calcul de la taille des grains est obtenu à partir de la méthode de Scherrer [14] basée sur l'élargissement des pics de diffraction dû à la taille des cristallites :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{II-5})$$

Avec : D : taille moyenne des cristallites

β : IFWHM (la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction donné)

θ : angle de diffraction

λ : longueur d'onde monochromatique de la raie $K\alpha$ du Cu.

La diffraction des rayons X permet également de déterminer l'orientation des cristaux des couches et ainsi de déterminer les directions privilégiées de croissance. Le calcul des coefficients de texture des différents pics s'effectue ensuite à l'aide de la formule suivante [15]

$$P_0 = \frac{\sum I_{00l}}{\sum_{hkl} I_{hkl}} \quad (\text{II-6})$$

Avec : P_0 (hkl) : coefficient de texture de la raie (hkl).

I (hkl) : intensité de la raie (hkl).

I_0 (hkl) : intensité référence de la raie (hkl).

N : nombre de pics considérés.

b- mode rocking curve

Le même diffractomètre décrit précédemment a été utilisé pour la mesure de la dispersion angulaire des cristallites autour de l'axe de la croissance. Dans ce cas, l'échantillon reste fixe (horizontal), le détecteur est fixé à une valeur $2\theta = 34,2^\circ$ correspondant à la famille de plans (002) de ZnO, afin d'avoir un maximum de rayons X diffractés reçu par le détecteur. Ce type d'analyse permet de déterminer la répartition de la variation angulaire des cristallites orientées selon une même direction cristallographique. On obtient une courbe gaussienne dont la largeur à mi-hauteur FWHM est représentative de la cristallinité du film (**Fig. II-11-b**). Comme pour le spectre Bragg-Brentano, la largeur des raies renseigne sur la texture des films analysés.

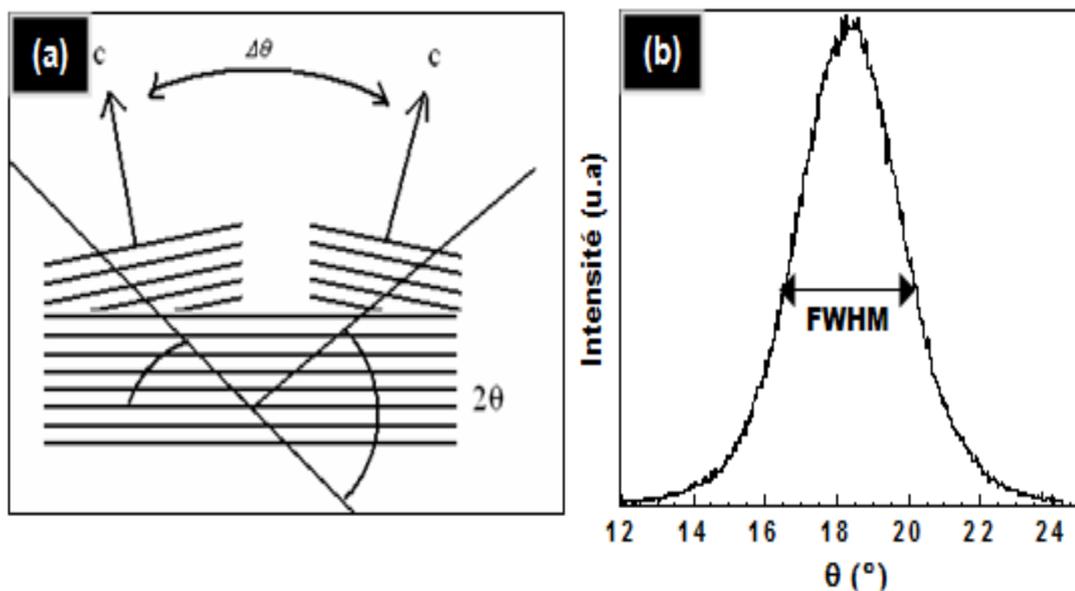


Figure II-11 (a) Visualisation des plans (hkl) lors de l'analyse DRX en mode rocking curve (b) exemple de diagramme obtenu.

II-3-2 -2 Caractérisations microstructurales

a - Microscope électronique à balayage (MEB)

La morphologie des couches minces a été observée grâce à un microscope électronique à balayage (MEB). L'échantillon est soumis à un bombardement d'électrons émis par un canon dans une colonne maintenue sous vide. Ces électrons dits « primaires » sont focalisés sur la surface de l'échantillon. L'interaction électron – matière provoque à la surface de l'échantillon l'émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de rayons X. Les photographies présentées dans cette thèse sont des images en électrons secondaires. Leur profondeur d'émission est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Le rendement en électrons secondaires dépend de la composition et de la topographie de la surface

Les observations par MEB présentées dans cette étude ont été réalisées sur deux Microscopes Electronique à balayage **Figure II- (12) a et (b)**.

I-Microscope à émission de champ à cathode froide JEOL-6400 F, permettant d'obtenir des grossissements jusqu'à 200000. La tension d'accélération des électrons est de 7 et 10 kV, et la distance détecteur-échantillon varie de 9 à 14 mm

2-Microscope à émission de champ à cathode chaude JEOL-7600 F permettant d'obtenir des grossissements de 25 à 1000000 fois avec des tensions d'accélération des électrons de 7 kV, avec une résolution de 1 nm et une stabilité inégalée, ce qui permet d'observer la morphologie d'une couche fine de nanostructures. Il intègre avec succès une série complète de détecteurs pour les électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, EDS (EDX),

Les échantillons sont préalablement collés à la laque argent sur des plots métalliques, puis métallisés par évaporation d'un film de platine de 3 nm d'épaisseur afin d'assurer le contact électrique entre l'échantillon et le support et éviter toute accumulation de charge sur l'échantillon pendant l'analyse.

b- La Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Le MET a été utilisée pour les analyses de la microstructure de quelques échantillons en haute résolution : HRTEM (pour High Resolution Transmission Electron Microscopy) et les clichés de diffraction électronique en sélection d'aire (SAED). Les observations en HRTEM ont été réalisées au Centre de Micro-Caractérisation (CMC) de l'IMN (institut des matériaux de Nantes). L'appareil d'analyse utilisé est de type *Hitachi HF 2000* (**Figure II-13**) utilisant un canon à émission de champ, et une tension d'accélération des électrons de 300 kV. Les informations que nous avons obtenues par cette technique destructive, nous a permis de déterminer la structure cristalline et la microstructure des films [16].

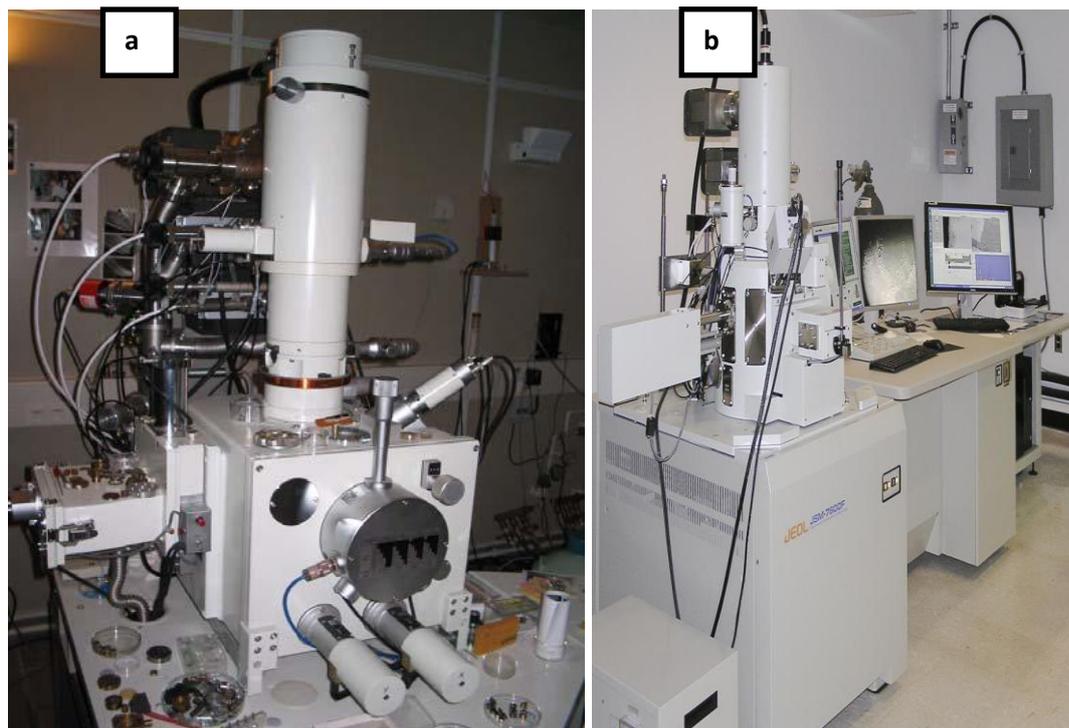


Figure II-12 Images du microscope électronique à balayage (MEB), (a) un JEOL type JSM 6400F, (b) JEOL 7600F

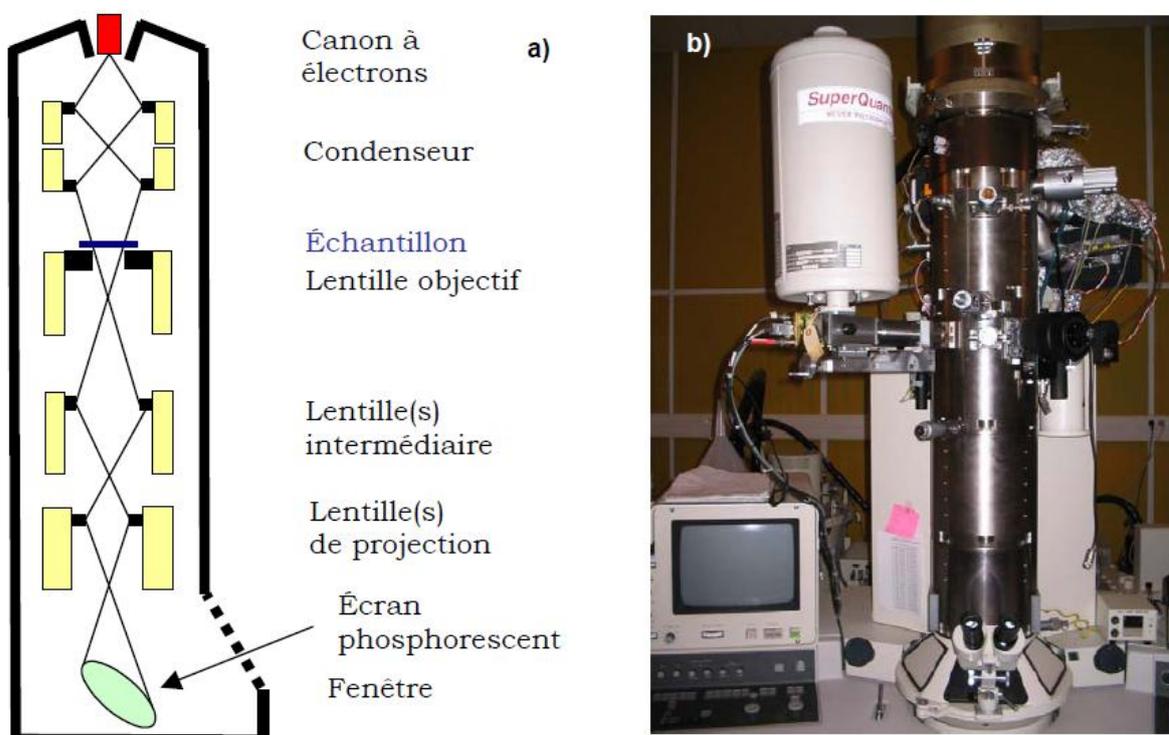


Figure 11-13 (a) Schéma en coupe d'un microscope électronique à transmission et (b) photo de microscope Hitachi HF2000

II-3-3 Caractérisations chimiques

a- La Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

Cette technique permet de mesurer l'énergie des niveaux de cœur des atomes [17]. Les photons utilisés pour cette analyse sont issus de la transition de la raie $K\alpha$ de l'aluminium (ou du magnésium) leur conférant une énergie de 1486,6 eV (1253,6eV). Ces photons provoquent l'éjection d'un électron provenant des couches profondes (niveau de cœur) vers la surface du matériau avec une énergie cinétique E_c .

Au cours de sa traversé à travers le matériau, le photoélectron peut atteindre la surface avec son énergie initiale E_c , comme il peut perdre de l'énergie cinétique s'il interagit avec le solide lors d'une collision inélastique, ou bien ne jamais atteindre la surface si il est absorbé.

D'après la loi de la conservation d'énergie, on peut écrire :

$$h\gamma = E_c + E_{\text{Liaison}} \quad (\text{II-7})$$

Avec : $h\gamma$: l'énergie des photons X incidents (eV)

E_c : l'énergie cinétique acquise par le photoélectron (eV),

E_{Liaison} : l'énergie de liaison de l'électron avant absorption (eV).

La **figure II-14** présente un diagramme énergétique des photoélectrons mesurés en XPS, on peut déduire de l'équation de conservation de l'énergie du photon absorbée la relation suivante :

$$h\gamma = E_{\text{Liaison}} + E_c = E_c + \Phi_{\text{éch}} + E_{\text{Liaison}} = E_{\text{cin}} + \Phi_{\text{spectro}} + E_{\text{Liaison}} \quad (\text{II-8})$$

E_{cin} : Energie cinétique mesurée par le spectromètre.

La mesure de E_{cin} permet donc d'accéder à l'énergie de liaison du niveau de cœur :

$$E_{\text{Liaison}} = E_{\text{cin}} + \Phi_{\text{spectro}} + h\nu \quad (\text{II-9})$$

L'analyse spectroscopique des énergies inférieures à l'énergie du faisceau incident fournit des informations sur les éléments présents à la surface d'un échantillon (analyse qualitative), la nature des liaisons chimiques et la composition chimique d'une couche (analyse semi-quantitative). La profondeur d'analyse d'un échantillon est au maximum de 10 nm

d'épaisseur, ce qui ne permet pas de donner une information sur la structure globale de l'échantillon.

Les analyses XPS des échantillons ont été effectuées sur un Spectromètre *Kratos Axis (Ultra K 98 03)*. Toutes les analyses ont été réalisées avec la raie $K\alpha$ de l'aluminium en « pass energy » 160 eV et 20 eV, pour les spectres larges et l'analyse des niveaux de cœur respectivement. Les données ont été traitées avec le logiciel Casa XPS, en utilisant le mode *Shirley* pour la soustraction du fond continu et un mélange Gaussien-Lorentzien pour la décomposition des niveaux de cœur en composantes élémentaires.

Pour traiter les pics obtenus par la technique XPS et afin d'avoir une idée sur la structure du matériau étudié, nous mesurons l'aire des pics obtenus qui permet de déterminer les différentes concentrations relatives des espèces présentes dans le matériau. Par la suite, la connaissance du déplacement chimique (écart par rapport à l'énergie de liaison de référence pour l'atome en question) fournit des informations concernant les groupements chimiques présents dans le film (premiers voisins des atomes émetteurs). Enfin, la décomposition d'un pic XPS permet de calculer les concentrations des différents groupements chimiques constituant l'échantillon analysé.

La décomposition d'un pic en plusieurs composantes consiste à représenter le spectre expérimental par une fonction théorique, somme de plusieurs composantes décrites par des fonctions analytiques ou expérimentales. Chaque composante est caractérisée par plusieurs paramètres : position, largeur, intensité... Cependant, il faut souligner que plusieurs hypothèses différentes sur les composantes peuvent conduire à un bon ajustement. Les résultats doivent donc être analysés de façon critique en examinant la validité physique de certains paramètres comme la largeur des pics.

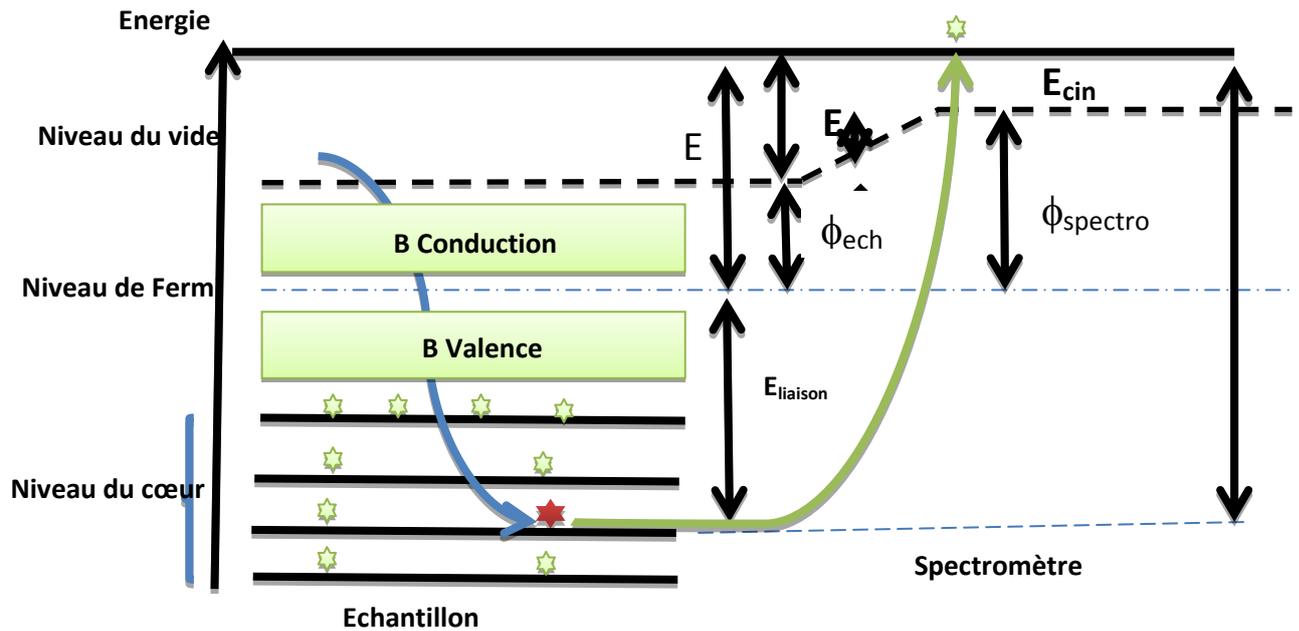


Figure II-14 Diagramme énergétique des photoélectrons mesurés en XPS

b- Spectrométrie RAMAN

L'interaction d'une onde électromagnétique avec les électrons d'un semi-conducteur provoque des transitions entre états d'énergies permises. Chaque transition est caractérisée par l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$. Une forte absorption apparaît lorsque l'énergie de ce photon est supérieure à la bande interdite du semi-conducteur.

L'électron lié (dont l'énergie se trouve dans la bande de valence), en absorbant ce photon devient libre (il occupe alors une énergie dans la bande de conduction). Lorsque l'énergie du photon est de l'ordre où plus faible que cette bande interdite, L'absorption devient de plus en plus faible

L'effet Raman a été découvert par un physicien indien Chandrashekhara Venkata Râman en 1928. La spectroscopie Raman consiste en l'observation du rayonnement diffusé par un matériau (**Figure II-15**). L'effet Raman est le phénomène physique par lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière incidente par diffusion inélastique des photons. Cette modification de la fréquence lumineuse correspond à un échange d'énergie entre les photons incidents et le matériau. Cet échange d'énergie peut avoir plusieurs origines : vibrations du cristal, excitation magnétique... L'étude de ces variations d'énergie permet alors de remonter à certaines propriétés structurales du matériau étudié.

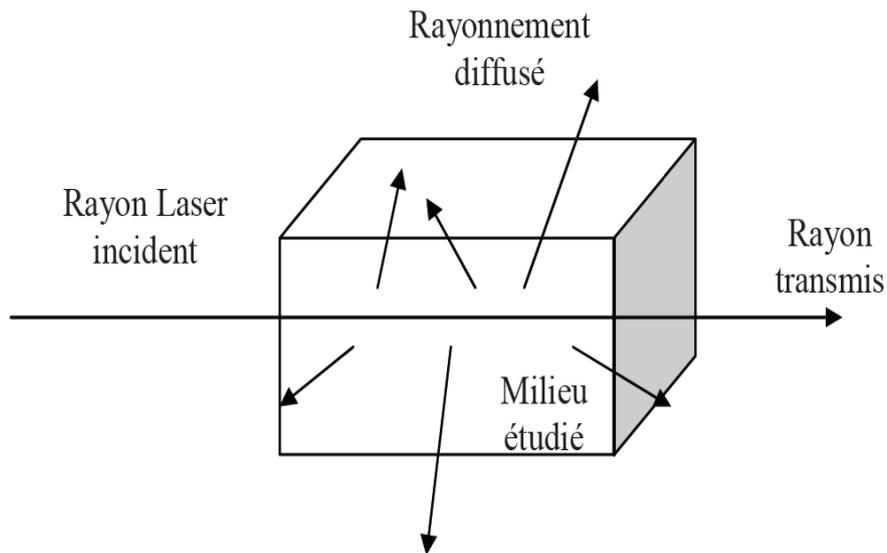


Figure II-15 Diffusion de la lumière dans un milieu.

Lorsqu'un photon interagit avec les électrons constituant les liaisons d'un matériau **Figure II-16**, les électrons sont alors excités vers des niveaux d'énergie virtuels de vibrations. Lorsque ces électrons relaxent, ils interagissent avec les photons en modifiant leur énergie. Plusieurs phénomènes peuvent alors être observés au cours de cette relaxation [19] :

- La diffusion Rayleigh : ce phénomène correspond à la diffusion élastique d'un photon, il n'y a pas d'échange d'énergie. Le photon garde la même énergie $h\nu$.
- La diffusion Stokes Raman : dans ce cas il y a diffusion inélastique d'un photon, il y a transfert d'énergie au matériau (création d'un phonon). Le photon diffusé est alors d'énergie $h(\nu-\nu_1)$.
- La diffusion anti-Stokes Raman : dans ce cas, il y a diffusion inélastique d'un photon, et transfert d'énergie du matériau au photon (absorption d'un phonon). Le photon diffusé est alors d'énergie $h(\nu+\nu_2)$. Il est à noter que la diffusion Rayleigh concerne 1 photon sur 10^4 , et que l'effet Raman concerne seulement 1 photon sur 10^8 .

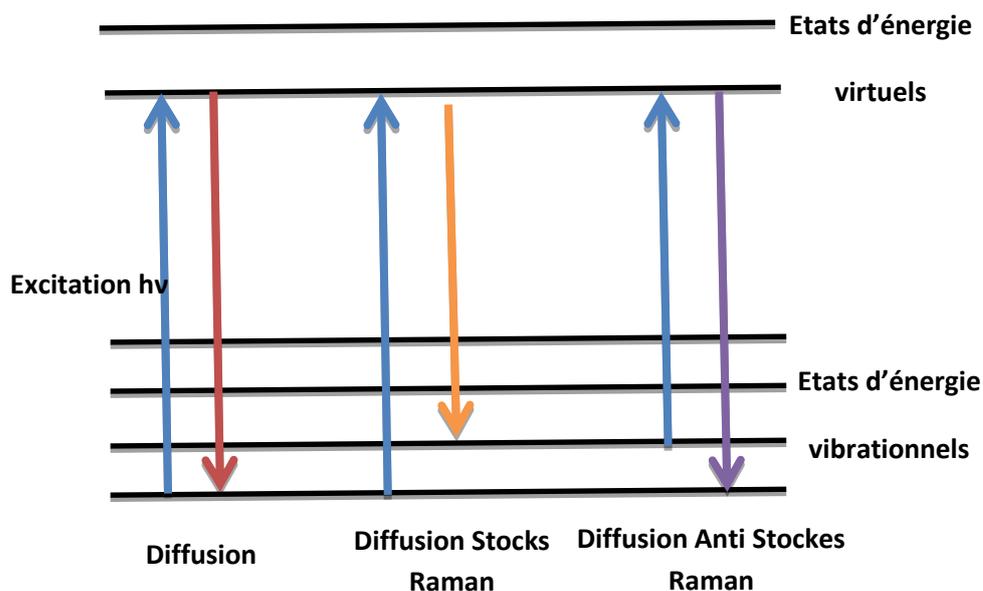


Figure II-16 Principe de la spectroscopie Raman.

Les spectres Raman représentent l'intensité du signal réfléchi observée en fonction de cet écart de fréquence. Ils présentent donc des pics caractérisant les liaisons au sein du matériau étudié. De manière générale, l'écart de fréquence n'est pas exprimé avec les dimensions d'une fréquence mais sous forme de nombre d'onde en cm^{-1} . De plus, le décalage d'un pic Raman par rapport à sa position de référence peut être relié à l'existence de contrainte dans la couche analysée [20]. La longueur d'onde d'excitation permet de pénétrer plus ou moins dans la matière selon l'absorption du matériau analysé.

Toutes les expériences de diffusion Raman portées dans ce document ont été réalisées en configuration micro-Raman (spectrophotomètre HORIBA Jobin Yvon de type HR 800U) à la température ambiante sous excitation d'un faisceau laser Argon à 514,5 nm. La configuration utilisée était la rétrodiffusion à 180 degrés avec une direction de faisceau incident et diffusé perpendiculaire à la platine contenant les films à analyser. Les spectres ont été enregistrés dans la gamme $50 - 900 \text{ cm}^{-1}$.

Références du chapitre II

Références bibliographiques

- [1] C.C. Chen, M.M. Nasrallah, and H.U. Anderson, *J. Electrochem. Soc.*, 12, 140, 3555 (2003).
- [2] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, and C.S. Ashley, *Thin Solid Films*, 1, 201, 97, (1991).
- [3] V. Reymond, *Nouvelles couches minces et multicouches dérivées de BaTiO₃, optimisation des propriétés diélectriques*, thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 2004.
- [4] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 2 (1918) 96.
- [5] E.A. Dalchiele, P. Giorgi, R.E. Marotti, F. Martin, J.R. Ramos-Barrado, R. Ayouci, D. Leinen, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 70 (2001) 245.
- [6] C.C. Chen, M.M. Nasrallah, and H.U. Anderson, *J. Electrochem. Soc.* 12, 140, 3555 (2003).
- [7] T.P. Niesen and M.R. deGruiene, *Solid State Ionics*, 151(2002)61.
- [8] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, and C.S. Ashley, *Thin Solid Films*, 1, 201, 97,(1991).
- [9] Abdellah Moustaghfir, "Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate", Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal France (2004).
- [10] Langmuir, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* 14, 1928, 628
- [11] De La Torre Y Ramos J, "Etudes des propriétés optoélectroniques de structures et de composants à base de nanostructures de Si". Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon –France (2003).
- [12] L. W. Martin, Y. H. Chu, R. Ramesh, *Materials Science and Engineering R* 68 (2010) 89–133.
- [13] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 2 (1918) 96.
- [14] E.A. Dalchiele, P. Giorgi, R.E. Marotti, F. Martin, J.R. Ramos-Barrado, R. Ayouci, D. Leinen, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 70 (2001) 245.

Références du chapitre II

- [15] HD. B. Williams, C. B. Carter, Transmission Electron Microscopy, Vol I –III, PlenumPress, New York, (1996).
- [16] I. Bertoti, Surface and Coatings Technology 151 –152 (2002), p 194
- [17] J. P. Eberhart, "Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides", Doin Editeurs, (1976)
- [18] A. A. Demidenko, A. A. Dunaev, S. N. Kolesnikova and I. A. Mironov :Vysokochist. Veshchestva 1 (1991) 103-109.
- [19] X. Li, C. Zhou, G. Jiang, J. You, Materials Characterization 57 (2006) 105–110.
- [20] A.B. Djurisc, Y.H. Leung, K.H. Tam, L. Ding, W.K. Ge, H.Y. Chen, S. Gwo, Appl. Phys

Chapitre III

Résultats et interprétations

III-1 Synthèse de Nanotubes de carbone (CNT)

La synthèse de nanotubes de carbone multi parois (CNT) a été réalisée dans le cadre de la thèse de A. Chour [1]. Le dépôt est effectué par ECR-PECVD (Electron Cyclotron Resonance- Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). La synthèse de nanotubes de carbone par PECVD nécessite l'utilisation de nanoparticules catalytiques permettant la formation de plans graphitiques dont la forme circulaire est induite par les nanoparticules. En effet, un dépôt d'une couche mince du Nickel sur un substrat de SiO₂/Si réalisé par PVD (Physical Vapor Deposition), suivi d'un recuit à 600°C permettent la restructuration du film de nickel en nanoparticules.

Pour la synthèse de nanotubes de carbone, le porte-substrat est placé à environ 10 cm de la source ECR, afin de profiter au mieux de la forte densité du plasma ECR. Un mélange de deux gaz est utilisé, d'une part l'acétylène (C₂H₂ jouant le rôle de gaz « déposant », puisqu'il assure l'apport en carbone au niveau du substrat. D'autre part l'ammoniac (NH₃), jouant le rôle de gaz « gravant », puisqu'il assure la gravure des premières couches de carbone déposées sur le catalyseur, susceptibles de stopper l'apport en carbone au niveau du catalyseur. Ce compromis entre le carbone déposé et celui qui est gravé a une importance capitale puisqu'il détermine non seulement la vitesse de la croissance des nanotubes mais aussi l'empoisonnement de la particule catalytique, empêchant ainsi la synthèse de nanotubes. Ce phénomène fait du rapport de débits entre l'acétylène et l'ammoniac un paramètre primordial pour la synthèse de nanotubes de carbone, puisqu'il conditionne l'équilibre entre le dépôt et la gravure lors de la synthèse.

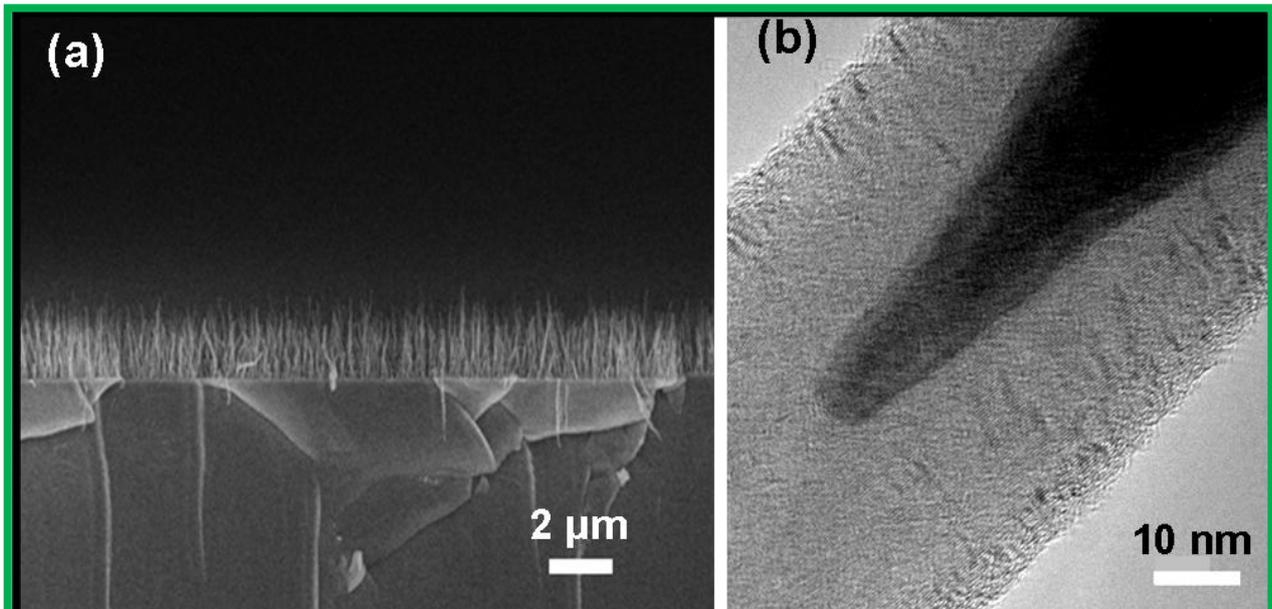


Figure III-1 Images MEB et TEM de nanotubes de carbone en multi-feuillets.

III-2 Encapsulation de CNT avec du nitrure de vanadium

Après le dépôt des CNT sur des substrats de SiO₂/Si, les échantillons sont ensuite introduits dans le réacteur décrit sur la **figure III-2** afin que nous puissions les encapsuler à différentes épaisseurs de VN. En effet, le dépôt de nitrure de vanadium a été fait en pulvérisation magnétron réactive en DC utilisant des substrats de silicium de dimension 1*2cm². Le système de dépôt est équipé par une pompe turbo moléculaire pour atteindre un vide poussé de l'ordre de 10⁻⁷ mbar dans la chambre de dépôt. Un mélange gazeux d'argon et d'azote de pureté 99,99% est utilisé respectivement, Une cible de vanadium de pureté (99.9 %) isée avec une puissance de 15w avec un flux constant d'argon et d'azote de 16 et 4 sscm, respectivement .

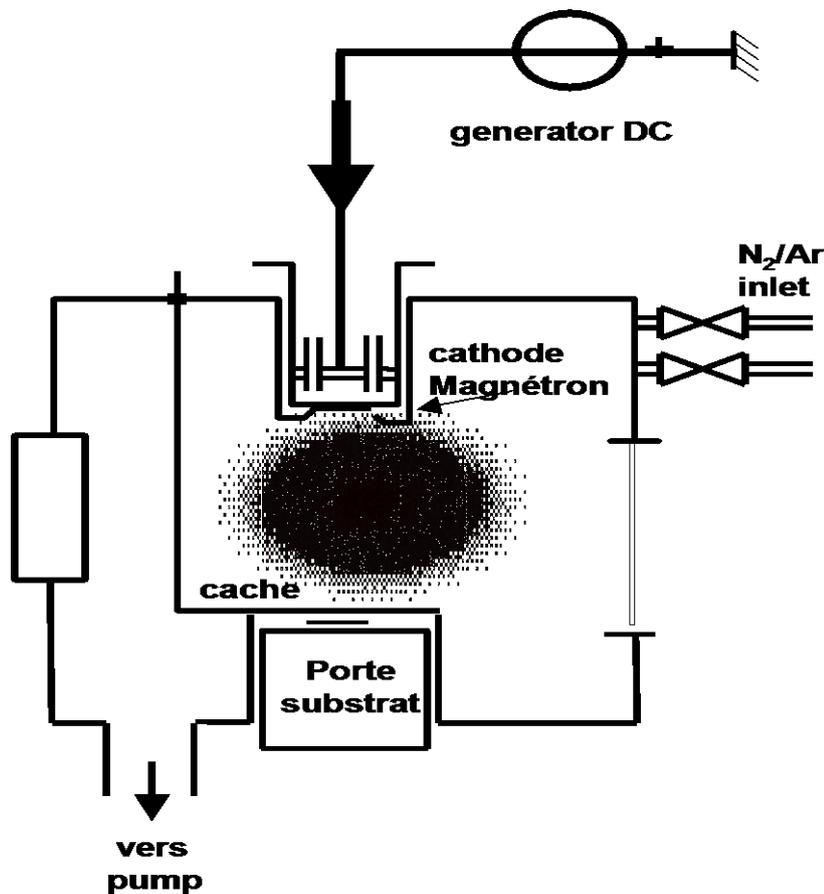


Figure III-2 Représentation schématique du réacteur de dépôt de ZnO par RF.

Sur la **figure III-3** nous donnons le schéma représentatif des différentes étapes du procédé utilisé pour l'encapsulation de tapis de nanotubes de carbone par de nitrure de vanadium.

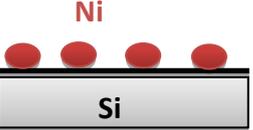
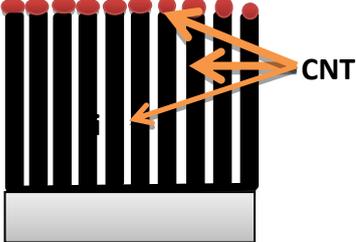
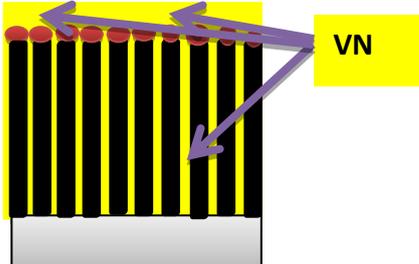
	<p>-Dépôt d'une couche mince de nickel par PVD dans le réacteur ECR juste avant la synthèse de NTC</p> <p>-Les conditions optimales pour ce type de dépôt ont déjà été déterminées lors de la thèse d'Aurélien Gohier [2]</p>
	<p>Recuit à 600°C de la couche mince de nickel et formation de nanoparticules suffisamment denses et susceptibles de catalyser la synthèse de NTC multi-parois</p> <p>Les nanoparticules sont ainsi formées à partir de la couche mince de Ni démouillée</p>
	<p>-La taille des nanoparticules est suffisamment faible (~ 10 nm) pour permettre la croissance de NTC</p> <p>-Synthèse de CNT Par ECR-PECVD à 600°C</p> <p>-Obtention des CNT plus longs (~ 1 µm) et plus denses</p>
<p>*</p> 	<p>-Dépôt différentes épaisseurs de VN sur CNT par PVD (DC)</p>

Figure III-3 Schéma représentatif des différentes étapes du procédé utilisé pour l'encapsulation de tapis de nanotubes de carbone par de nitrure de vanadium

III-3 Caractérisation des films minces de nitrure de vanadium déposés par PVD

III-3-1 Caractérisation structurale par DRX

a- Etude de la structure des films minces de VN déposé sur Si par DRX

les premières analyses effectuées concernent la détermination de la structure des films. Des analyses de diffraction DRX ont alors été entreprises en configuration Bragg-Brentano.

La figure III-1 montre les spectres de diffraction de rayon X pour les films du nitrure de vanadium déposés sur substrat de Silicium par pulvérisation magnétron réactive.

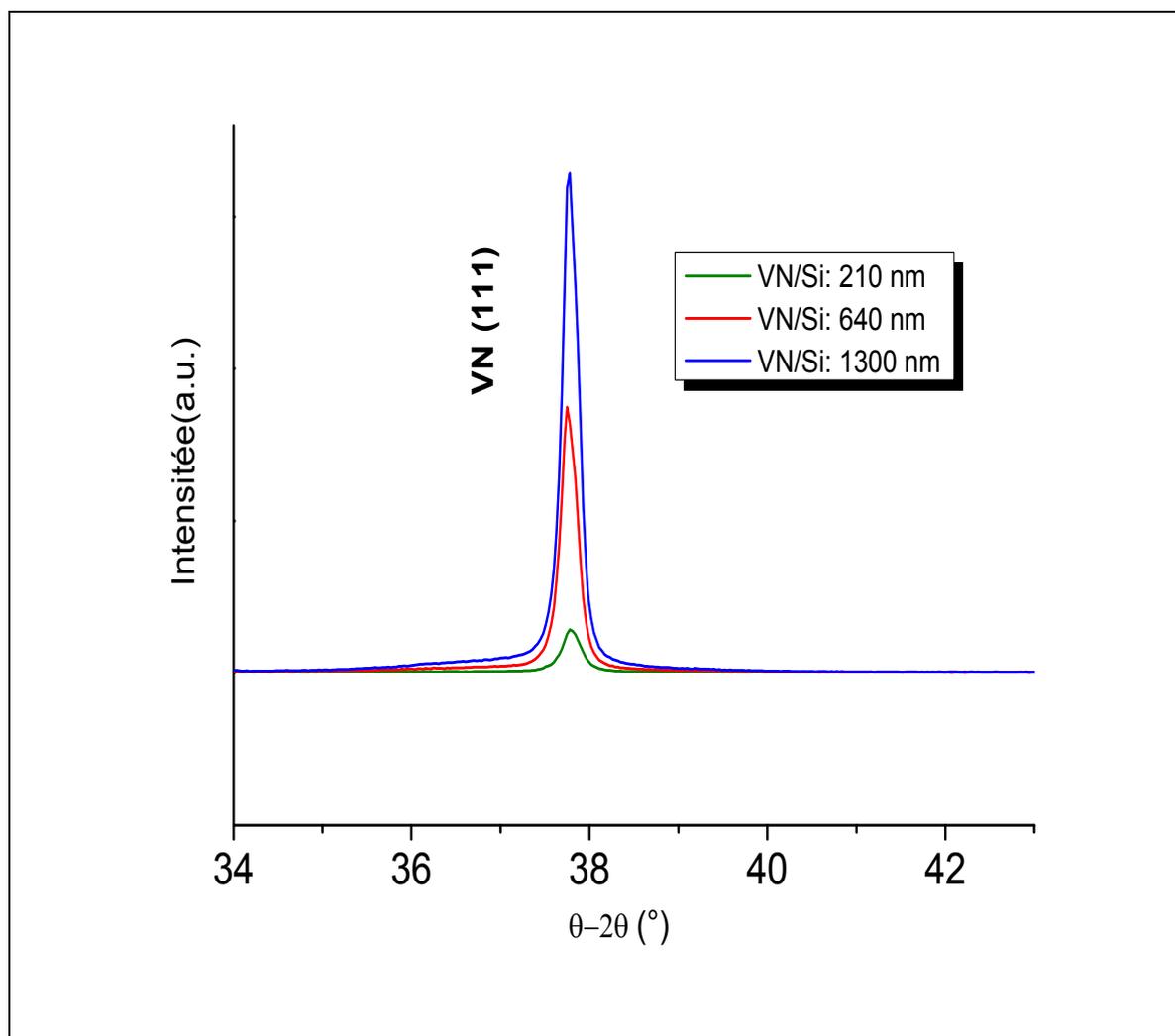


Figure III-4 Diagramme de diffraction des rayons X des films minces de vanadium déposés sur un substrat de silicium (VN/Si).

D'après les diagrammes de diffraction des rayons x (DRX) représentés sur la **figure III-4**, On constate un pic situé à $37,2^\circ$ qui correspond à la direction (111) qui correspond à la structure cubique à faces centrées du VN (JCPDS No. 35-0768) [3]. Il est à noter que le nitrure de vanadium (VN) croît suivant une seule direction préférentielle dans ce cas. L'intensité du pic (111) augmente avec l'augmentation de l'épaisseur du VN/Si. Ce qui indique une bonne structure cristalline de nos échantillons. Il est à signaler que les pics sont larges indiquant ainsi que les tailles des grains sont

trop petites dans nos films .L'intensité relative des pics augmente avec l'épaisseur de vanadium déposé sur le silicium. La taille des grains correspondant au pic (111) calculée en utilisant la relation de Scherrer est au alentours de 45 nm qui demeure presque constante pour tous nos films de VN déposés sur des substrats de silicium.

b. Etude de la structure des films minces de VN déposés sur NTC par (DRX)

Les spectres de diffraction de rayon x en configuration Bragg- Brentano de la matrice VN/NTC

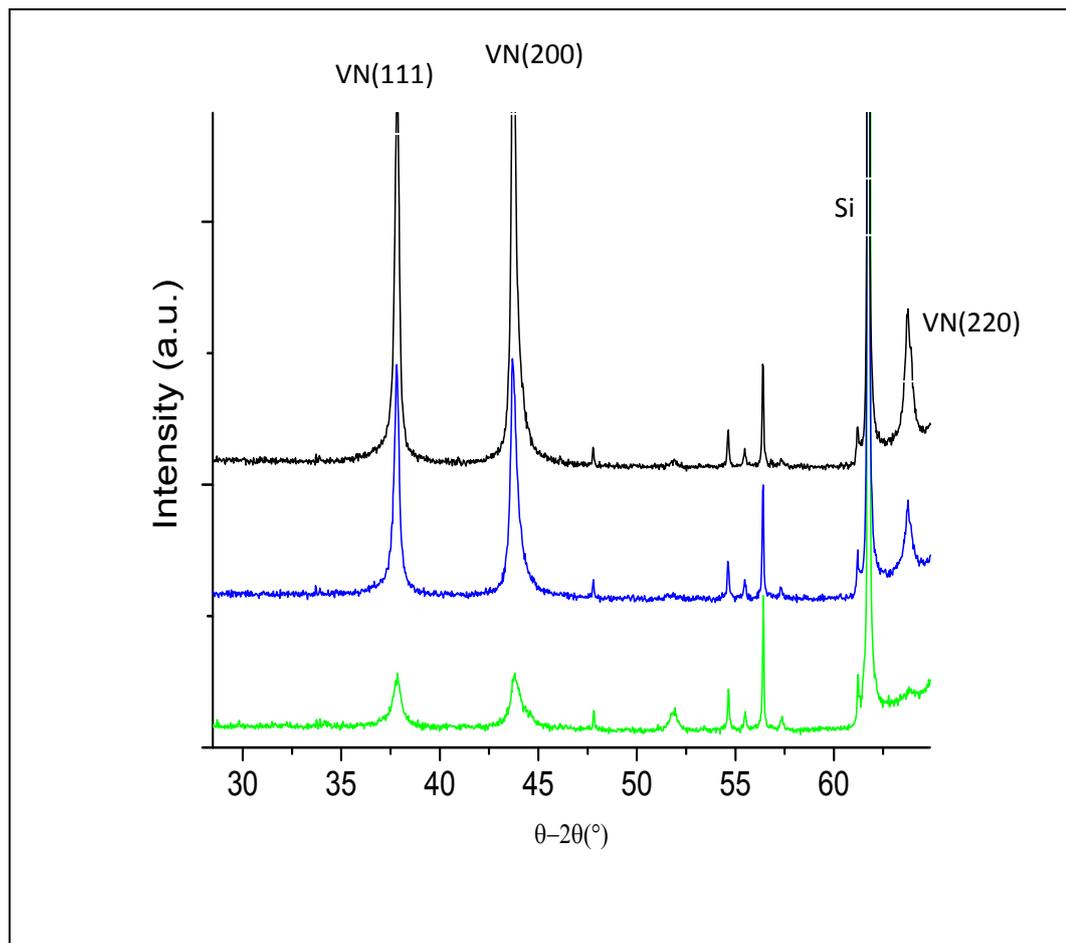


Figure III-5 Diagramme RDX du VN déposé sur NTC

déposés par pulvérisation cathodique assisté d'un magnétron sont présentés sur la **figure III-5**. Il est à noter que les films minces de VN déposés sur un substrat de silicium, montre une morphologie monocristalline, le nitrure de vanadium croit préférentiellement suivant la direction (111). Par contre, les structures hybrides composées du VN + CNT présentent des orientations préférentielles différentes, notamment (111), (200) et (220) positionnées respectivement à $37,2^\circ$, $42,5^\circ$ et 64° associés aux plan cristallin de la structure cubique du cristal de VN [4].

La taille des nano-cristallites, calculée à partir de la relation de Scherrer, est estimée entre 20 et 50nm. La variation de la structure de la matrice VN +CNT peut être expliquée par la formation d'une interface entre le nitrure de vanadium et les multi-feuillets de nanotubes de carbone. En fait, l'existence de ces différentes orientations peut être attribuée à l'influence des facteurs de surface et d'interface qui engendrent une différence dans l'énergie de surface, de déformation et de l'énergie électrostatique [5].

En fait, les orientations préférentielles changent, impliquant un changement des positions des pics qui minimise, peut être, par hasard l'énergie de surface ou l'énergie de déformation de VN durant son dépôt sur le substrat de silicium. En revanche, les nanostructures des CNT possèdent une grande surface spécifique, l'énergie de surface est trop importante.

Dans le cas de la matrice VN+NTC, les pics de diffraction se décalent vers les grands angles lorsque l'épaisseur de VN augmente de 640 à 1300nm.

Dans ce cas, Le nitrure de vanadium déposé sur des nanotubes de carbone croît suivant trois directions préférentielles. La caractérisation par DRX nous a permis également d'évaluer la taille des grains à partir de la relation de Scherrer. On constate que la taille des grains augmente au fur et à mesure que l'épaisseur de vanadium augmente.

III-3-2 Analyse structurale par Raman

Toutes les expériences de diffusion Raman portées dans cette partie ont été réalisées en configuration micro-Raman, en utilisant un spectrophotomètre Raman Horiba Jobin Yvon LabRam HR avec un détecteur CCD multi-canal refroidi à l'azote liquide, avec un faisceau à 514,5 nm et 647nm d'un laser argon ionisé. L'étude micro-Raman a été effectuée en choisissant une géométrie de rétrodiffusion à 180 degrés avec une direction de faisceau incident et diffusé perpendiculaire à la platine contenant les films de VN /NTC.

Nous observons sur la **figure III-6** et la **figure III-7** les différents spectres RAMAN des films de nitrure de vanadium déposés sur des nanotubes de carbone par pulvérisation assisté d'un magnétron, enregistrés pour deux longueurs d'ondes différentes notamment 514nm et 674nm respectivement. Comme a été déjà constaté dans le dépôt de nitrure de titanium (TiN) sur des nanotubes de carbone [6].

Les analyses RAMAN révèlent la présence d'une phase apparentée à V_yO_x [7] pour les films d'épaisseur 210et 640nm et on constate également la phase relié à la branche VN lorsque on change de source d'excitations au fur et à mesure que l'épaisseur de VN augmente. Cette sensibilité RAMAN peut être du à l'état de résonance RAMAN ou/et à l'effet SERs qui est engendré par la

présence des nanotubes de carbone qui créent des surfaces rugueuses qui sont associées généralement à la création de ce phénomène dit SERs. Dans le cas des films de VN/CNTs et contrairement à ceux des TiN/CNTs, on constate la phase associée à $V_y O_x$ dans les résultats obtenus à partir des deux sources d'excitations indiquées précédemment. On note que l'énergie de gap du vanadium à température ambiante est de 2,1 à 2,5 eV [8].

Dans le cas du vanadium dopé azote l'énergie de gap a tendance à diminuer, qui est induit par le dopage par de l'azote, résultats similaire à celui obtenu lors du dopage du titane par de l'azote [9,10]

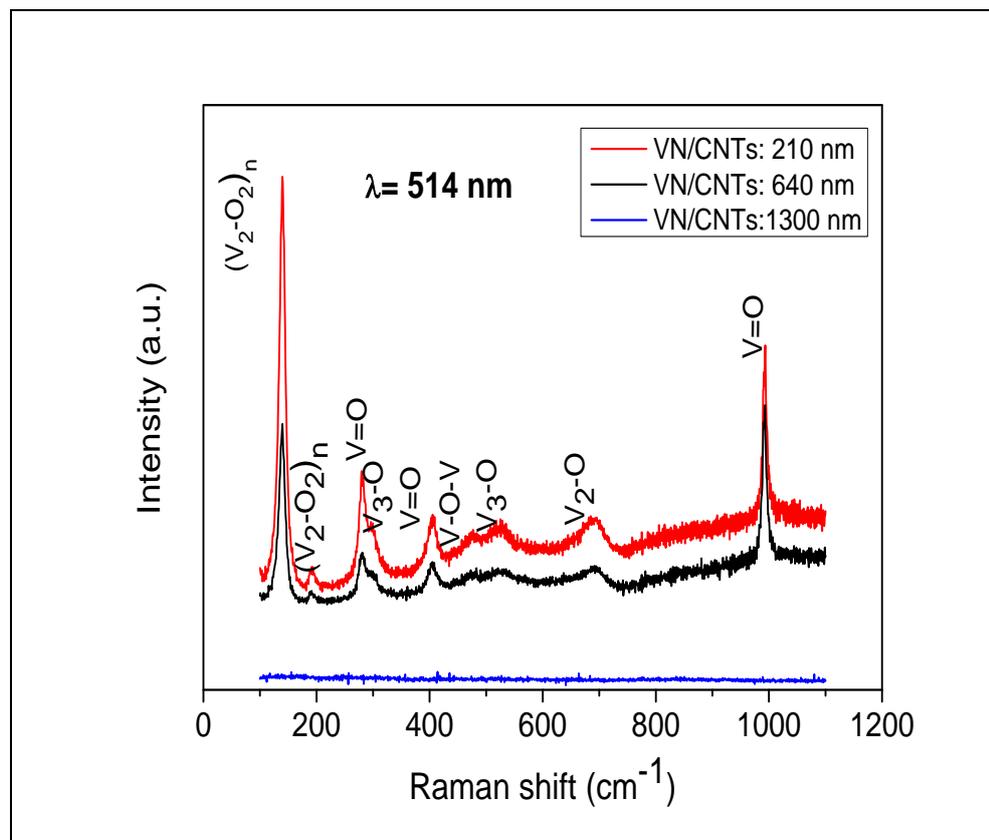


Figure III-6 Décalage RAMAN des films VN/NTCs

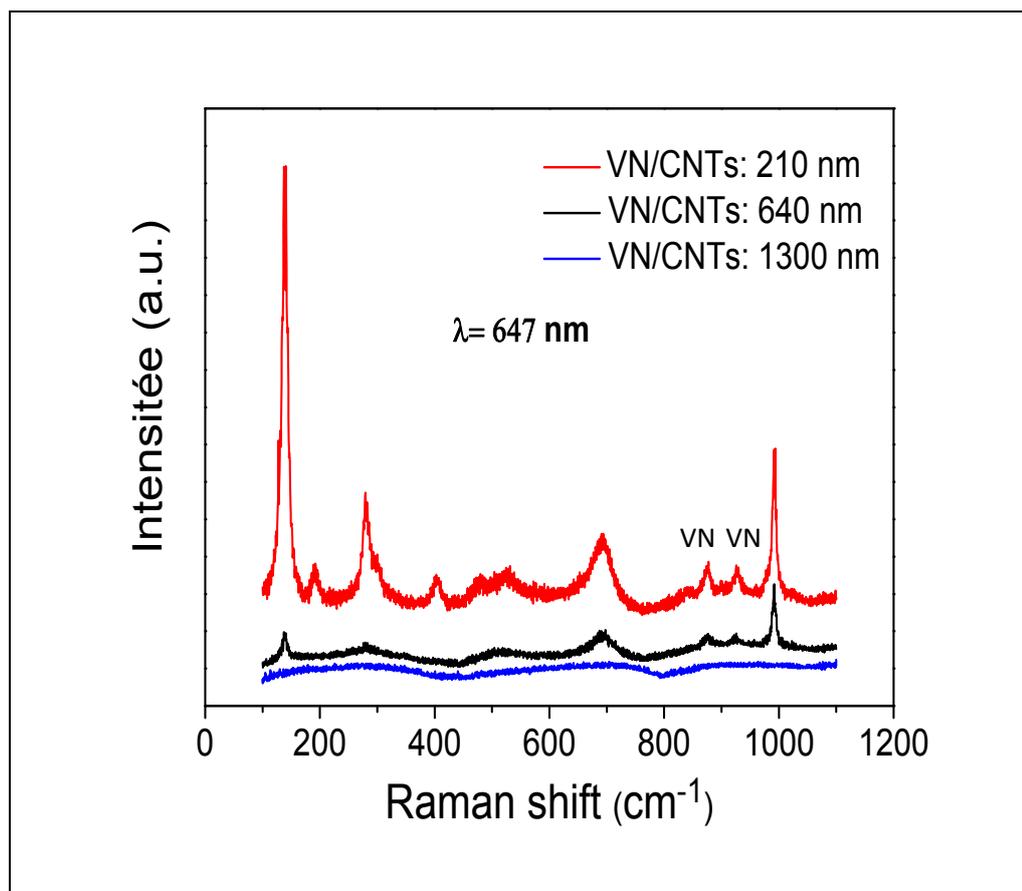


Figure III-7 Décalage RAMAN des films VN/NTCs

Dans ce sens, l'oxyde du vanadium et l'oxyde du vanadium dopé azote peuvent coexister, cela dit cette bande d'énergie de gap de l'oxyde de vanadium dopé azote peut résonner avec l'excitation de la longueur d'onde 674 nm et ainsi on peut voir la bande associée à la phase V_yO_x . Par conséquent cette interprétation reste toujours un sujet de spéculations car peu d'études ont été faite sur l'oxyde de vanadium dopé azote par rapport aux plusieurs études faites sur l'oxyde de titanium dopé azote.

III-3-3 Analyse structurale par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

a- Etude de la structure des films minces de VN déposé sur Si par MEB

La **figure III-8** montre les micrographies MEB en surface de trois échantillons correspondants aux différentes épaisseurs des couches minces de VN déposées par pulvérisation magnétron réactive RF sur un substrat de silicium. La morphologie des films apparaît différente avec une surface qui varie selon l'épaisseur de VN. Nous observons une densification de la surface au fur et à mesure que l'épaisseur de VN déposé sur silicium augmente avec des formes en pyramides qui apparaissent pointues vers le haut. En effet, les cônes paraissent plus visibles et la surface moins lisse. De plus,

on constate que l'aspect de la surface est granulaire avec des tailles des grains qui augmentent avec l'épaisseur induisant ainsi une surface de plus en plus rugueuse. La morphologie est dense et inhomogène, et change en fonction de l'épaisseur des films de VN déposés.

Nous observons clairement sur la **figure III-9**, qui présente une vue en tranche, une croissance colonnaire compact avec des colonnes bien verticales dirigées vers le haut qui se voit dense, homogène et bien continu dans tout le film.

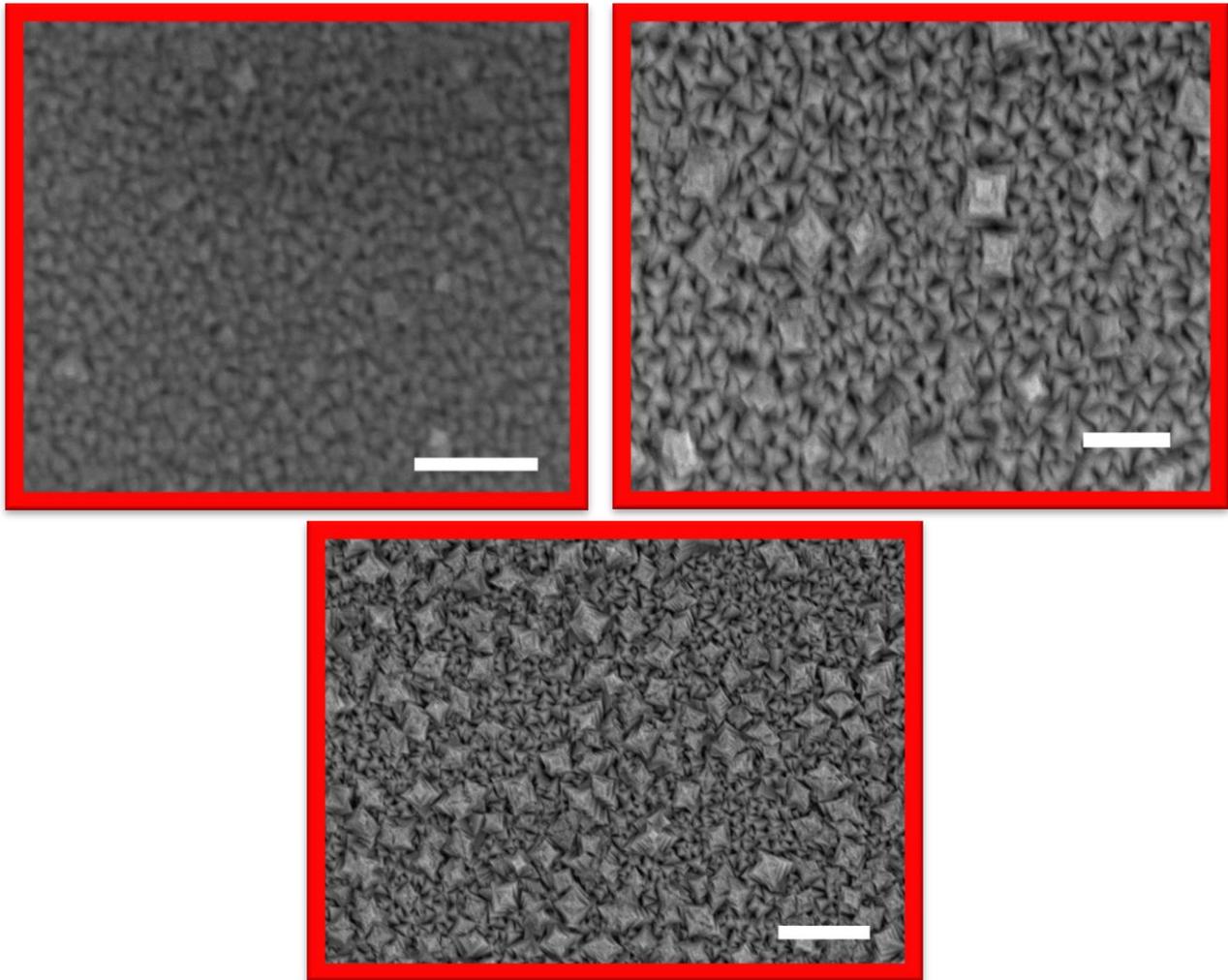


Figure III-8 Images MEB de la surface des différentes couches de VN déposées sur des substrats de silicium.

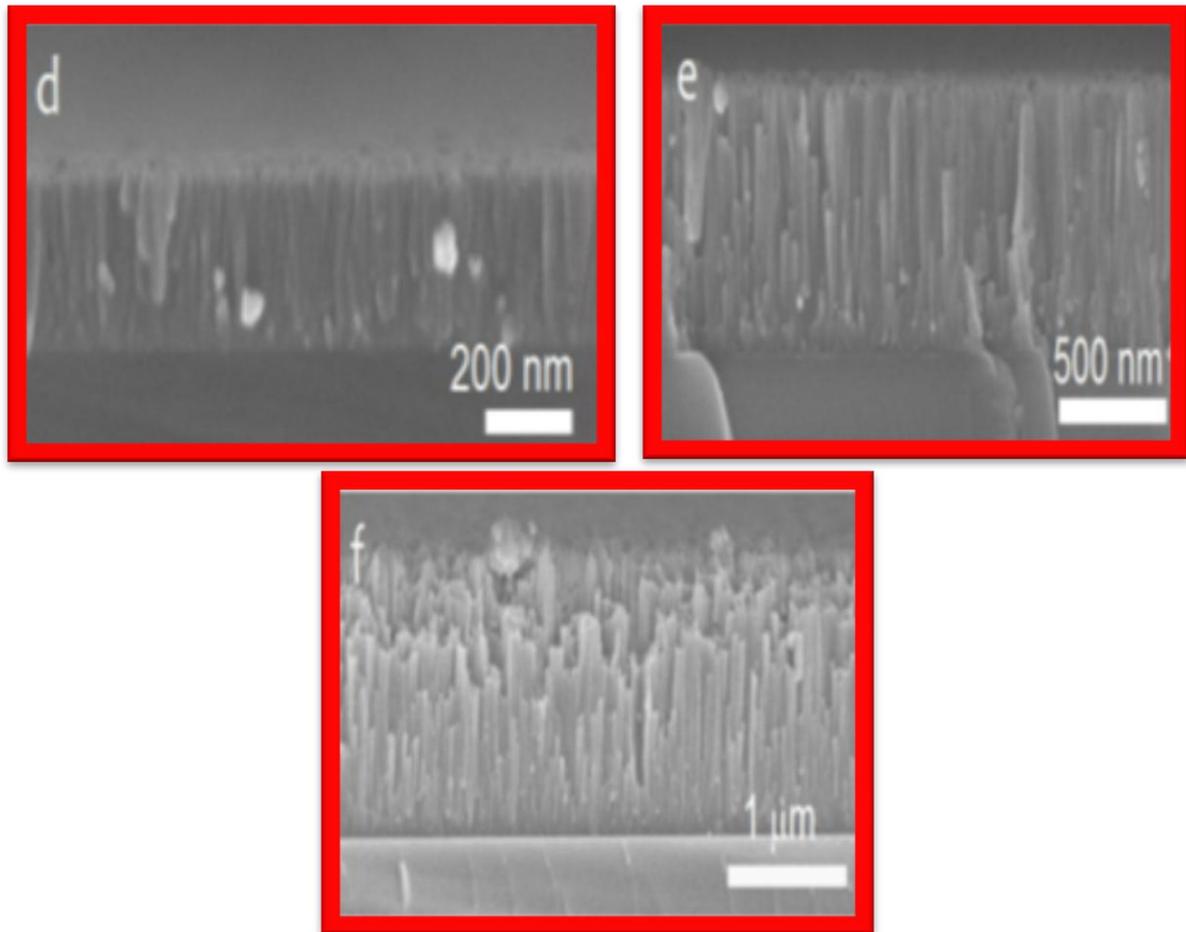


Figure III-9 Images MEB de la tranche des différentes couches de VN déposées sur des substrats de silicium.

b- Etude de la structure des films minces de VN déposé sur nanotubes de carbone (NTC) par MEB

Nous présentons sur la **figure III-10** les images MEB en surfaces des films de nitrure de vanadium déposés sur des nanotubes de carbone alignés verticalement par pulvérisation assisté d'un magnétron. Nous constatons que la morphologie est dense et inhomogène, engendrant ainsi une différence au niveau de la densité des structures obtenues. La morphologie de la surface des films apparaît comme granulaire avec différentes formes triangulaires pointés vers le haut, qui augmente avec l'épaisseur de la couche de VN /NTC.

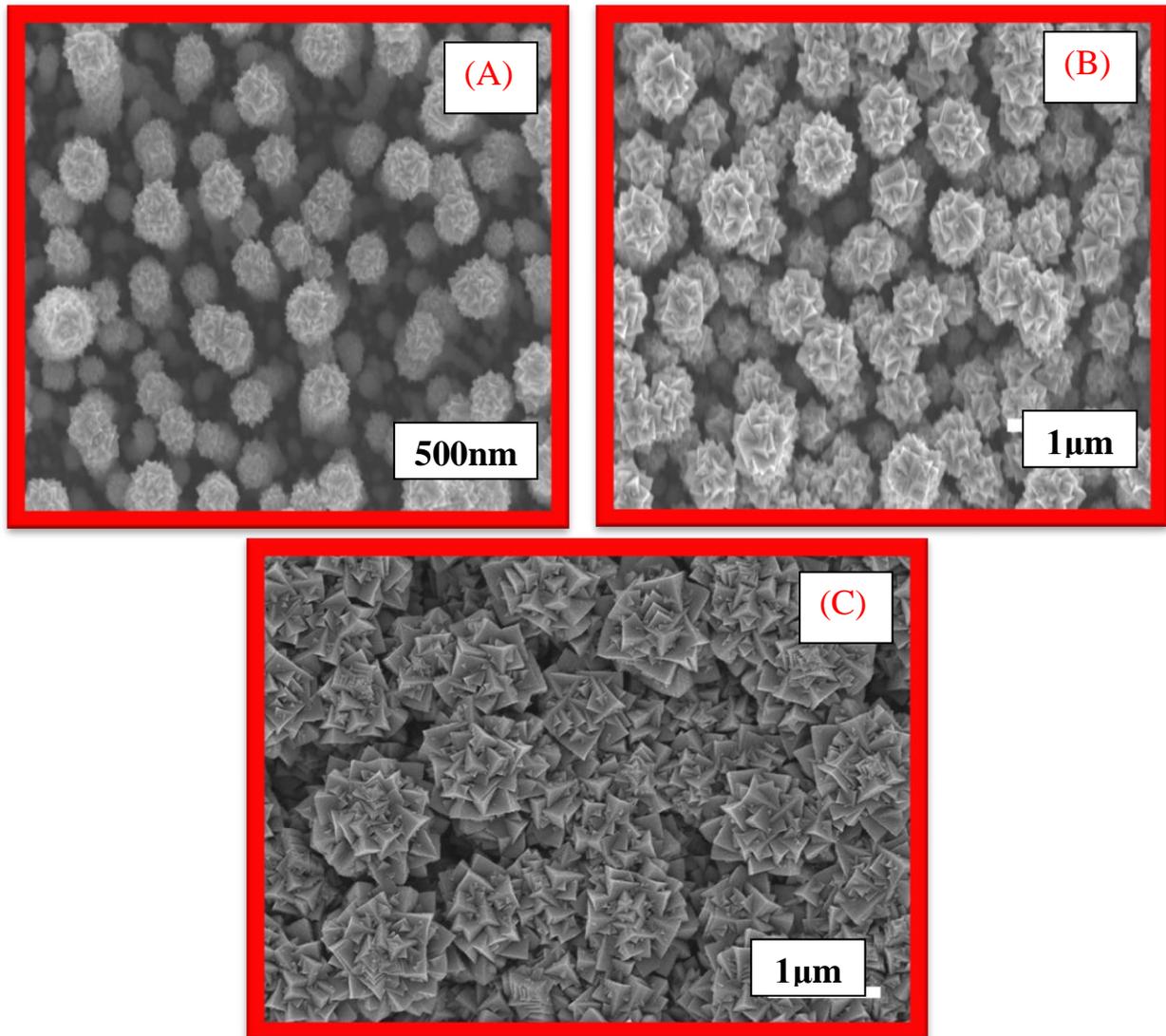


Figure III.10: Images MEB de la surface des différentes couches du VN déposées sur des nanotubes de carbone

La **figure III-10** montre des images de microscopie électronique à balayage en coupe transversale des nanotubes de carbone revêtus respectivement de films VN de 210, 640 et 1300 nm d'épaisseur. Les nanostructures développant une structure de type nano-arbre recouvrant entièrement les extrémités des NTC

Il faut également noter la présence sur les sommets des CNT de structures de forme convexe (nano cônes bien pointu vert le haut) qui augmentent avec l'épaisseur de la couche déposée sur les nanotubes de carbone. Par ailleurs, l'aspect vertical de CNT n'est pas trop modifié, mettant en évidence le non endommagement des nanotubes de carbone ce qui signifie que les nanotubes ne sont pas détruits mais qu'ils sont plutôt bien enrobés dans la matrice de VN ; quoique l'enrobage n'est pas complet, nous voyons clairement des vides entre les CNT, ce qui signifie que l'épaisseur de VN

n'est pas suffisante pour une encapsulation complète. Cela dit la matrice VN/NTC est composée d'une nanostructure poreuse à multiples facettes avec un gradient de taille le long de l'axe des NTC. De plus, le sommet de la structure présente une nanostructure pyramidale à multiples facettes qui représenterait une grande surface à l'échelle nanométrique. Grâce à ces nano transformations, on peut observer un réseau nano poreux avec des canaux ordonnés.

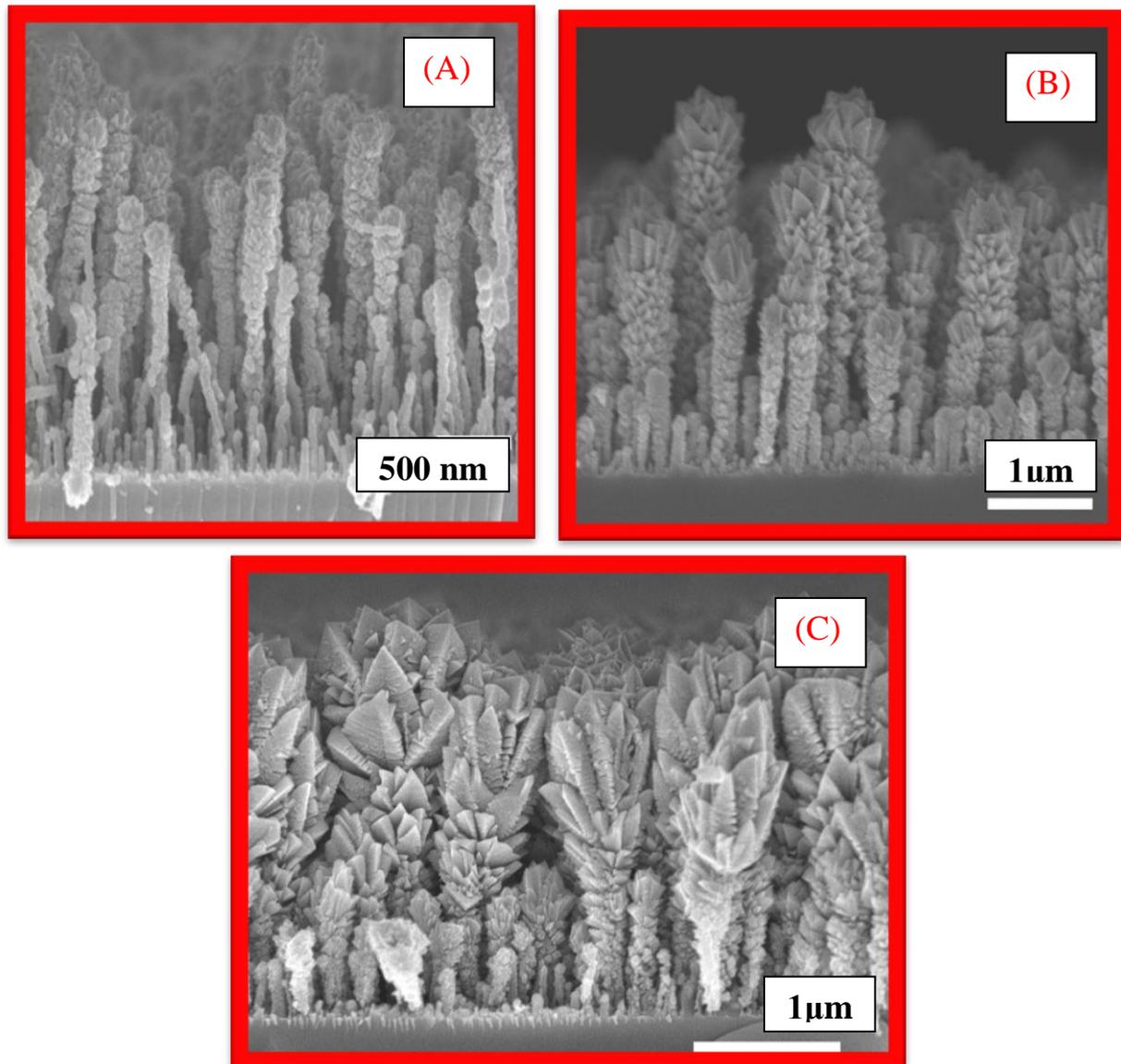


Figure III-11 Images MEB en section des différentes couches VN déposées sur du nanotube de carbone

III-4 Analyse structurale par microscopie électronique à transmission (MET)

Afin de caractériser plus finement la microstructure des films VN/NTC_s, nous avons analysé par Microscopie Électronique à Transmission (TEM) cette structure hybride obtenues du film mince de VN d'épaisseur 610 nm déposées sur les multi-feuillets des nanotubes de carbones, les analyses ont

été réalisées sur des lames minces. la **figure III-12** rassemble les clichés obtenus sur la structure VN/NTC, nous distinguons clairement les deux couches constituant la structure, soit du bas vers le haut : La couche de nanotube de carbone, puis la couche de VN cristallisée. Nos observations par TEM confirment que les deux couches sont bien alignées et bien cristallisées. Nos constatons que la microstructure est caractérisée par la présence de la phase cristalline du VN. Les nanotubes de carbone sont recouverts le long de leurs longueurs par du VN (**figure III-9 a**).

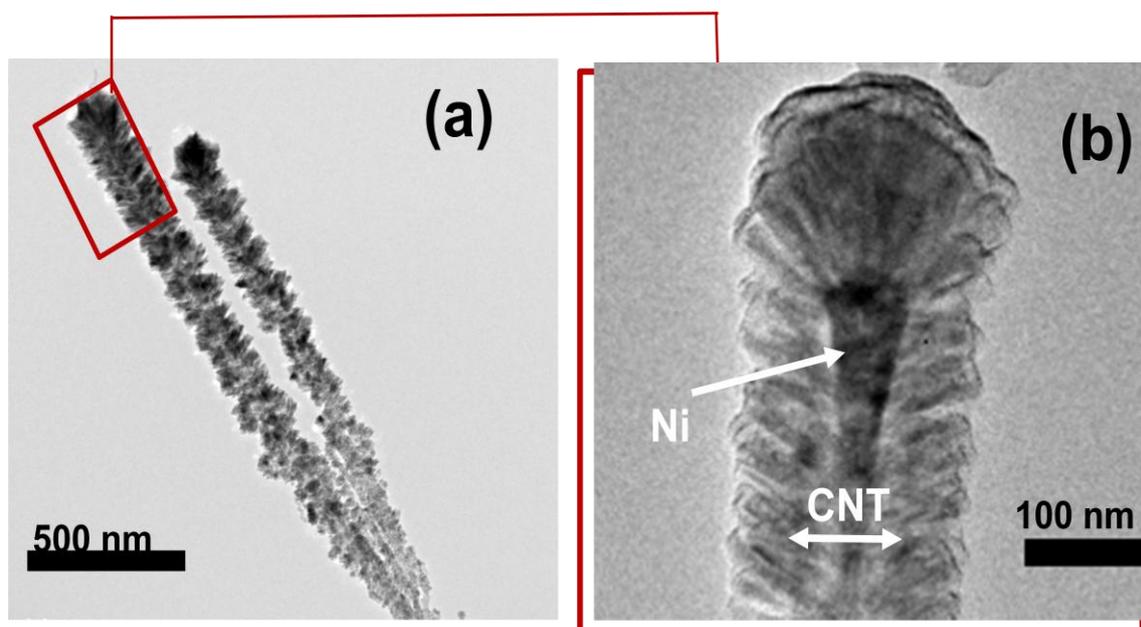


Figure III-12 Image TEM des films VN déposés sur NTC

III-5 Analyse structurale par XPS

a- Etude de la structure des films minces de VN déposés sur Si par (XPS)

Les analyses XPS ont été effectuées sur un Spectromètre Kratos Axis (Ultra K 98 03) utilisant une source monochromatique. Les photons utilisés pour cette analyse sont issus de la transition de la raie $K\alpha$ de l'aluminium (ou du magnésium) leur conférant une énergie de 1486,6 eV (1253,6 eV). Les données ont été traitées avec le logiciel Casa XPS [11], en utilisant le mode *Shirley* pour la soustraction du fond continu et un fit en mélange Gaussienne pour la décomposition des niveaux de cœur en composantes élémentaires. Les spectres obtenus sont recalibrés par l'énergie de liaison du carbone à 284,8 eV. Le spectre large des films VN d'épaisseur 210 nm est présenté sur la Figure III-13. Le spectre large a été enregistré pour un angle d'émission normal à l'échantillon (90°) sur une fenêtre de 1200 eV. L'analyse chimique des films VN a été réalisée à partir des niveaux de cœur des éléments constituant le matériau, soit le niveau V 2p pour le vanadium, le niveau O 1s pour l'Oxygène et le niveau N 1s pour l'azote et le niveau carbone C 1s pour le carbone. Les analyses

étant réalisées ex-situ, le niveau de cœur C1s a permis d'évaluer la contamination des films. Le pic C1s du carbone a été pris comme pic de référence à une énergie de 284,7 eV. Chaque pic de niveau de cœur a été décomposé en une seule composante élémentaire, correspondant à l'environnement chimique de chacun des deux éléments dans le matériau VN.

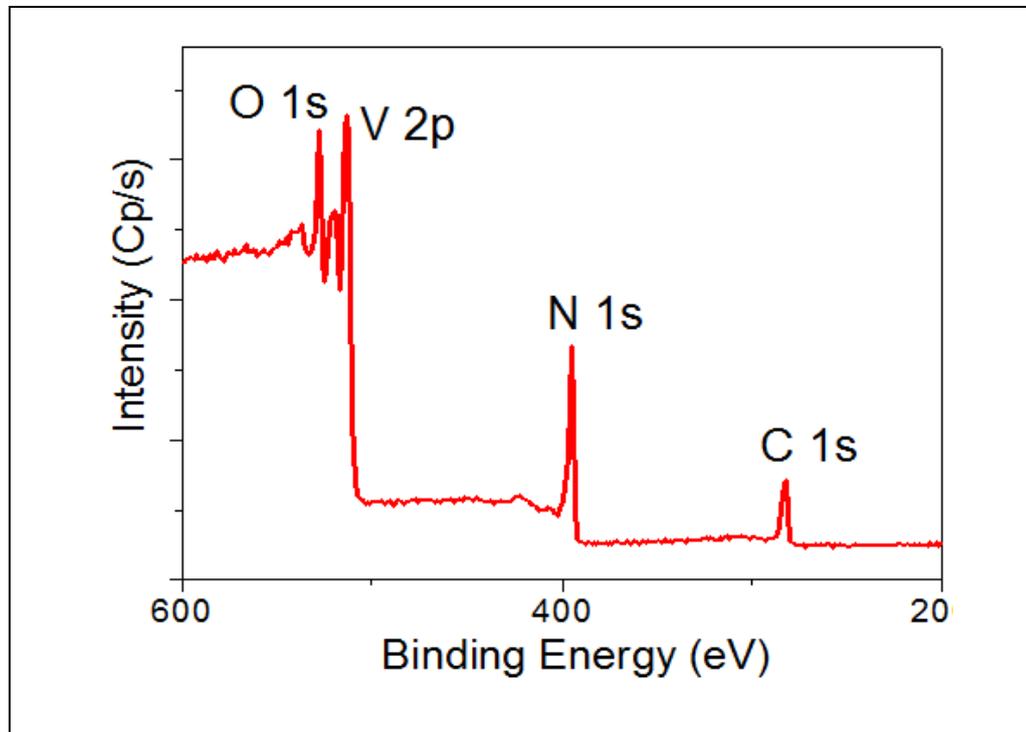


Figure III-13 Spectre large des films VN d'épaisseur 210nm.

Les spectres enregistrés des films de VN déposés sur substrat de silicium et pour une épaisseur de 210nm sont représentés sur la **figure III-14** et **figure III-15**. Nous constatons que les spectres XPS sont composés des niveaux de cœur V2p, N 1s.

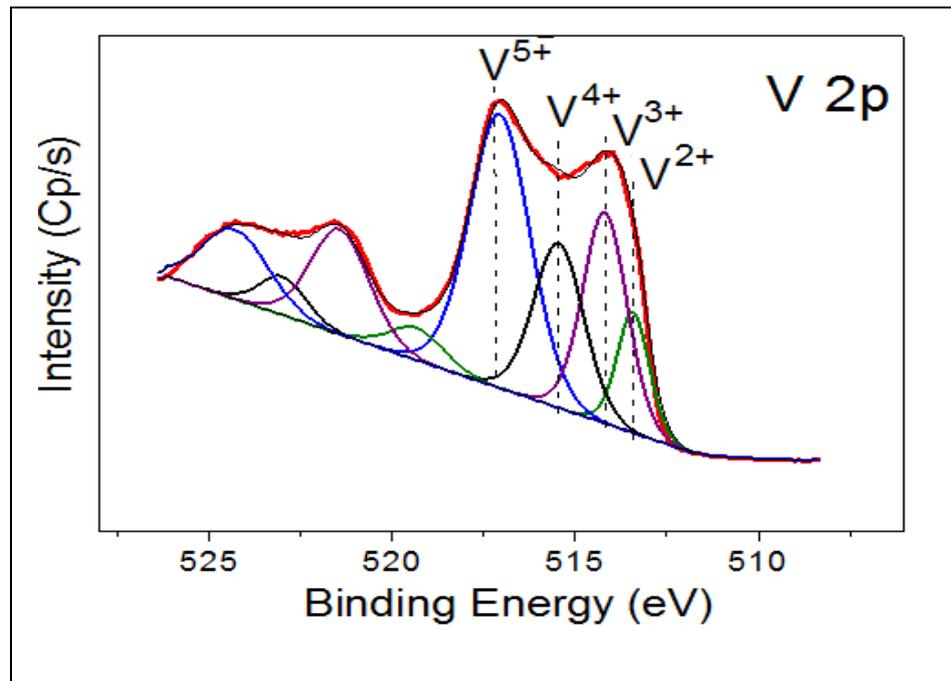


Figure III-14 Spectres XPS des films VN déposés sur un substrat de Si pour les pics de V2p

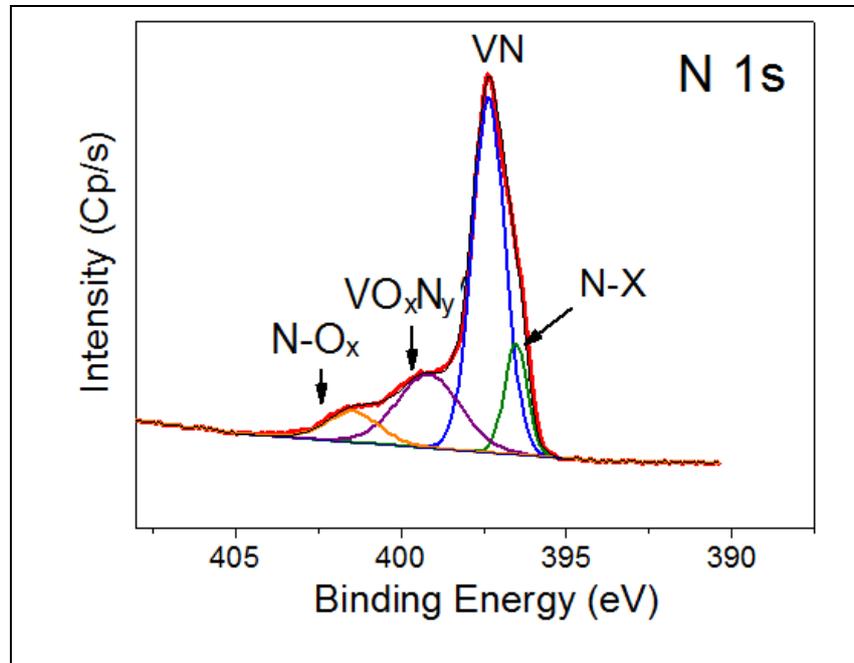


Figure III-15 Spectres XPS des films VN déposés sur un substrat de Si pour les pics de N1s.

Le spectre large du VN montre la présence du vanadium, de l'azote, d'oxygène et du carbone à la surface du film de VN. L'apparition des bandes caractéristiques du carbone et d'oxygène peut être respectivement attribuée aux contaminants organiques et une inévitable oxydation de la surface du nitrure de vanadium pendant la synthèse des films. Néanmoins le spectre large est presque identique pour tous les films déposés.

Par conséquent les éléments atomiques contenus à la surface sont de 17.6, 42.8, 29.4 et 10.2 % d'oxygène, de vanadium, d'azote et de carbone respectivement.

Des analyses XPS du niveau de Cœur V 2p et du niveau de cœur N 1s montrés sur le spectre large du film de nitrure de vanadium sont présentés sur la **figure III-14** et la **figure III-15**. L'analyse du niveau de cœur V2p_{3/2} indique qu'il est composé de quatre pics avec une énergie de liaison de 517.1, 515.5, 514.2 et 513.4 eV qui correspond respectivement aux états d'oxydation de V⁺⁵ 2p_{3/2}, V⁺⁴ 2p_{3/2}, V⁺³ 2p_{3/2} et V⁺² 2p_{3/2} [12, 13]. Cela dit l'oxyde du vanadium peut être existé sous différentes formes stœchiométrique telle que V_xO_y, on peut relier les trois premiers états à la composition du pentoxyde de vanadium (V₂O₅), au dioxyde de vanadium (VO₂) et au vanadium sesquioxyde de vanadium (V₂O₃) respectivement. L'état V⁺² 2p_{3/2} que le vanadium est associé à l'azote comme la composition de VN. Il est à noter à partir des intensité des pics présentées sur les **figures III-14** et **Figure III-15** que la surface des films de VN est principalement composée de plusieurs formes d'oxyde de vanadium. Permis ces différentes formes observées, on constate que le pentoxyde du vanadium (V₂O₅) est le plus prédominant par rapport aux autres formes comme est illustré sur la **figure III-14**.

La déconvolution du niveau de cœur N1s est présentés sur la **figure III-15**, il est à signaler la présence du VN, VO_xN_y et NO_x à la surface des films de nitrure de vanadium. En plus on constate également la présence du pic associé à l'azote situé à une faible énergie de liaison (396.5 eV) qui est présumé être présent en raison de l'excès de l'azote en surface. Un mécanisme semblable est reporté lors des études faites sur les films de TIN [14, 15], l'excès de l'azote (N-X) à la surface des films peut être expliqué par la substitution des atomes d'oxygène présent dans l'oxyde du vanadium (V_xO_y) qui à une certaine limite va engendrer la formation des pics N-X. Par conséquent, dans notre cas, les films de VN contiennent plus d'azote qu'on puisse les substituer avec les atomes d'oxygène présent à la surface des films de nitrure de vanadium.

b- Etude de la structure des films minces de VN déposés sur nanotubes de carbone (NTC) par (XPS)

L'analyse par spectroscopie photoélectron (XPS) des films de nitrure de vanadium déposés sur des feuillets des nanotubes de carbone alignés verticalement (VN/CNT) indique également la

complexité de la chimie de surface des films. Les spectres XPS de ces films sont présentés sur les figures III-16 et figure III-17.

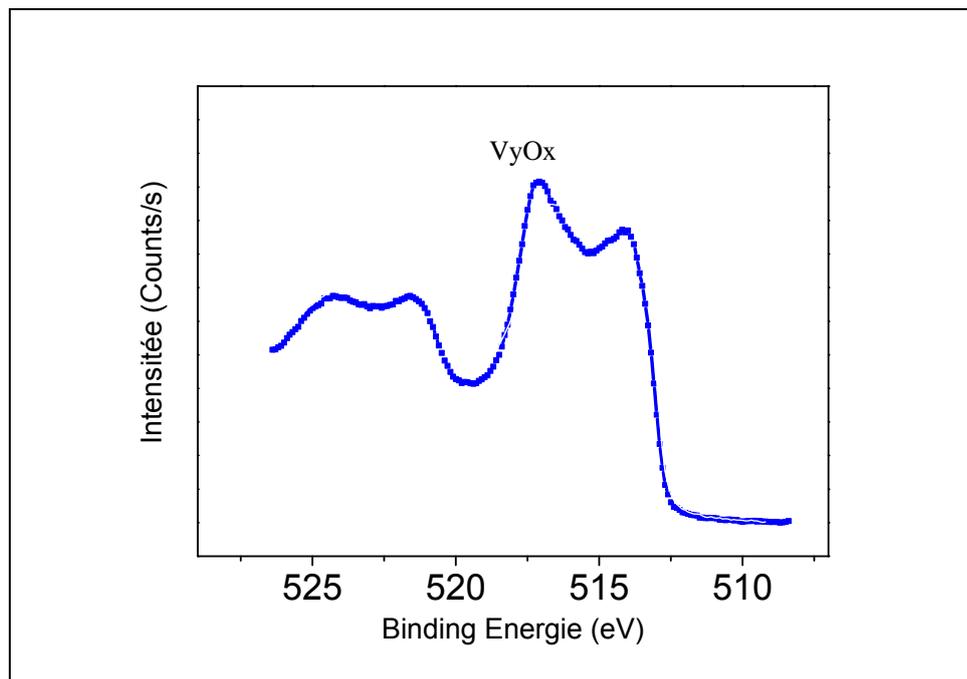


Figure III-16 Spectres XPS des films VN déposés sur un substrat de NTC pour les pics de V2p

La figure III-17 présente la déconvolution du pic du niveau de cœur V2p, il est à signaler que tous les pics trouvés précédemment dans le cas des films de nitrure de vanadium déposés sur un substrat de silicium, se manifestent également dans ce cas de figure, il s'agit de la région associée aux états d'oxydation qui est reliée directement V_2O_5 , VO_2 et V_2O_3 respectivement. Les films déposés dans cette partie sont composés de différentes formes d'oxyde de vanadium qu'on a associé précédemment au VN.

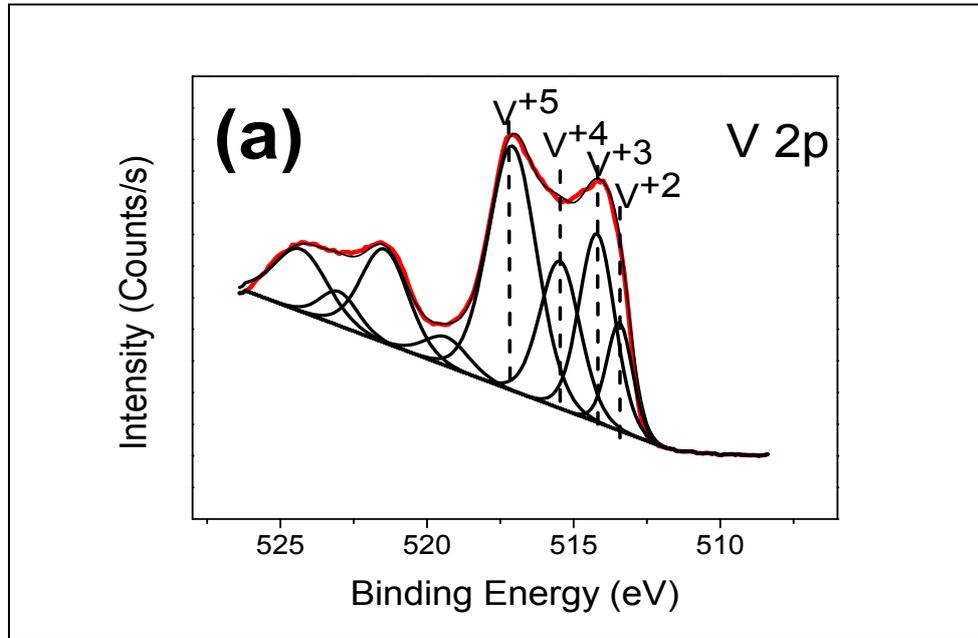


Figure III-17 Déconvolution pour les pics du niveau de cœur V2p

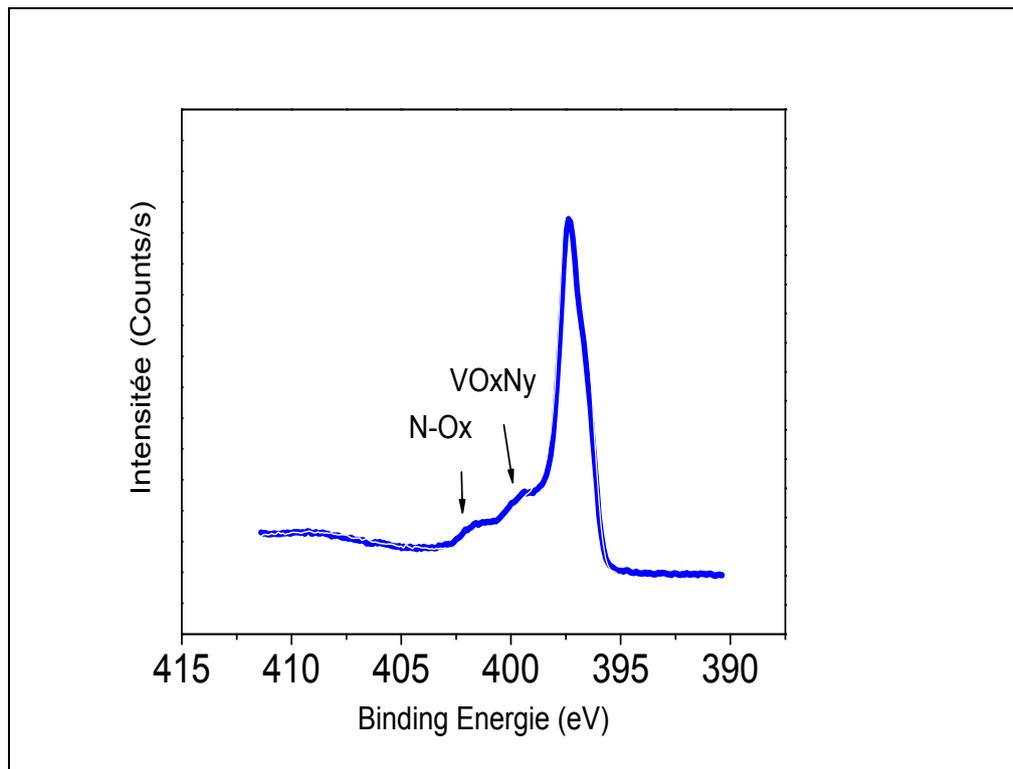


Figure III-18 Spectres XPS des films VN déposés sur un substrat de Si pour les pics de N1s

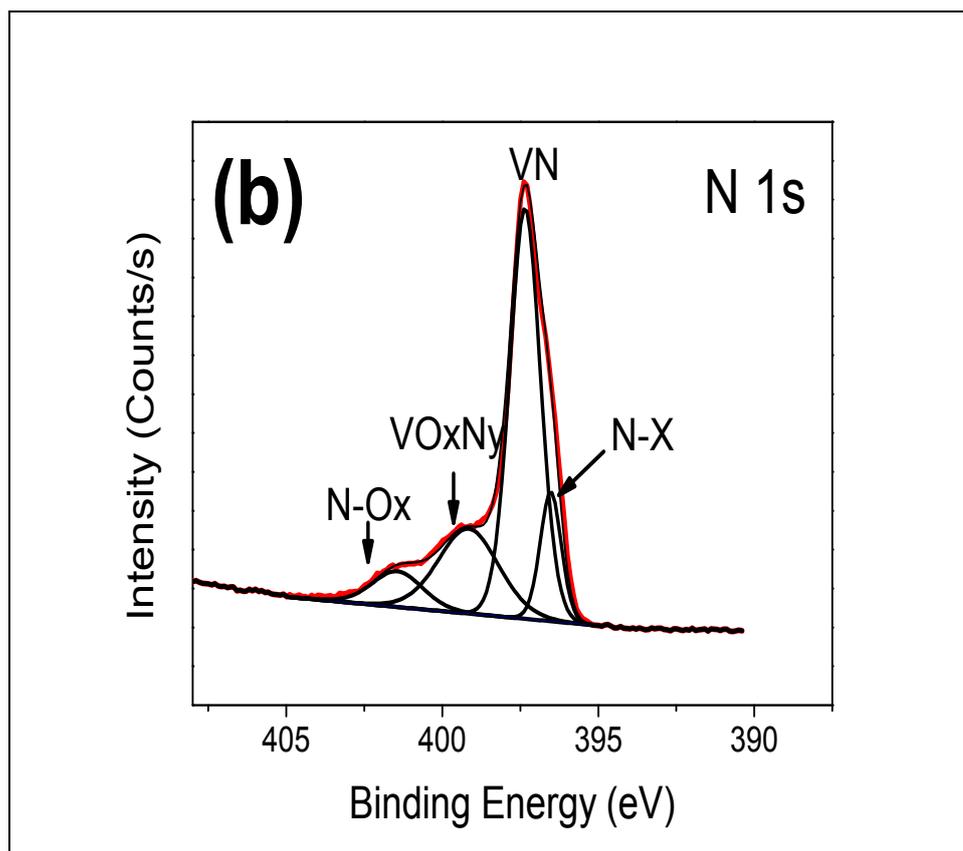


Figure III-19 Déconvolution pour les pics du niveau de cœur N1s

L'analyse du niveau de Cœur du pic N 1s présenté sur la **figure III-19** montre également l'existence des pics associés aux VN, VO_xN_y et NO_x . En outre, on attribue le pic situé à faible énergie (396.5 eV) à la présence de l'azote (N-X) à la surface des films VN/CNT qui peut être expliqué par la substitution des atomes d'azote par les atomes d'oxygène présent dans la phase V_yO_x , un résultat comparable à celui obtenu dans le cas des films de TiN concernant le niveau de cœur N 1s. En effet ce pic diminue avec la diminution de la phase VO_x . Par conséquent cette similitude entre les résultats obtenus dans le cas des films de VN et les films de TiN concernant le niveau de cœur N1s peut être due à la structure pyramidale observée dans les deux films VN et TiN respectivement et qui indique que les deux films contiennent également un excès d'atomes d'azote qui peut être diffusés et substitués par la suite avec des atomes d'oxygène présent à la surface des films. Dans tous les cas, la proportion du pic N-X dans les films de VN est moindre par rapport au pic β -N des films TiN [14, 15].

Références du chapitre III

Références bibliographiques

- [1] A. Achour, Thèse de doctorat, Université de Nantes (2012). « Développement des matériaux hybrides à base des nanotubes de carbone et différents oxydes et nitrures pour application aux super-condensateurs électrochimiques, au management thermique et aux systèmes luminescents »
- [2] A.Gohier, Thèse de doctorat, Université de Nantes (2008). « synthèse et étude de la cinétique de croissance des nanotubes de carbone par méthode plasma »
- [3] S. Bouhtiyya, R.L. Porto, B. Laïk, P. Boulet, F. Capon, J.P. Pereira-Ramos, T. Brousse, J.F. Pierson, Application of sputtered ruthenium nitride thin films as electrode material for energy-storage devices, *Scripta Materialia*, 68 (2013) 659-662.
- [4] E.D. Anna, A. Di. Cristoforo, M. Farnandez, G. Leggieri, A. Luches, G. Majni, P. Mengucci, L. Nanai, *Appl.Surf. Sci.* 186 (2002) 496–501).
- [5] H.X. Wei, W.J. Jie, W. Huang, J. Zhu, Y.R. Li, *J. Cryst. Growth* 311 (2009) 2391.).
- [6] A. Achour, J.B. Ducros, R. Porto-Lucio, M. Boujtita, E.
- [7] S. Santangelo, G. Messina, G. Faggio, M.G. Willinger, N. Pinna, A. Donato, A.
- [8] C.V. Ramana, R.J. Smith, O.M. Hussain, *Physica Status Solidi A*, 199 (2003) R4–R6.
- [9] A. Achour, R.L. Porto, M.-A. Soussou, M. Islam, M. Boujtita, K.A. Aissa, L. Le Brizoual, A. Djouadi, T. Brousse, *J. Power Sources*, 300 (2015) 525–532.
- [10] A. Achour, J.B. Ducros, R. Porto-Lucio, M. Boujtita, E. Gautron, L.Le Brizoual, M.A. Djouadi, T. Brousse, *Nano Energy* 7 (2014) 104–113.
- [11] CasaXPS Copyright © 2005 Casa Software Ltd version 2.3.16.
- [12] S. Surnev, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, Vanadium oxide surface studies, *Prog. Surf.Sci.* 73 (2003) 117-165.
- [13] E.F. De Souza, C.A. Chagas, T.C. Ramalho, R.B. De Alencastro, A versatile low

Références du chapitre III

temperature solid-state synthesis of vanadium nitride (VN) via a “guanidinium-route”:

Experimental and theoretical studies from the key-intermediate to the final product,

Dalton Trans. 41 (2012) 14381-14390.

[14] A. Achour, J.B. Ducros, R.L. Porto, M. Boujtita, E. Gautron, L. Le Brizoual, M.A.Djouadi, T. Brousse, Hierarchical nanocomposite electrodes based on titanium nitride and carbon nanotubes for micro-supercapacitors, Nano Energy, 7 (2014) 104-113.13.

[15] A.Achour, R.L. Porto, M.-A. Soussou, M. Islam, M. Boujtita, K.A. Aissa, L. Le Brizoual, A. Djouadi, T. Brousse, Titanium nitride films for micro-supercapacitors: Effect of surface chemistry and film morphology on the capacitance, Journal of Power Sources, 300 (2015) 525-532.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail de mémoire nous avons étudié des couches minces de nitrure de vanadium déposés sur un substrat de silicium (Si) et des feuillets de carbone nanotubes alignés verticalement par pulvérisation réactive (DC) assisté d'un magnétron à partir d'une cible pur de vanadium. (99,99%).

Nous avons présenté les résultats obtenus au cours de ce travail et apporté plusieurs innovations : Le choix de nitrure de vanadium s'est révélé pertinent puisqu'il nous a permis de satisfaire les objectifs visés. L'étude des propriétés intrinsèques des films de nitrure de vanadium déposées en couches minces réalisées par PVD et l'optimisation des paramètres expérimentaux a permis de dégager d'une part les meilleures propriétés physico-chimiques adéquates.

Nous avons pu montrer que l'optimisation des paramètres expérimentaux a permis d'obtenir des films de bonne qualité cristalline et de composition chimique proche de la stœchiométrie. En outre, la croissance de vanadium par pulvérisation magnétron réactive (DC) a été réalisée sur des multi-feuillets de nanotubes de carbone alignés verticalement (CNT). Nous avons étudié l'effet de l'épaisseur de la couche de VN (260, 640 et 1500nm) sur les nanotubes de carbone en premier lieu, l'analyse des structures obtenues par l'encapsulation des multi-feuillets de nanotubes de carbone (CNT) par du nitrure de vanadium a été faite par plusieurs techniques de caractérisation : MEB, DRX, MET, Raman et XPS.

Les mesures morphologiques faites par MEB et MET ont montré des structures compactes et denses au fur et à mesure que l'épaisseur de nitrure de vanadium augmente et une présence permanente des nanotubes de carbone qui ne sont pas altéré par cette encapsulation et qui n'est pas complètes dans tous les cas. En effet, la présence des porosités entre les colonnes confirme ceci.

Nous avons confirmé la bonne qualité cristalline du nitrure de vanadium déposé sur un substrat de silicium et les feuillets de nanotubes de carbone alignés verticalement. Ce résultat a été confirmé par les mesures XPS et Raman.

D'un point de vue scientifique, d'après cette étude préliminaire, les résultats obtenus à partir de ces structures hybrides s'avèrent encourageants. Une telle observation est particulièrement intéressante car elle peut permettre de retrouver une application dans le domaine de l'électrochimie. En fait le nitrure de vanadium peut être un bon candidat comme électrode dans les super condensateurs.

Résumé en anglais

Des revêtements de nitrure de vanadium ont été synthétisés sur substrats de nanotube de carbone, par pulvérisation cathodique magnétron en mode réactif à partir d'une cible en vanadium. La composition et la structure cristallographique des revêtements ont été déterminées par différentes techniques notamment la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la microscopie électronique à Transmission, XPS, spectroscopie Raman. Les caractéristiques des matériaux élaborés dépendent fortement de leur composition et de la technique d'élaboration.

L'étude porte aussi sur la possibilité d'utiliser cette matrice de VN/NTCS comme électrode dans un micro super condensateur afin d'améliorer ses performances.

Résumé en anglais

Summary of the theme vanadium nitride coatings were synthesized on carbone nanontube substrates by magnetron sputtering in a reactive mode from a vanadium target. The composition and the crystallographic structure of the coating were determined by various techniques including X-ray diffraction, scanning electron microscopy MEB, transmission electron microscopy MET, XPS et Raman spectroscopy. the characteristic of the materials developed depend strongly on their composition and technical development. The study also investigates the possibility of using. This VN/NTC matrix as an electrode in a super capacitor microphone to improve its performance

ملخص:

ملخص الموضوع تم تصنيع طلاءات نيتريد الفاناديوم على ركائز الكربونية عن طريق المغنطرون في حالة تم تحديد التركيب والهيكل البلوري للطلاء من خلال تقنيات مختلفة بما في ذلك حيود. تفاعلية من هدف الفاناديوم ، التحليل الطيفي للرامان XPS الأشعة السينية ، المجهر الإلكتروني المسح ، المجهر الإلكتروني للإرسال ، تبحث الدراسة أيضاً في إمكانية استخدام. تعتمد خصائص المواد المطورة بشدة على تكوينها وتطويرها التقني كقطب في ميكروفون مكثف مكثف لتحسين أدائها VN / NTCS مصفوفة