REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE JIJEL
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER en:

Physique des Matériaux

Option : Semi-conducteurs

PAR

Mell Akila BOUCHETIBA

جامعة جيجل
نيابة الكلية المكلفة بما بعد التدرج والبحث
كلية العلوم

THEME

Elaboration de bicouches Cu/In et étude des transformations interfaciales

Soutenu le …./04/2008 devant la commission d'examen :

Président :	N. BOUTAOUI	Maître de Conférences : Université de Jijel
Rapporteur :	A. BOUABELLOU	Professeur : Université Mentouri Constantine
Examinateurs :	R. HALIMI	Professeur : Université Mentouri Constantine
	Z. TAKKOUK	Maître de Conférences : Université de Jijel

جامعة جيجل
المكتبة المركزية
TH1203
رقم الجرد: 5376/8

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE JIJEL
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER en:

Physique des Matériaux

Option : Semi-conducteurs

جامعة جيجل
مصلحة الاقتناء
المكتبة المركزية

PAR

Mell Akila BOUCHETIBA

THEME

Elaboration de bicouches Cu/In et étude des transformations interfaciales

Soutenu le …./…./2008 devant la commission d'examen :

• Président :	N. BOUTAOUI	Maître de Conférences : Université de Jijel
• Rapporteur :	A. BOUABELLOU	Professeur : Université Mentouri Constantine
• Examinateurs :	R. HALIMI	Professeur : Université Mentouri Constantine
	Z. TAKKOUK	Maître de Conférences : Université de Jijel

Remerciements

Ce travail de Magister a été réalisé aux Laboratoires Etude des Matériaux (LEM) de l'Université de Jijel et Couches Minces et Interfaces (LCMI) de l'Université Mentouri Constantine

Mes remerciements vont tout d'abord à Dieu le Tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données pour réaliser ce travail.

J'adresse naturellement des remerciements tout particuliers ainsi que ma profonde reconnaissance au Professeur A. Bouabellou, Professeur et Directeur de Recherche au Laboratoire (LCMI) de l'Université Mentouri Constantine, qui a proposé le sujet et dirigé ce mémoire. Ses grandes qualités scientifiques et humaines ont été d'un grand apport dans l'aboutissement de ce travail relatif au domaine de la physique des couches minces.

Ma très sincère gratitude va à Monsieur N. Boutaoui, Maître de Conférences à l'Université de Jijel et Directeur du Laboratoire LEM, pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire et pour sa disponibilité.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur R. Halimi, Directeur du laboratoire (LCMI) de l'Université Mentouri Constantine, pour m'avoir fait l'honneur de participer au jury de ce travail et pour son aide.

J'adresse également mes remerciements sincères à Monsieur Z.Takkouk, Maître de Conférences à l'Université de Jijel, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

La réalisation de ce mémoire de Magister ne serait sans doute jamais accomplie sans la collaboration particulière de :

- *Mrs M. Boudissa, N. Mani et M. Benkerri de l'Université de Sétif dans l'élaboration des échantillons et la simulation RBS.*
- *Mr A. Benabbes ,A .Bouaine et Melle F. Meriche de l'Université de Jijel dans la diffraction des rayons X et la documentation,et touts les membres de laboratoire(LEM).*
- *Mr C. Benazzouz du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger pour les analyses RBS.*

Dédicace

A la mémoire de mon père

A la plus formidable femme dans ce monde ma mère

A ce lui qui bien joué le rôle de père mon frère

A tous mes soeurs

À toute ma famille, et tous mes amis

À tous ceux qui me sont chers

Merci pour vous long et ininterrompu mécénat pendant ces huit années d'étude à Jijel.

Puissent-ils être patients, c'est bientôt fini nchalah !

❁❁❁ ***Akila*** ❁❁❁

pages

Table des matières i

Liste des figures v

Abréviation ix

Introduction Générale 1

Chapitre I

Généralité sur les propriétés des films Cu/In

1. Introduction 3

I.1.Généralité 3

I.1.1 Phase 3

I.1.2. Interface 5

I.1.2.1.Interface homophase 5

1.1.2.2. Interface hétérophase 5

I.2.Les mécanismes des transformations de phases 7

I.2.1. Diffusion 7

I.2.1.1.premier loi de Fick 7

I.2.1.2.Energie d'activation de la diffusion 9

I.2.1.3.Deuxième loi de Fick 9

I.2.1.4.Diffusion depuis une couche mince 9

I.2.2. Transformation de phases en phase solide 11

I.2.2.1.Transformations nécessitant la diffusion à l'échelle atomique 12

I.2.2.2.Transformations nécessitant la diffusion à l'échelle microscopique 13

I.2.2.3.Transformations sans diffusion 15

I.3. Système Cu-In 16

I. 3.1.Propriétés physico-chimiques des éléments Cu, In 17

I.3.1.1 Cuivre 17

I.3.1.2. Indium : 17

I.3.2. Diagramme de Phase de système Cu-In 19

I.3.3. Structures cristallines 21

I.3.4. Enthalpie de formation du Phases intermétalliques de system Cu-In 25

I.3.5. Model prédictive(EHF)..... 26
I.4. Méthodes d'élaboration de films mince Cu/In 28
I.4.1.Pulvérisation cathodique 29
I.4.2. Evaporation sous vide..... 31
I.4.3.Dépôt électrolytique..... 31
I.4.4. Dépôt par réduction électronique..... 32

Chapitre 2

Elaboration et techniques de caractérisation

II.1 Introduction 34
II.2. Choix de méthode d'évaporation thermique 36
II.2.1. Principe d'évaporation thermique..... 34
II.2.2.Distribution dans l'espace des atomes évaporés 35
II.2.3.Phénomène accompagnant la croissance d'un film 37
II.2.4. Formation d'une couche mince 38
II.2.1.4.1.Nucléation et formation de l'interface 38
II.2. 4.2. Croissance de la couche..... 49
II.2.1.5. Contraintes de croissance des films élaborés par évaporation thermique 40
II.3.Dispositif expérimental de dépôt et conditions de travail 40
II.3.1. Enceinte à vide..... 41
II.3.2.Source d'évaporation 42
II.3.3. Porte substrat..... 42
II.3.4. Sélectionneur 43
II.3.5. Groupe de pompages 43
II.3.5.1. Pompe turbo moléculaire 44
II.3.5.2 Pompe a palette 45
II.3.6. Dispositifs de mesures 46
II.3.6.1.Mesure la pression 46
II.3.6.2.Mesure de la vitesse de croissance et de l'épaisseur du dépôt pression ... 46
II.4.Procédé d'élaboration..... 47
II.4.1. Préparation de la surface des substrats 47

II.4.2.Les traitements thermiques 48
II .5.Techniques de caractérisation..... 49
II.5.1. Diffraction des rayons X (DRX)..... 49
II.5.2. Microscope électronique à balayage (MEB)..... 51
II.5.2.1.Principe de fonctionnement d'un MEB 52
II.5.2.2. Détecteur d'un MEB 54
II.5.3. Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) 56
II. 5.31. Facteur cinématique 57
II.5.3.2. Section efficace de diffusion..... 59
II.5.3.3. Effet de perte et de dispersion d'énergie 60
II.5.3.4.Simulation RUMP..... 62
II.5.3.5. Dispositif expérimental 62

Chapitre III

Résultats expérimentaux et Discussions

III.1.Introduction..... 64
III.2. Résultat d'analyse de la série I..... 64
III.2.1.Analyse par diffraction des rayons X (DRX)..... 64
III.2.2.Analyse par spectroscopie a balayage (MEB)..... 69
III.2.3.Analyse par spectroscopie de rétrodiffusion (RBS)..... 71
III.3. Résultat d'analyse de la série II..... 79
III.3.1.Analyse par diffraction des rayons X (DRX)..... 79
III.3.2.Analyse par spectroscopie a balayage (MEB)..... 82
III.3.3.Analyse par spectroscopie de rétrodiffusion (RBS)..... 84
III.4. L'influence de traitement thermique..... 90
Conclusion générale 96
Références bibliographiques 97

Liste des figures

Fig.I.1 : Principe de l'analyse par microsonde électronique de Castaing.....4

Fig. I.2. : Dessins schématisé la structure d'interface : (a) cohérente, (b) semi cohérente, et (c) incohérente.....6

Fig I.3. : Notion d'énergie d'activation.....9

Fig.I.4 : Méthode du dépôt mince superficiel.....10

Fig. I.5 : Evolution des profils de concentration avec la durée de diffusion (dépôt mince) pour trois valeurs de Dt.....11

Fig. I.6: Eléments de diagrammes de phases indiquant une transformation avec diffusion à l'échelle atomique: a) transformation allotropique b) transformation en phase ordonnée, et c) transformation massive.....12

Fig I.7 : Précipitation dans l'alliage.....13

FigI.8: Mise en opposition de deux façons possibles de transformer un réseau CFC en réseau CC.....16

Fig. 1.9.a : Diagramme expérimental de phase de système Cu-In selon Subramanian , Laughin et Massalski et al.....20

Fig I.9.b .Diagramme de phase de système Cu-In selon Z. Bahari et al (2003).....21

Fig I.10. Diagramme de chaleur efficace de formation du système Cu-In.....38

Fig I.11. Schéma du principe de la pulvérisation.....30

FigI.12.Principe d'évaporation.....31

Fig I.13. Principe du dépôt électrolytique.....32

Fig I.14. Expérimental installation pour le dépôt par réduction électronique.....33

Fig II.1 : Angle solide contenant les particules évaporées dans la direction θ.....36

Fig II.2: Phénomènes accompagnant la croissance d'un films mince.....37

Fig II.3 : Trois modes de croissance.....40

Fig II. 4: Dispositif expérimental de dépôt.....41

Fig II.5.Les creusets.....42

Fig II.6. Contenus de l'enceinte.....43

Fig II.7. Pompe turbo moléculaire ATP 600.....44

Fig II.8. Pompe à palette pascal2015 SD.....45

Fig II.9. Illustration de la loi de Bragg......54

Fig II.10 . Schéma de principe du montage de Bragg- Brantano (θ. 2θ).....50

Fig II.11. Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.....53

Fig II.12 . Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon.....54

Fig II.13. détecteur des électrons secondaires à scintillation.....55

Fig II.14 . Représentation schématique d'une collision élastique entre un projectile de masse m et une masse cible M au repos.....57

Fig II.15. Variation du facteur cinématique K en fonction de θ et de $A=M_2/M_1$.....68

Figure II.16. Représentation schématique des spectres RBS obtenus pour des hélions de 3 MeV..... 60

Fig II.17. Illustration de l'effet du freinage électronique pendant la traversée d'une cible (ΔE), et de l'effet du caractère statistique de ce freinage (δΔE) 61

Fig II.18. Schéma d'un montage général de RBS 63

Fig III.1. Spectre de diffraction de rayons X des échantillons Cu-In non recuit déposés sur un substrat de verre ordinaire.....65

Fig III.2. Spectre de diffraction de rayons X des échantillons Cu-In non recuit déposés sur un substrat de verre de type ''soda lime ' 66

Fig III.3. Spectre de diffraction de rayons X des échantillons Cu-In de première série non recuit déposés sur un substrat de silicium poly cristallin.....67

Fig III.4. Spectre de diffraction de rayons X des échantillons Cu-In non recuit déposés sur un substrat de silicium monocristallin orienté (111).....68

Fig III.5. Micrographies MEB de surface d'échantillons Cu-In non recuits déposés sur des de silicium monocristallin Si(111) (A) et substrats de verre (B).....69

Fig III.6. Micrographies MEB de surface d'échantillons Cu-In non recuits déposés sur un substrat de silicium polycristallin sur un substrat : A : de silicium monocristallin orienté (111) B : de verre ordinaire.....71

Fig III.7. Spectre énergétique RBS d'échantillons Cu-In non recuits préparés sur un substrat de verre ordinaire.....73

Fig III.8. Spectre énergétique RBS d'échantillons Cu-In non recuits préparés sur un substrat de verre "soda lime".....75

Fig III.9. Spectre énergétique RBS d'échantillons Cu-In non recuits préparés sur un substrat de silicium monocristallin Si(111).....77

Fig III.10 Spectre énergétique RBS d'échantillons Cu-In non recuits préparés sur un substrat de silicium polycristallin.....78

Fig III.11. Spectres de diffraction des rayons X d'échantillons Cu-In (II) non recuits déposés sur des substrats de verre ordinaire (IIV_1R) et "soda lime" (IIV_2R)..... 80

Fig III.12 Spectres de diffraction des rayons X d'échantillons Cu-In (II) non recuits déposés sur des substrats de silicium polycristallin (IIS_PR) et monocristallin Si(111) (IIS_MR). 81

Fig III.13. Micrographies MEB de surface d'échantillons Cu-In (II) non recuits déposés sur des substrats de silicium monocristallin Si(111) (A) et de verre (B).....83

Fig III.14. Micrographies MEB de surface d'échantillons Cu-In (II) non recuits déposés sur des substrats de silicium polycristallin 84

Fig III.15. Spectres énergétiques RBS d'échantillons Cu-In (II) non recuits préparés sur des substrats de verre ordinaire (IIV_1R) et "soda lime" (IIV_2R).....86

Fig III.15. Micrographie de la surface des films Cu/In obtenus de deuxième série par MEB sur un substrat de silicium polycristallin.....87

Fig III.16. Spectres énergétiques RBS d'échantillons Cu-In (II) non recuits déposés sur des substrats de silicium polycristallin (IIS_PR) et monocristallin Si(111) (IIS_MR).....87

Fig III.17. Spectres de diffraction de rayons X d'échantillons Cu-In/Si-poly (I) et (II) non recuits (S_PR) et recuits à 120 °C pendant : 10 min (S_PT11), 30 min (S_PT13), 60 min ((S_PT14). 92

Fig III.18 Spectres de diffraction de rayons X d'échantillons Cu-In/verre (I) et (II) non recuits (V_2R) et recuits à 120 °C pendant : 10 min (V_2T11), 20 min (V_2T12), 30 min (V_2T13), 60 min (V_2T14).....95

Abréviation

D : coefficient de diffusion

C : concentration des impuretés

J : flux des impuretés

ΔS : variation de l'entropie

ΔV : variation de volume

ΔH : la variation de l'enthalpie

p : Pression de vapeur saturante du matériau.

ΔHe : Enthalpie d'évaporation du matériau.

T : Température du matériau.

I : Constante d'intégration

ϕ : Le flux des atomes

$d\Omega$: Angle solide élémentaire

n : densité de particules

$\overline{V}$: Vitesse thermique moyenne

$g(\theta)$:la fonction de répartition spatiale

Tf : La température de fusion du matériau

m :La masse volumique

ρ : La densité atomique

S : Surface de quartz

T_d : La température de dépôt

T_m : La température de fusion

Introduction générale

Introduction générale

Aujourd'hui, nous assistons à un développement fulgurant des télécommunications grand public : radiocommunications mobiles, télévision numérique par satellite, radar automobile, système embarqués et autres, ce qui implique des contraintes de poids, de taille et de coût .Ces exigences ont poussé les concepteurs à s'orienter vers les technologies d'intégration dont l'atout majeur réside dans leur haut pouvoir de minimisation. Cette miniaturisation passe par le développement de matériaux sous forme de couche minces.

Les films minces et leurs interfaces ont été intensivement étudiés théoriquement et expérimentalement en raison de leur importance technologique. Ils jouent un rôle essentiel dans les circuits intégrés et de divers dispositifs électroniques et optoélectroniques, qui sont en général faits d'une ou de plusieurs couches plus fonctionnelles avec des caractéristiques pertinentes. Par exemple, un film mince d'une cellule solaire contient une couche absorbante, une couche tampon et une couche de fenêtre, en plus de couches métalliques qui assurent le contact ohmique à la cellule [1]. L'efficacité des cellules solaires est déterminée principalement par la homogénéité des différentes couches et l'intégrité des interfaces formées entre elles [1].Aussi, la structure et l'homogénéité de phases des couches constitutives dépendent des techniques de préparation et des paramètres de traitement.

Par exemple, quand des semi-conducteurs composés sont développés, les écarts stoechiométriques peuvent se produire surtout en raison de la différence dans les pressions de vapeur des éléments constitutifs.

De plus, les propriétés physiques et chimiques peuvent nettement changer au niveau de l'interface entre deux couches en raison de l'interdiffusion ou de la réaction interfaciale. Les modifications des régions interfaciales sont surtout nuisibles au fonctionnement optimal des dispositifs [2]. Par conséquent, le développement de tout dispositif nécessite une compréhension profonde des mécanismes de croissance des films minces ainsi qu'une parfaite connaissance de la nature des interfaces formées entre les couches.

Il est donc important de bien maîtriser les techniques de préparation et les paramètres de croissance dans le but de réaliser des études fondamentales et significatives sur des matériaux en couche minces

Les composés Cu-In en films minces ont attiré beaucoup d'intérêt ces dernières années à cause de leurs usages très prometteurs comme précurseurs utilisés dans la fabrication des

cellules solaires CIS [2-8] .Les couches minces polycristallines $CuIn(Ga)(Se,S)_2$ (CIS) sont des matériaux importants dans le domaine photovoltaïque [8].

Ce mémoire est formé de trois chapitres.

Dans le premier chapitre, nous proposons une étude bibliographique détaillée concernant le système de bicouches Cu/In. Nous introduisons les notions de phase et d'interface. Puis nous décrivons notamment les différents mécanismes de transformation de phase à l'état solide. Ensuite, nous passons en revue les propriétés générales du système Cu/In: le diagramme de phase, les phase intermétalliques, la structure cristalline et l'enthalpie de formation de ces phases. Enfin, nous présentons les méthodes les plus utilisées de déposition de Cu/In en couches minces.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons deux parties. La première partie est relative à la description du dispositif expérimental utilisé pour l'évaporation thermique des matériaux et des traitements thermique. Les techniques de caractérisation utilisées dans cette étude, à savoir le microscope électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS), sont décrites dans la deuxième partie.

Le troisième et dernier chapitre regroupe les principaux résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de ce mémoire de Magister.

Chapitre I

Généralités sur les propriétés des films minces Cu-In

I. Introduction

Ce chapitre bibliographique a pour but de définir, d'une manière succincte, quelques concepts généraux relatifs à la notion de phase, d'interface et des mécanismes de transformation de phases à l'état solide. Aussi, il rapporte des caractéristiques physico-chimiques établies pour les couches minces Cu-In préparées par différentes méthodes.

I.1. Généralités.

I.1.1. Phase.

Dans son livre « Equilibrium of Heterogeneous Substances » [9], Gibbs définit la phase d'un système comme suit :

« *Considérons différent corps homogènes qui peuvent être formés d'un nombre quelconque de substances composantes, il sera utile de disposer d'un terme qui se réfèrera uniquement à la composition et à l'état thermodynamique de chacun de ces corps, sans considération, ni de leur quantité, ni de leur forme. Nous appellerons de tels corps, qui se distinguent par leur composition et leur état, les différentes phases de la matière considérée, regardant tous les corps qui ne diffèrent que par leur quantité et leur forme comme des représentants de la même phase unique. Des phases qui peuvent exister les une avec les autres, les surfaces de séparation étant planes, dans un équilibre qui ne dépend pas de résistances passives aux échanges, seront appelées coexistantes* ».

Donc une phase est une partie de système dans laquelle la composition (nature et concentration des constituants présents) et l'organisation atomique (structure cristalline, amorphe …) sont fixées [10].

Les critères d'une phase :

Trois Critères doivent être pris en compte pour définir et identifier une phase à l'intérieur d'un système :

- ***Homogénéité de la composition***: Pour mesurer la concentration locale d'une phase, il faut procéder à l'analyse chimique d'un certain prélèvement volumique de la substance. Il est certain qu'il faut préciser la valeur de ce volume de prélèvement si la définition d'homogénéité doit avoir un sens. En effet un volume de l'ordre de quelques angströms au cube isolerait l'atome, ce qui est une entité trop petite pour apprécier l'homogénéité d'un mélange. Un volume important permettrait, au contraire, des erreurs d'interprétation dans le cas de phases dispersées liées entre elles. On peut, donc, penser que le micron cube est une échelle intéressante de

prélèvement. Pour les phases solides, il existe précisément un instrument d'analyse chimique qui analyse les diverses substances à l'intérieur du 3 (μm), c'est la microsonde de Castaing [11].

Le principe de cet instrument consiste à exciter, par l'impact d'un faisceau électronique pointu, les atomes de la matière d'une cible (Fig I.1). Environ 1μm3 de matière excitée participe alors à l'émission d'un spectre de rayon X, qui est analysé dans un spectrographe.

Les longueurs d'ondes émises sont caractéristiques de la nature chimique des atomes et les intensités sont proportionnelles aux fractions massiques (atomique). Cet instrument convient donc relativement bien pour vérifier l'homogénéité des concentrations chimiques dans les phases solides.

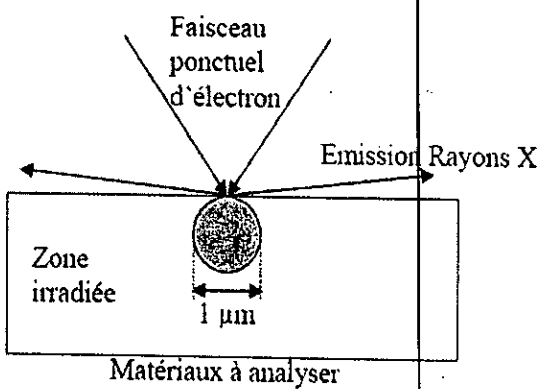


Fig.I.1 : Principe de l'analyse par microsonde électronique de Castaing.

- ***Structure d'une phase*** : Le critère d'analyse n'est pas suffisant pour s'assurer de l'unicité d'une phase dans un volume donné de matière, même très petit. Or une même phase ne peut posséder qu'une organisation structurale. On peut donc relier la notion de phase à celle de structure cristalline. La matière peut avoir une structure de type amorphe ou cristallisé. On doit considérer comme un changement de phase tout passage amorphe → cristal ou tout changement de groupe de symétrie cristalline.
- ***La masse volumique d'une phase*** : A l'intérieur d'une même phase, on ne doit pas non plus observer une discontinuité de densité local. Ce critère de densité pourrait être rattaché à la notion d'homogénéité de concentration locale si on utilisait comme paramètres de mesure les concentrations volumiques à la place des fractions molaires ou massiques.

I.1.1.2. Interface.

L'interface est la frontière physique entre deux phases condensées, ex : solide/solide, solide/liquide, liquide/liquide,...

Interface solide-solide

Lorsqu'on considère les différentes interfaces solide-solide possibles homophase ou hétérophase qui peuvent former dans les métaux par la combinaison des alliages ordonnés et désordonnés le long de plans d'indice bas, nous constatons qu'une liste très longue se résulte. A c'est pour cette raison que nous ne pourrons jamais comprendre et mesurer l'énorme variété d'interfaces possibles. Heureusement, toutes ces différentes interfaces cherchent à réduire au minimum leur énergie libre interfaciale, et ceci est habituellement accompli par le maximisant de l'assortiment atomique (réduisant au minimum le nombre des liaisons coupées) à l'interface ainsi, il y a une tendance forte pour aligner les plan et les directions avec les densités atomiques les plus élevée à travers les interfaces solide - solide dans les alliages et entre différents matériaux [12].

La compréhension des phénomènes physiques ou métallurgiques aux interfaces passe en principe par une connaissance aussi détaillée que possible de leur structure. A l'heure actuelle cette connaissance reste fort incomplète à cause de technique expérimentale d'une part et d'autre part en raison de la complexité des calculs qu'il faudrait mettre en oeuvre [13].

On distingue deux types de l'interface solide-solide :

I.1.1.2.1. Interface homophase.

Se présente pour une différence d'orientation ou de translation entre deux cristaux de même phase. Comme exemple on cite les joints de grains, les joints de macles, les parois entre domaines ordonnés,.....

Un joint de grain est l'interface d'accolement entre deux cristaux de même structure et d'orientation différente définie par les contraintes à grande distance assurent la continuité entre les deux cristaux libres

I.1.1.2.2. Interface hétérophase.

C'est l'interface qui séparée deux cristaux différents en phases et en réseau, ou seulement en phase (même réseau).Préalablement, nous considérons que l'état de cohérence est réalisé dans un film si son réseau cristallin est tendu uniformément en raison

de l'assortiment atomique cohérent et idéal avec le réseau cristallin du substrat. On distingue trois classes de ce type d'interface ; basée sur le degré d'accordement atomique ou la cohérence à l'interface [14].

- ***Cohérence parfaite :*** où il y a une continuité complète des plans atomiques et des lignes, c'est à dire les sites de deux réseaux cristallins coïncidents sur toute la surface d'accolement.(fig. I.2.a.)
- ***Semi cohérence :*** où la perte de cohérence se produit soit par germination de dislocation à l'interface soit par mouvement de dislocations à partir ou vers l'interface. Cette situation se rencontre dans les couches épitaxies et dans certains cas assez particulier de joints de grains. (Fig. I.2.b.)
- ***Incohérence :*** où les points communs aux deux réseaux sur la surface d'accolement soient rares, c'est le cas de la plupart des joints de grains.(Fig. I.2.c) Il n'existe aucunes limites bien définies entre interface semicohérente et les structures d'interfaces incohérentes. Cependant, une structure incohérente peut être décrite par la délocalisation des noyaux des dislocations de désaccord.

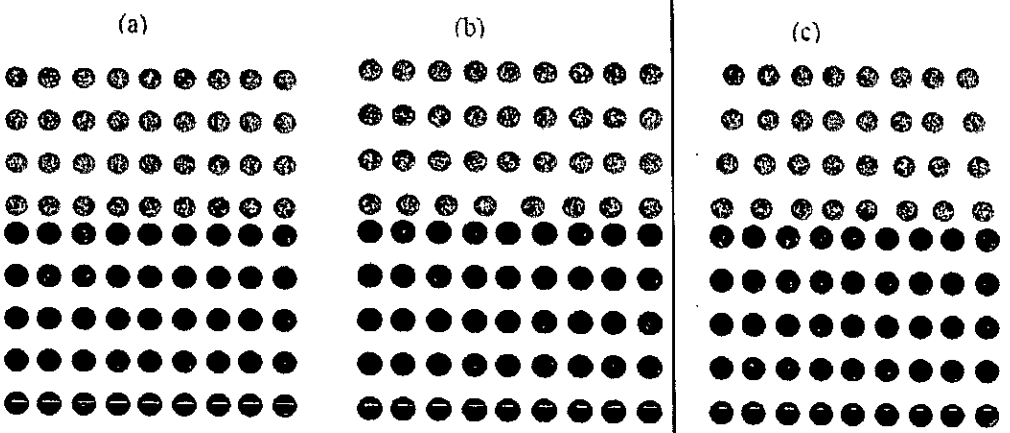


Fig. I.2 : Dessins schématisé la structure d'interface : (a) cohérente, (b) semi cohérente, et (c) incohérente [14].

I.2. Mécanismes des transformations de phases.

Les diagrammes de phases indiquent, pour une température et une composition globale données, quelles phases, en quelle quantité, et à quelle composition elles sont en équilibre thermodynamique. Par contre, les diagrammes de phases ne donnent aucune information sur la cinétique des transformations de phase, c'est –à –dire sure le temps nécessaire pour former des phases nouvelles lorsqu'on change certains facteurs spécifiques comme la température ou la pression agissant sur le système étudie

I.2.1. Diffusion.

L'intérêt pour les interfaces a augmenté énormément récemment en raison de leur importance technique, par exemple, dans des dispositifs microélectroniques Une question centrale est l'interdiffusion d'atomes à l'interface entre les film minces métal -métal ou le métal - semi-conducteur .Intrediffusion dirige la formation des composés à l'interface , qui peuvent changer les propriétés mécanique aussi bien électriques de systèmes en films minces considérablement .Il est donc important d'étudier ce phénomène d'intrediffusion .

I.2.1.1. Première loi de Fick.

On peut quantifier ce phénomène en considérant un élément A dissout à l'intérieur d'une matrice cristalline .A basse température le système est figé et l'impureté est immobile .par contre, si la température est suffisamment élevée ,sous l'effet de l'agitation thermique les atomes de A sont mobiles et ils peuvent se déplacer à l'intérieur de la matrice .Il sont alors soumis au phénomène de diffusion : une non-uniforité des variables thermodynamiques (une variation de la concentration de A ,toutes choses égales par ailleurs,en étant le cas le lus fréquent) entraîne un transport de matière (un déplacement des atomes A)à l'intérieur du solide. la diffusion est donc un processus non réversible dont le (moteur)est le gradient de potentiel chimique et qui a pour objectif d'uniformiser ce potentiel chimique .dans le cas le plus simple d'une seule espèce diffusante soumise uniquement à son gradient de concentration , le phénomène se décrit très simplement à l'aide de la premier loi de Fick , qui stipule que le flux impureté J (nombre d'atome traversant l'unité de surface par unité de temps)est proportionnel en valeur absolus)au gradient de concentration C de l'impureté[15] :

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}(C) \qquad (I.1)$$

Dans le cas unidimensionnel la loi de Fick se réduit à

$$J = - D \frac{\delta C}{\delta x} \qquad (I.2)$$

Le signe (-) de l'équation précédente traduit simplement le fait que la diffusion a lieu des zones à fortes concentrations vers les zones à faibles concentration, ce qui est naturel pour pouvoir homogénéiser les concentration.

Par définition, le coefficient de proportionnalité D est le coefficient de diffusion s'exprime (cm^2s^{-1}). Les variations expérimentales des coefficients de diffusion avec la température peuvent être aisément décrites par une loi d'Arrhenuis :

$$D = D_o \exp(-Ea/KT) \qquad (I.3)$$

T est la température absolue en kelvin et K la constante de Boltzmann ($1{,}38.10^{-23}$ $J.K^{-1}$). Le paramètre E_a s'appelle l'énergie d'activation de la diffusion.

I.2.1.2. Energie d'activation de la diffusion.

Cette notion d'énergie d'activation s'illustre aisément à l'aide de la fig. I.4. Si on considère qu'au cours de son déplacement l'espèce diffusante saute d'un site stable à un autre avec une fréquence $\gamma_{atomique}$ [16] :

$$\gamma_{atomique} = \gamma_0 \exp(G_m/kT).\exp(G_f/kT) \qquad (I.4)$$

G_m : l'énergie de migration.

G_f : l'énergie de formation une lacune.

γ_0 proche de la fréquence de Debye du cristal(de l'ordre de $10^{13}S^{-1}$).ce déplacement s'accompagne obligatoirement d'une dune déformation du réseau ,et donc d'une augmentation de G_m .En un certain point col (c) ,à mi-distance entre deux sites stable ,G_m passe par un maximum. Si grâce à l'agitation thermique l'espèce diffusante atteint ce point col, elle peut alors basculer vers l'autre site stable sans coût énergie supplémentaire.

L'énergie d'activation donc est la différence d'enthalpie libre de Gibbs du cristal entre sa valeur au point col et celle d'équilibre.

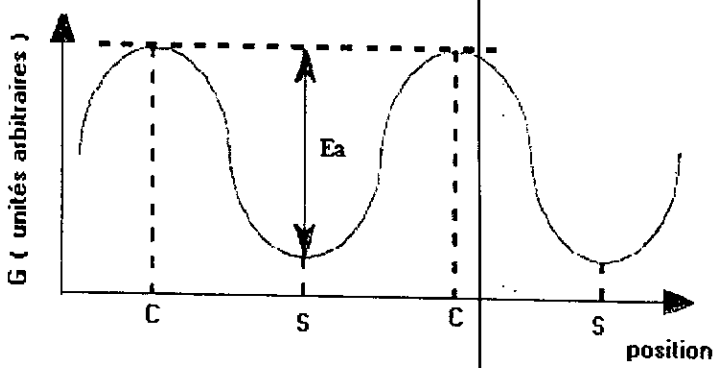


Fig. I.3. : Notion d'énergie d'activation [17]

I.2.1.3. Deuxième loi de Fick.

Etablie pour un système conservatif, c'est-à-dire ou' il n'ay a ni création d'atomes de l'espèce diffusante, la deuxième loi de Fick permet de décrire l'évolution temporelle de la concentration en espèce diffusante en un point donné .Un simple bilan de métier conduit à l'équation de conservation (équation de continuité) suivante :

$$\frac{\delta C}{\delta t} = -\frac{\delta J}{\delta x} \qquad (I.5)$$

A partir de première loi de Fick l'équation (I.2) donne :

$$\frac{\delta C}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta x}\left(D\frac{\delta C}{\delta x}\right) \qquad (I.6)$$

L'équation (I.6) a des solution analytique simple pour des conditions initiales et aux limites particulières .Ces conditions sont généralement imposées d'un point de vue exprémental afin de pouvoir déterminer les valeurs de coefficients de diffusion par comparaison entre les profils mesurés et ces lois simples .Nous donnerons ici ces solutions pour une cas pratique :

I.2.1.4. Diffusion depuis une couche mince [18].

Il s'agit du cas pratique ou' l'espèce diffusant est déposée à l'instant initial sous forme d'un film mince à la surface (x=0) d'un échantillon très épais fig I.4 :

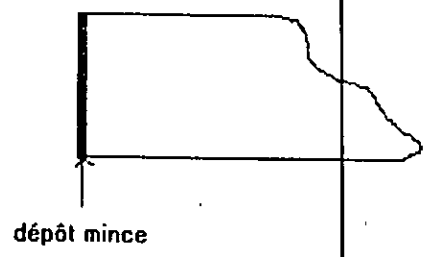


Fig.I.4 : Méthode du dépôt mince superficiel.

Conditions initiales et aux limites pour le cas d'un dépôt mince :

$$t=0$$

$$c(x,0) = Q\,\delta(x)$$

Où δ désigne la distribution de Dirac

$$\forall t, \int_0^{\infty} c\,dx = Q \qquad \text{Où} \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} c\,dx = Q$$

Q est égal à la quantité d'atomes déposés par unité d'aire. Les limites d'intégration sont : $0,+\infty$ pour la couche superficielle, $-\infty, +\infty$,

S'il n'y a pas d'évaporation de l'impureté, dés due la profondeur de pénétration est très grande devant l'épaisseur du film initial le profile de concentration suit une loi gaussienne à l'intérieur de l'échantillon, La solution analytique s'écrit pour le sandwich :

$$C(x,t)=\frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}}\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \qquad (1.7)$$

(Fig I.6). La gaussienne peut s'écrire : $\exp\left(-x^2/2\bar{x}^2\right)$, sa « largeur » vaut donc $\bar{x}=\sqrt{2Dt}$.

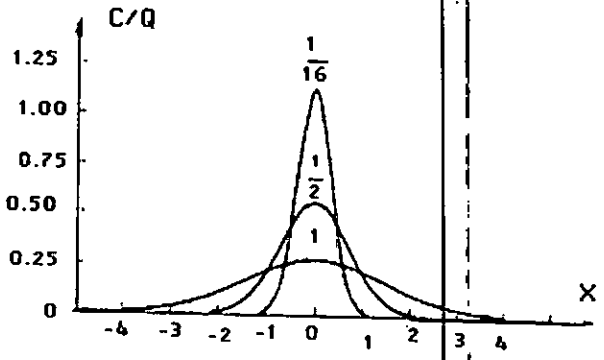


Fig. I.5 : Evolution des profils de concentration avec la durée de diffusion (dépôt mince) pour trois valeurs de Dt.

C'est une mesure de la profondeur de pénétration. La solution choisie n'est valable que si la couche déposée est « mince » c'est-à-dire d'épaisseur négligeable devant 2Dt.

I.2.2. La transformation de phases en phase solide [10,20-21]

La transformation de phases en phase solide est soumise aux mêmes règles que la transformation de liquide en solide, c'est-à-dire la solidification : elle nécessite une surfusion pour former des germes stables et la croissance des phases est, à une exception importante près, dépendante de la diffusion. Le fait d'avoir un grand nombre de surfaces internes et d'imperfections facilite largement la germination. Souvent, un plan cristallin de la phase stable à haute température, dans lequel les atomes sont espacés et arrangés de même manière que dans un autre plan de la phase stable à basse température, sert comme centre de germination. On parle de germination cohérente. Par contre, la diffusion dans les corps solides étant plus lente que dans les liquides, elle prend une plus grande importance que dans le cas de la solidification. Ainsi, on peut on peut classer les transformations en phase solide en : 1) celles qui nécessitent la diffusion à l'échelle atomique, celles qui se basent sur la diffusion à l'échelle des microns (quelques milliers de distances interatomiques) et celles qui se font sans diffusion. Les microstructures, ou dans passablement de cas plutôt les nanostructures, résultantes sont largement déterminées par la germination, la mobilité des interfaces et la minimisation de distance de diffusion

I.2.2.1. Transformations nécessitant la diffusion à l'échelle atomique [10,20]

Les transformations nécessitant la diffusion à l'échelle atomique sont très difficiles à éviter parce que des petits réarrangements d'atomes sont suffisants pour engendrer la transformation. Les données du problème sont à peu près similaires à la formation de verres métalliques :

Uniquement des refroidissements ultrarapides (>10^5 K/s) permettent de supprimer le réarrangement des atomes. Puisque le transport de chaleur est le facteur limitant la vitesse de refroidissement, les verres métalliques classiques sont toujours sous forme de ruban mince [10].

Parmi ces transformations on compte les transformations allotropiques, c'est-à-dire la transformation d'une substance pure d'un réseau cristallin en un autre. L'exemple classique est la transformation d'austénite (fer CFC) en ferrite (fer CC) à 912 °C. Ensuite, les transformations massives, qui sont analogues aux transformations allotropiques, mais pour des alliages. Un troisième groupe de transformations contient les transformations en phase ordonnée : au lieu de rester distribués d'une manière aléatoire, les atomes prennent des places bien spécifiques, Au niveau des diagrammes de phases, ces transformations sont représentées par des éléments montrés en fig. I.6.

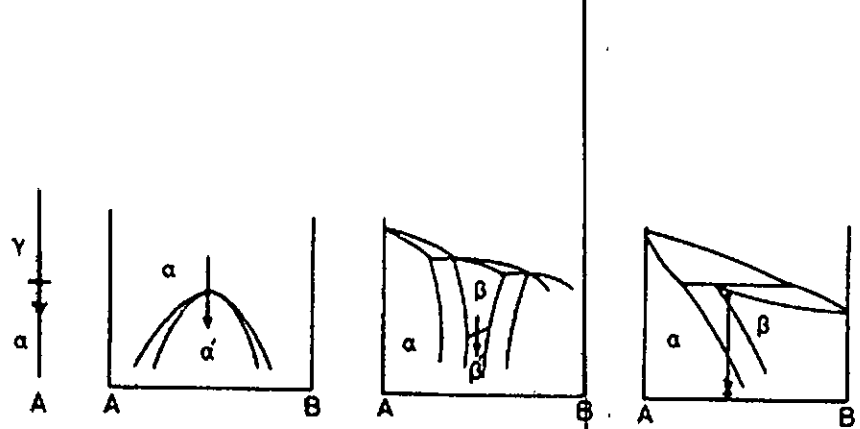


Fig. I.6 : Eléments de diagrammes de phases indiquant une transformation avec diffusion à l'échelle atomique: a) transformation allotropique b) transformation en phase ordonnée. et c) transformation massive [18]

I.2.2.2. Transformations nécessitant la diffusion à l'échelle microscopique [20].

Considérons une transformation dans laquelle le nombre de phases présentes change, p.ex : Une phase qui se décompose en deux autres comme lors de la décomposition eutectoïde. Les deux phases qui sont formées ont chacune une autre composition que la phase dont elles sont issues.

Lors de la transformation, la différence en composition entre la phase formée et la phase mère est rejetée dans la phase mère et doit être redistribuée par diffusion pour que la nouvelle phase puisse croître. Par contre, la diffusion est si lente en phase solide qu'une telle transformation peut complètement être supprimée si le refroidissement est assez rapide.

Comme exemple de ces transformation qui nécessitent la diffusion à l'échelle microscopique on trouvant :

- ***Precipitation***

Ce qui nous intéresse est la précipitation d'une deuxième phase. Dans la plupart des solutions solides métalliques, la solubilité limite diminue avec la température. Il en résulte qu'un alliage, dont l'état d'équilibre correspond à un système monophasé à une température déterminée, peut devenir biphasé à des températures plus basses [21]. Ce processus qui correspond à une transformation à l'état solide avec augmentation du nombre de phases, est habituellement désigné par le terme de précipitation.

Les phénomènes de précipitation revêtent dans les solutions solides métalliques une importance pratique considérable, car ils modifient profondément les propriétés parfois dans un sens favorable.

En général le phénomène de précipitation consiste en la décomposition d'une solution solide sursaturée (phase homogène possédant au moins deux constituants) en un mélange de deux phases de composition différente (FIG II.7), dont l'une à une structure proche de la phase initiale (la matrice, ou phase mère) et l'autre est généralement dispersée à l'intérieur de la matrice est appelée précipité. Elle est caractérisée par une germination et une croissance. On peut représenté la réaction par [23] :

$$\alpha(sursaturé) \rightarrow \alpha + \beta \qquad (I.8)$$

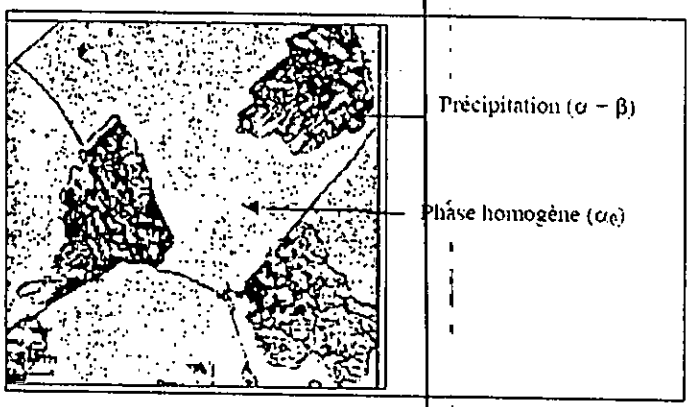


Fig.I.7 : Précipitation dans l'alliage

- ***Dissolution du précipité.***

Le processus inverse de la précipitation c'est-à-dire la dissolution du précipité dans la solution solide mère, peut s'opérer en principe à toute température supérieure à la température du solvus (température critique de solubilité) correspondant à la composition de l'alliage.

La dissolution est pour, un même métal de base, d'autant plus facile et d'autant plus rapide que cette température critique est plus élevée, puis qu'elle est subordonnée à la diffusion de l'élément d'adition dans la matrice.

La solution solide qui en résulte après disparition du précipité, n'a cependant une composition homogène, que si le traitement thermique de dissolution a été suffisamment prolongé (de l'ordre d'heures) à une température supérieure à la température du solvus, pour assurer par diffusion une parfaite homogénéisation (complète). Cette réaction est représentée par :

$$\alpha + \beta \rightarrow \alpha' \qquad (1.9)$$

- ***Recristallisation***

La recristallisation est caractérisée par le développement de nouveaux grains au dépend d'une matrice se trouvant dans un état structural moins parfait. Les conditions de chauffage et de maintien en température sont déterminées en fonction de la composition de l'alliage et du taux d'écrouissage. Les impuretés et les éléments d addition ont pour effet d'augmenter la température de recristallisation tout en diminuant la mobilité des nouveaux joints de grains. Pour un même taux de déformation, la température de recristallisation est d'autant plus basse que le temps de recuit est long [25]. La recristallisation est précédée par la formation de nouveaux grains par germination et croissance dans un métal écroui. La recristallisation s'effectue en 3 étapes : Germination, Croissance et Coalescence.

I.2.2.3. Transformations sans diffusion [10,20].

Par transformation sans diffusion, on entend la transformation d'une phase α en une phase β sans que les voisins d'un atome quelconque se déplacent de plus d'une distance inter atomique. Regardons la figure I.8 : la transformation d'une structure CFC en une structure CC peut se faire par transfert d'un atome après l'autre enlevé de la structure cfc et attaché à la nouvelle structure CC. Ce transfert nécessite l'activation thermique, et prend donc du temps. La transition de l'austénite en ferrite dans le fer pur se fait de cette manière. Autrement, on peut aussi passer d'une structure cfc à une structure CC en comprimant les cellules élémentaires en direction du bord du cube et ensuite en les dilatant en direction de la diagonale de la face qui est perpendiculaire à la direction de compression, (Fig. I.8 en bas). Cette deuxième façon ne peut pas se faire localement de part et d'autre du grain, mais doit se faire quasi instantanément sur un plan au travers du grain entier,transformation par transfert des atomes individuels; en bas: transformation militaire par mouvement coordonné.

Sinon les distorsions du réseau cristallin deviennent beaucoup trop importantes. Puisque cette transformation exige que tous les atomes fassent le même mouvement, elle est appelée transformation militaire

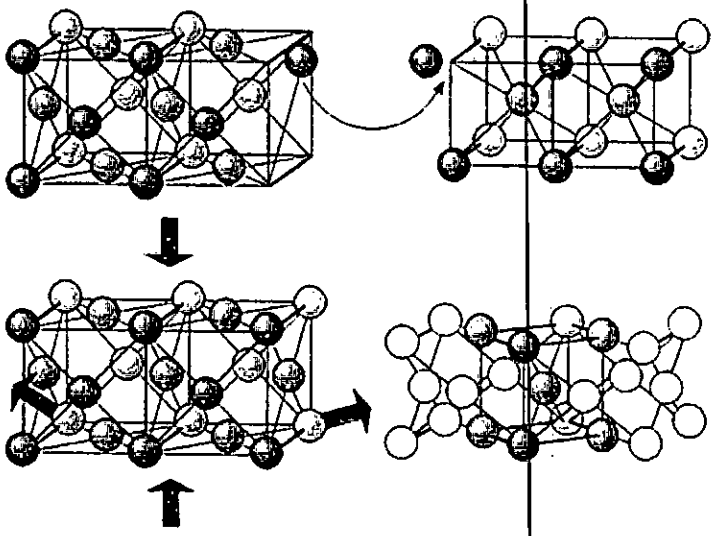


Fig.I.8 : Mise en opposition de deux façons possibles de transformer un réseau CFC en réseau CC

Remarque : une telle transformation militaire se fait uniquement si toute autre transformation est bloquée par manque d'activation thermique et si l'énergie libre gagnée par la transformation peut compenser l'énergie investie dans la distorsion du réseau.

I.3. système Cu-In.

Depuis les années 70, un effort de recherche a été placé sur le développement d'alliages à base de cuivre combinant des propriétés mécaniques, électriques et thermiques remarquables. Les alliages de cuivre indium ont établi l'importance technologique en couche mince solaire dans la fabrication de cellules et comme soudures pour des intercommunications dans l'industrie d'électronique. Dans les cellules solaires, elles sont employées comme précurseurs pour la croissance des films $CuInS_2$, $CuInSe_2$. Ces derniers ($CuInSe_2$, $CuInS_2$) sont des semi conducteurs ternaires offrent des possibilités du bon composée pour les applications des couches minces photovoltaïque (PV). En plus de ses stabilités, $CuInSe_2$, $CuInS_2$ ont un coefficient d'absorption optique optimal qui autorise la haute conversion de l'énergie solaire [25]. Dans ce qui suit nous donnons quelque propriétés des élément Cu et In, puis celles du système de Cu-In.

I.3.1. Propriétés physico-chimiques des éléments Cu, In.

I.3.1.1. Cuivre.

Historiquement, le cuivre est un des plus vieilles matières utilisé par homme il a joué un rôle des plus importants dans le développement des civilisations. Étymologie du nom: vient du latin cuprum signifiant île de Chypre, réputée pour ses mines de cuivre. Le cuivre est un métal rouge-brun, malléable et ductile. Le cuivre à l'état natif se trouve rarement dans la nature. Généralement on le trouve dans les sulfures tels que la chalcopyrite (CuFeS2), la covelline (CuS), la chalcosine (Cu2S) ou la cuprite (Cu2O). De nos jours, les applications électriques du cuivre restent son débouché fondamental et représentent environ la moitié de la consommation.

I.3.1.2. Indium.

L'indium a été découvert en 1863 par F. Reich et H. T. Richter dans de la blende de zinc originaire de Freiburg, à l'aide de procédés d'analyse spectroscopique. L'indium est un métal gris brillant, très mou, à bas point de fusion (156c°), résistant à la corrosion atmosphérique. L'indium se trouve dans certains minerais de zinc.

Il est utilisé pour enrober des roulements à grande vitesse et dans les alliages pour abaisser le point de fusion d'autres métaux. Il est utilisé aussi pour l'électronique des semi-conducteurs.

Le tableau suivant regroupe les principales propriétés physiques et chimiques de ces deux éléments :

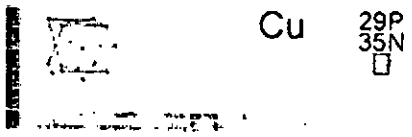
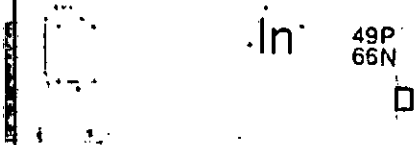
Non	Cuivre	Indium
Situation dans le tableau périodique		
Numéro	29	49
Série chimique	métaux de transition	métaux pauvres
Résistivité électrique	1.673 μΩcm (20 C°)	8.37 μ Ω cm (20 C°)
Masse volumique	8920 kg/m^3	7310 kg/m^3
Masse atomique	63.536 u	114.818 u
Rayon atomique	135 (145) pm	155 (156) pm
Configuration électronique	[Kr]4d10 5s2 5p1	[Ar] 3d10 4s1
États d'oxydation (Oxyde)	2,1 (faiblement basique)	3, Amphotère
Température de vaporisation	2840 K	2345 K
Température de fusion	1357.6 K (1084.6°C)	429.75 K
Enthalpie d'évaporation	300.3 kJ/mol	231.5 kJ/mol
Énergie de fusion	1357.6 K (1084.6°C)	3.263 kJ/mol
Pression de la vapeur	0.0505 Pa à 1358 K	1.42×10-17 Pa à 429 K
Conductivité thermique	401 W/ (m.K)	81.6 W/ (m.K)

Tableau I.1. : Les principales propriétés physiques et chimique des éléments Cu, In.

I.3.2. Diagramme de Phase de système Cu-In :

Les diagrammes d'équilibre de phases sont des représentations visuelles de l'état d'un matériau en fonction de la température, de la pression, et des concentrations des composants constitutifs. L'état d'un matériau de deux composants à une pression constante peut être présenté sous la forme graphique bien connue de diagrammes de phase binaires.

Pour le système (Cu-In) une estimation a été donnée par Subramanian et Laughlin en1989 est basé sur 47 références originales [26]. Le même diagramme de phase (Fig. I.9.a) était reproduit dans le catalogue par Massalski et al en 1990[27]. Ce diagramme est très semblable aussi à celui publié dans Hansen et le texte d'Anderko en 1958 lequel est basé sur les travaux expérimentaux de Weibke et Egers en1934 ,Hume Rothery et al en 1940.,Reynolds et al en1951,et Jones et Owen en 1953. Okamoto a proposé deux mises à jour de ce diagramme de phase [25]. La première en1991, inquiétudes la forme du solides dans le primaire domaine (α Cu) qui prend en considérations thermodynamiques dont sont logique avec les observations expérimentales .La deuxième mise à jour en 1994 simplifie les transformations de basses températures dans la phase γ' , en s'accordant au travail expérimental de Bolcavage et al en 1993, lequel inclut aussi les changements proposés par Okamoto en 1991 [27].

Un diagramme de phase récent est publié en 2003 par Z. Bahari et al [28], Les résultats de ce dernier sont très en accord dans l'ensemble avec le diagramme donné par Bolcavage et al. en 1993 [28] qui sont trouvé que dans la gamme de composition de 33-38.4 %In il y a seulement deux phases intermétalliques η et η' , et la phase $Cu_{11}In_9$ stable à la température ambiante comme montré sur la figure I.9.b.

Mais ces résultas sont en désaccord avec les travaux de Suberammain et al. *et Massalski et al.* qui ont montré une série de cinq phases h, A, A', B et C. La phase $Cu_{11}In_9$ est stable au dessus de 157 °C (Fig.I.9) .

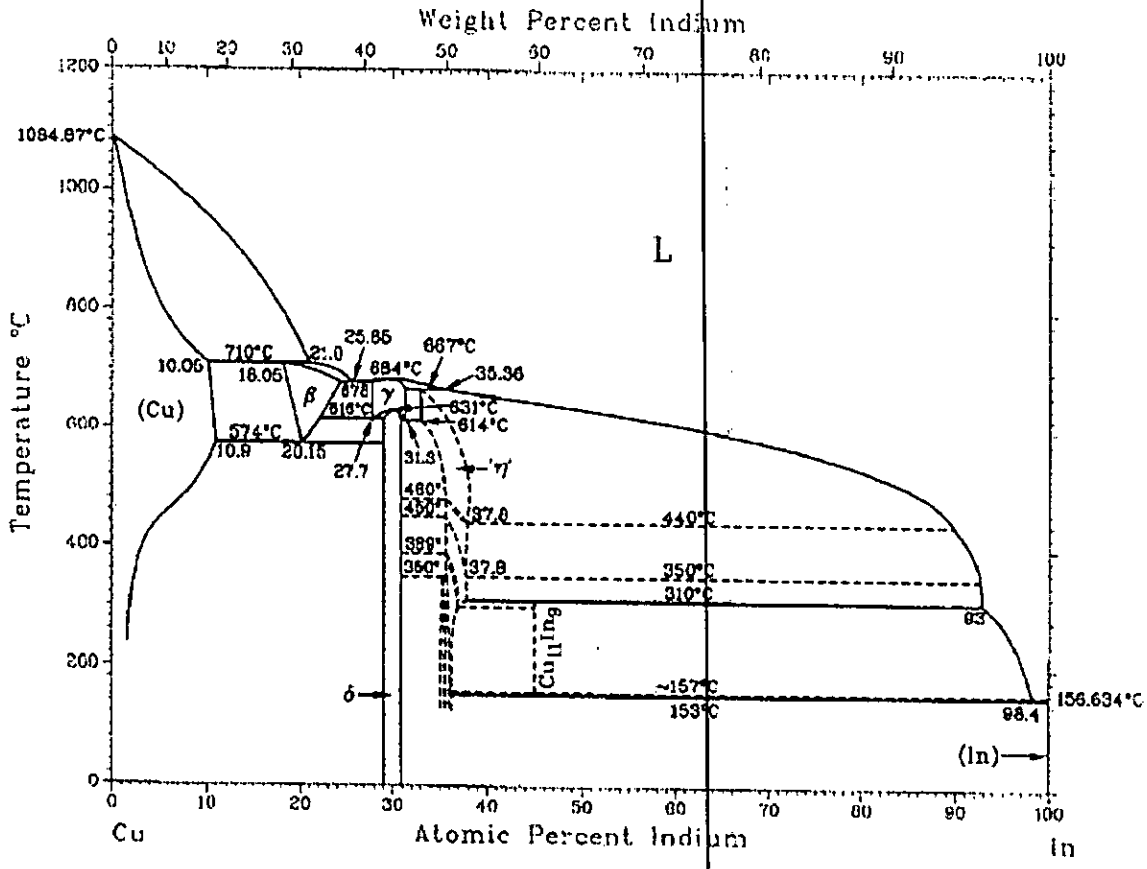


Fig. 1.9.a : Diagramme expérimental de phase de système Cu-In selon Subramanian et Laughin [26] et Massalski et al [27]

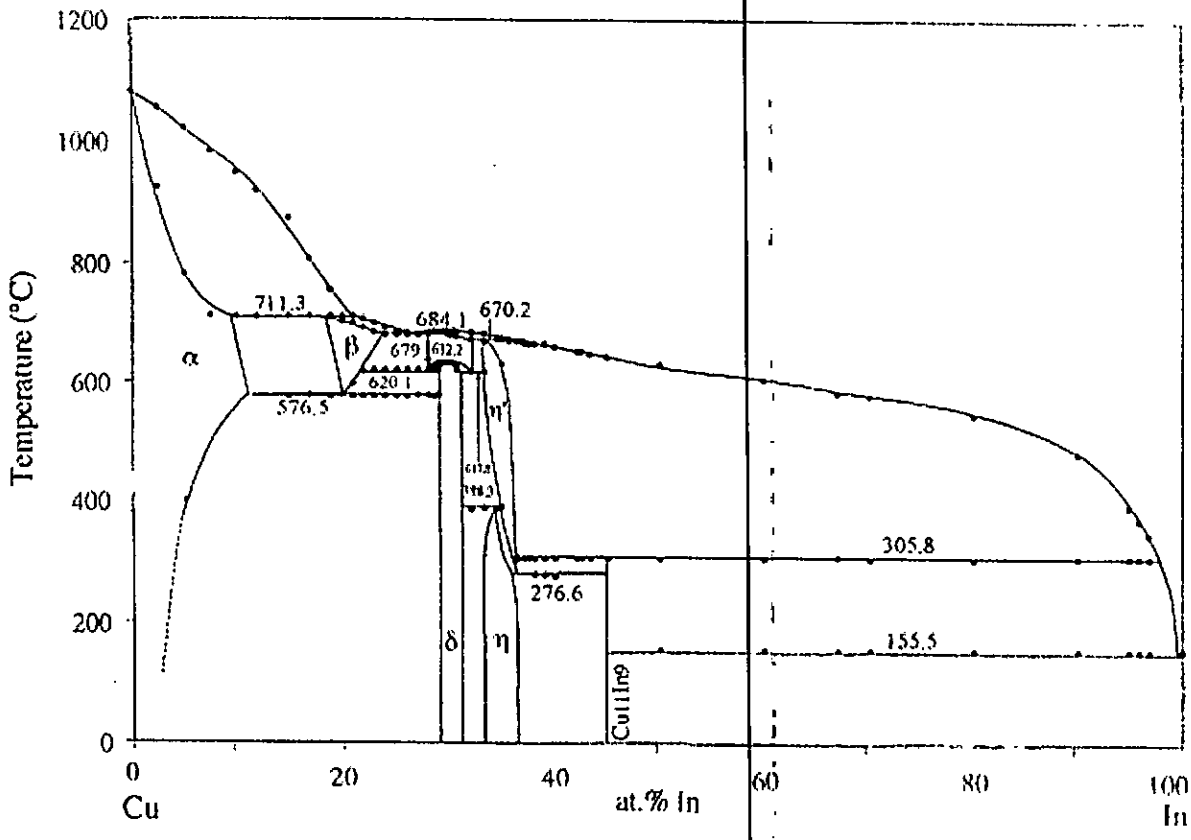


Fig.I.9.b .Diagramme de phase de système Cu-In selon Z. Bahari et al 2003 [28]

I.3.3. Les Structures cristallines.

Le diagramme de phase (fig I.9.b) montre deux solutions solides fondamentaux : le solution fondamentale α (Cu) expose une grande solubilité de l'indium, jusqu'à 11 % In, pendant que la phase (In) reste la même jusqu' à près d'indium pur [26]. Cinq phases intermédiaires ont été indiqué dans le diagramme : $\beta, \gamma, \delta, \eta(\eta')$ et $Cu_{11}In_9$ sont bien établis. La phase η' la plus variante à basse température [28]. Dans certains systèmes élaborés sous forme de couches minces Cu-In, seule une partie des phases prévues par le diagramme d'équilibre se forme.

- **phase β Cu_4In.**

La frontière de cette phase a été déterminée par Weibke et al, dans la gamme d'existence de 18.22 à 23.74 % In, En employant l'analyse thermique entre 574C° et 715 C°. Par l'utilisation de l'épreuve métallographique a déterminé la composition de limitation de la phase β a 18.05 % In, à la température peritectic de 710 C et 24.5 % In [28], à la température eutectique de (676 C° La structure de phase β a été déterminé de type de cuivre (structure CC) pour 20.66 % In avec. Le paramètre de maille de 3.008A pour les alliages teints de 650C ° [26].le rapport électron-atome a été trouvé : e/a = 1.36...1.59 [29] .Cette phase est rarement apparaître dans les couche mince a cause de leur haute température de stabilité.

- **La phase $CU_{11}In_9$.**

La structure cristalline de $Cu_{11}In_9$ a été étudie en 1981 par RAJASEKHARAN comme la gamme d'existence est de 43.5-44.5 % d'Indium ce qui justifie le nom $Cu_{11}In_9$ [30]. $Cu_{11}In_9$ possède une structure monoclinique cubique face centré (Les paramètres de réseau sont montrés dans la table I.2) Cette structure du groupe spatial C2 / m est de homotype AlCu. $Cu_{11}In_9$ est stable jusqu'à une température de 307C°[26] . Dans les films minces elle était examinée qu'avec températures plus de 148C° formé avec la diffusion dominant d'indium par les joints des grains de cuivre [31-32]. L'éducation de formation des phases $Cu_{11}In_9$, $CuIn_2$ est déjà fait par Wolf et al [33] au moyen des mesures calorimétriques, ils ont trouvés une énergie d'activation E_a =2.2 eV.

Le même processus a examiné par Parretta et al [34], au moyen de mesures de résistance électriques cependant, est examiné une énergie d'activation de valeur Ea=1.9 eV. A cause de l'outdiffusion attribué par Indium. Cette conclusion semble discussionable. Il peut au contraire supposer que l'énergie l'activation ici a été causé également par des réactions de l'état solide [30] .Tandis que la diffusion d'Indium dans Cu à une énergie d'activation Ea= 1.9ev [30]. Les résultats d'autres auteurs suggèrent que la diffusion des phases intermétalliques de system Cu-In soit activée avec une énergie entre 0.3-0.5 eV [35]. Cette phase est souhaitable pour les couche mince photovoltaïque a cause de leur stabilité [36].

- **La phase Cu_7In_3**

Cu_7In_3 est la phase intermétallique la plus riche de Cuivre avec la température ambiante ce que n'appel la phase δ .Elle a une gamme d'existence de 28.9-30.7 % à la température ambiante, ce qui justifie la désignation Cu_7In_3 .Elle est stable jusqu'à une température de 630 C°.

D'apes KOSTER en1980 cette phase a une structure triclinique [30]. Son apparition est citée dans d'autres travaux [37-39].

- **La phase $Cu_{16}In_9$ et $Cu_{16}In_9'$**

Dans le diagramme de phase (fig. I.10.b.) elle existe dans un intervalle de 33.0 à 38.4 % d'indium. On appelle la phase η, ou η' à cause du domaine de son existence relativement large, les désignations de ces phases varient dans des différents travaux :de Cu_2In [30.,40,] à $Cu_{64}In_{36}$ [30] à $Cu_{16}In_9$ [41-42]. Les phases de cette composition a un rapport atome-électron e/a= 1.72, calculé par des formules chimiques.

Dans le diagramme de phase de Z.BAHARI [28], il est distingué entre 2 phases : la première Au-dessous d'une température de 389C°, se trouve la phase η avec une structure orthorhombique, la phase la plus haute températures est appelé η' qui est stable à partir d'une température de 389C° à une température de 667C°. La phase entre η et η' a été classifiée comme une phase de transition de 1e ordre a 389C° mesuré par la méthode de DSC (scanning différentielles calorimétrie) [25].

La structure cristallin de la phase η' est donnée en 1992 de CHE et al [30] en tant que primitivement hexagonal. Les structures des phases $Cu_{16}In_9$ sont encore de type NiAs-Ni2In .Le rapport a/e se croître avec l'augmentation du concentration d'indium. Au moyen de diffraction d'électron ELDING PONTÉN [40], a montré de son part qu'il y a une autre modification a haute température.

- **La phase $CuIn_2$.**

Cette phase a été mise en évidence pour la première fois en 1985 par Keppner et al [31], à l'aide de la méthode PAC (Perturbed γ-γ angular correlation). Elle est aussi appelée dans quelques publications la phase de Keppner. Cette phase n'apparaît pas dans les deux

diagrammes de phase du système Cu-In présentés précédemment, mais elle apparaît en couche mince selon plusieurs [41-43].

Une comparaison des données de la méthode de diffraction de rayons X (DRX) de la phase CuIn avec la phase $CuIn_2$ permet la conclusion qu'elle agit avec les même données [30] ce qui rend très ardue la distinction entre ces deux phases.

Au moyen des expériences (DRX) cette phase a une structure tetragonale de type $InMn_3$, l'éducation de formation de $CuIn_2$ par D. Wolf [33] a découvert que dans la diffusion séquentiellement construite les couches minces, les atomes de cuivre est diffusé en couche d'indium a une température supérieur de -33C°. Un facteur pré-exponentiel de la diffusion a été trouvé par W. Keppner en 1986 : $D_0 = 10.10^{-6}$ cm^2S^{-1} et une énergie d'activation : E_a=0.42 ev [30]. La stabilité du phase $CuIn_2$ est étudie par DZIONK et al [61] au moyen de la méthode (PAC).

De plus, il a été établi que la phase $CuIn_2$ est stable seulement jusqu'à une températures de 148 °C. Par conséquent, la température de vieillissement de $CuIn_2$ se trouve appropriée seulement au-dessous de la température de fusion de l'indium (156.6 °C)

phase	composition en In%	Espace groupe	Prototype	Paramètres de réseau
α (Cu)	0 à 10,9	$Fm\bar{3}m$	Cu	a =0,3614nm
β (Cu4In)	18.22 à 23.74	$Im\bar{3}m$	W	a =0.3008nm
$Cu_{11}In_9$	44	c_2/m	AlCu	a = 1,2814nm b = 0,4354nm c = 0,7353 nm β = 54,49 °
γ (Cu_2In)	27.7 à 31.3	$p\bar{4}3m$	InMn3	a = 0. 429nm c = 0.5232 nm
δ (Cu_7In_3)	29,05 à 30,6	$p\bar{1}$	Cu_7In_3	a = 1,007nm b = 0,9126nm c = 0,8284 nm α = 90,22° β = 82,84° γ = 106,81°
η ($Cu_{16}In_9$)	35,2 à 37,8	$p6_3/mmc$	InNi2	a = 3,4194nm b = 0,7395nm c = 0,5262 nm
η' ($Cu_{16}In_9'$)	32.92 à 37.8	$p6_3/mmc$	NiAs	a = 0,4280nm b = 0,5249nm
In		I4/mmm	In	a = 0,3251nm c = 0,4946 nm

Le tableau I.2. Présentation un résumé des symbole, les structures cristallines et les paramètres de réseau des phases intermétalliques dans l'alliage Cu-In [30]

I.3.4. L'enthalpie de formation du Phases intermétalliques de system Cu-In.

L'enthalpie de formation du phases β, γ, δ, et η dans les solutions solides ont été mesurées par des mesures calorimétriques. Dans notre travail nous pondrons l'enthalpie de formation δ et η mesurées par J,Hertz en 2001[29] . L'enthalpie de formation de la phase α (Cu) peut être considérée près de zéro et l'enthalpie de formation de la phase β est aussi faible (peut-être négatif). Le tableau.I.3. ci-dessous donne les enthalpies de formation des différentes phases donner par Jean Hertzet al en 2001[29].

Enthalpie de formation (J/mol)
ΔH_f [β,903k,x(In)=0.2086]=-48
ΔH_f [γ,941k,x(In)=0.3087]=4218
ΔH_f [δ,723k,x(In)=0.306]=8520
ΔH_f [δ,298k,x(In)=0.300]=-8520
ΔH_f [δ,723k,x(In)=0.300]=-8520
ΔH_f [η,903k,x(In) =0.343]=-5837
ΔH_f [η,903k,x(In)=0.348]=-5916
ΔH_f [η,773k,x(In)=0.352]=-7055
ΔH_f [η,298k,x(In)=0.360]=-7519
ΔH_f [η,723k,x(In)=0.390]=-6540
ΔH_f [η,723k,x(In)=0.390]=-6540

Tableau.I.3. l'enthalpie de formation des phases β, γ, η, donner par Jean Hertzet al en 2001[29].

I.3.5. Le model prédictive [44-46].

Durant l'interaction à l'état solide de films minces, la formation de phases à l'interface constitue un processus dynamique hors équilibre. L'interdiffusion des espèces précède la formation de phases, et la composition de la région d'interdiffusion n'est pas probablement la composition stoechiométrique de la phase formée. La chaleur libérée dépend de la concentration disponible de l'élément limiteur et de la concentration de l'élément limiteur dans le composé à former.

Dans les prévisions de séquence des films minces, on doit considérer la force thermodynamique agissante (chaleur de formation) et la cinétique de la réaction (la concentration efficace de la région intermixée).

Le modèle de l'enthalpie efficace de formation (EHF) essaie d'évaluer quantitativement ces deux phénomènes qui ont été utilisés avec succès pour prédire l'ordre de formation de phases dans beaucoup de systèmes de films minces binaires [44-45].

Dans les prévisions de séquence des films minces, on doit considérer la force thermodynamique agissante (chaleur de formation) et la cinétique de la réaction (la concentration efficace de la région intermixée).

Le modèle de l'enthalpie efficace de formation (EHF) essaie d'évaluer quantitativement ces deux phénomènes qui ont été utilisés avec succès pour prédire l'ordre de formation de phases dans beaucoup de systèmes de films minces binaires [44-45].

La chaleur efficace de formation ($\Delta H'$) est définie comme :

$$\Delta H' = \Delta H^0 \times \frac{\text{concentration effective de l'élément limiteur}}{\text{concentraction de l'élément limiteur dans le composé formé}} \qquad (I.10)$$

Où : ΔH^0 est l'enthalpie de formation .

l'enthalpie efficace de formation de n'importe quel composé peut être calculée comme une fonction de concentration de l'espèce de réaction. Ce calcul réalisé pour le système de Cu-In est montré graphiquement sur la figure I.10. Comme on peut le voir, il y a un rapport linéaire entre la chaleur efficace de formation (ou la chaleur libérée) et la concentration de l'élément limiteur.

Les diagrammes d'enthalpies efficaces de formation sont ainsi aisément construits en traçant les chaleurs de formation ΔH^0 (exprimé en kJ par mole atomique) de chaque composé dans le système binaire à sa concentration compositionnelle. On complète la triangulation en reliant ces points aux limites de l'axe de concentration. Pour prévoir la formation de phases, on doit connaître les concentrations des deux espèces de la réaction à la croissance de l'interface. Cette concentration efficace est indépendante de l'épaisseur relative des composants agissant l'un sur l'autre. Beaucoup de facteurs, tels que les impuretés, les barrières de diffusion atomiques. la mobilité, et la dispersion des espèces, peuvent probablement affecter les concentrations réelles. Cependant, pour une structure donnée, l'énergie d'activation pour la diffusion de solide est directement proportionnelle au point de fusion du solide [45].

En supposant que le facteur pré-exponentiel dans le coefficient de diffusion est approximativement le même, l'énergie d'activation détermine la mobilité. Par conséquent, on considère que la plus grande mobilité, des atomes et du mélange d'atomes, la plus efficace sur le chauffage est la composition du liquidus. Le premier composé qui se forme est la phase avec l'enthalpie efficace de formation négative et à la concentration du liquidus de la plus basse

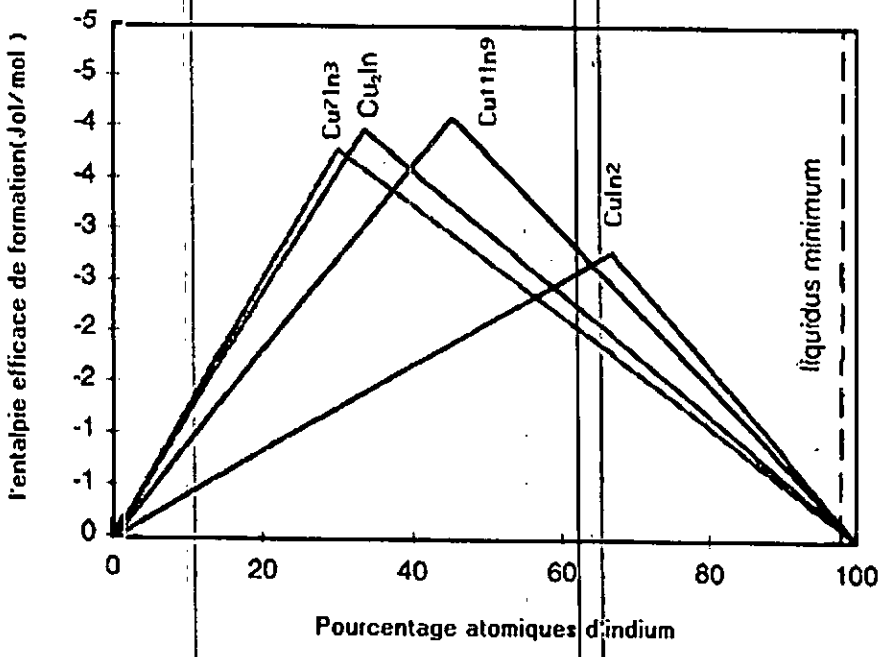


Fig.I.10. Diagramme de chaleur efficace de formation du système Cu-In. [44-45]

I.4. Méthodes d'élaboration de films mince Cu/In.

En générale en distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces[47] : le premier catégorie englobe les méthode qui se basent sur des réaction chimique ou' l'on trouve le dépôts chimique en phase vapeur (CVD) le second catégorie englobe les techniques de dépôts physiques (PVD) qui se basent soit sur un processus d'évaporation thermique(les atomes sont a enlevé de la source par les moyens thermiques), soit sur un processus d'éjection de matière par pulvérisation (les atomes sont détaché de surface de cible solide à travers impact d'ions gazeux.). Les méthodes physiques sont en général utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement (vitesse de dépôt plus grande) [48] Les inconvénients les plus importants qui limitent la diffusion des techniques CVD dans la recherche est la température élevée nécessaire pour la décomposition thermique des halogénures gazeux utilisés pour réaliser les dépôts. De plus, ces techniques comportent des processus complexes et mettent en présence des produits toxiques ou explosifs ; de plus la croissance des films se fait dans une atmosphère réactive qui peut attaquer le substrat ou l'équipement.

On rappelle que les composés Cu-In en films minces sont des matériaux prometteurs à cause de leur usage comme précurseurs utilisés dans la fabrication des cellules solaires CIS. Les couches minces polycristallines semiconductrices $CuInSe_2$ (CIS) et les composés analogues contenant du gallium (Ga) et/ou du soufre (S) s'avèrent être des matériaux importants dans le domaine voltaïque.

Plusieurs travaux ont été menés pour trouver les méthodes d'élaboration les plus efficaces pour réalisé des précurseurs Cu-In homogènes et stables avec une surface lisse. Ces films sont préparés principalement par les techniques de dépôt sous vide CVD et PVD, et par des dépôts électrolytiques et de réduction électronique. D'après la littérature, les techniques PVD sont les plus utilisées.

I.4.1. Pulvérisation cathodique (sputtering) [49].

Cette technique est basée sur l'ionisation d'un gaz (le plasma) sous faible pression: les ions formant ce gaz sont accélérés sous l'action d'un champ électrique et vont percuter une cible constituée du matériau que l'on souhaite déposer (Fig I11). Ces ions assez lourds et énergétiques arrachent des atomes à la cible qui vont alors se condenser sur un substrat. Le substrat utilisé peut présenter une maille cristallographique proche du composé à déposer afin de permettre un dépôt épitaxique. Le substrat est maintenu à une certaine température T qui détermine la vitesse de mobilité des atomes sur la surface et contrôle donc leur arrangement. Il est également important de noter que lorsque l'on souhaite réaliser des dépôts par pulvérisation cathodique il est nécessaire de bien définir la distance cible-substrat qui régit l'énergie des atomes qui se déposent.

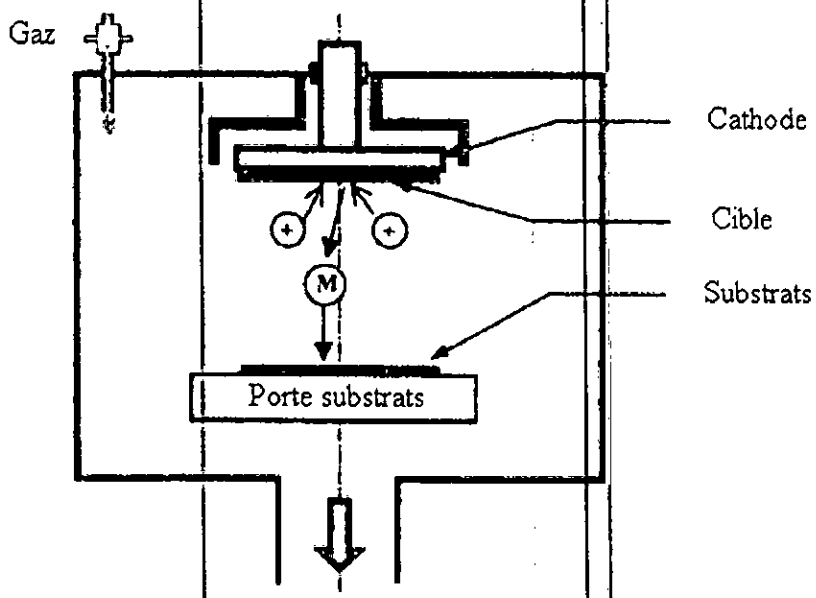


Fig .I.11. Schéma du principe de la pulvérisation

La pulvérisation a l'excédent de plusieurs avantages que l'autre dépôt [50] :

- la composition du matériel pulvérisé est identique que ce du substrat,
- les conditions de dépôt sont très écurie et facilement contrôlable par le courant de plasma,
- la perte de matériaux (matières) est minimale
- la charge thermique sur les parois de l'enceinte est très petite, réduisant de ce fait l'incorporation dégazage et suivante par les particules réactives.

Il y a deux types de pulvérisation cathodique [51]: la pulvérisation cathodique simple et la pulvérisation cathodique réactive. Dans le premier cas, le plasma est crée dans un gaz neutre (argon) et dans l'autre cas, dans un milieu réactif. La pulvérisation cathodique existe sous différents types : diode à courant continu (DC), Triode à courant continu ou haute fréquence (RF).

La co-pulvérisation, qui requiert un mécanisme très complexe de contrôle, permet l'obtention de films minces d'épaisseurs uniformes. Cette technique a été utilisée pour déposer des couches minces de l'alliages Cu-In [52].

Des bicouches Cu-In ont été élaborées par la technique de la pulvérisation radio fréquence [53-57]. L'avantage de cette méthode est la possibilité de contrôler la composition des films en faisant varier les pressions relatives des gaz inertes et réactifs.

I.4.2. Evaporation sous vide.

Cette technique consiste à chauffer sous vide le matériau que l'on veut déposer. Les atomes du matériau à évaporer reçoivent de l'énergie calorifique qui provoque leur évaporation fig.I.12:

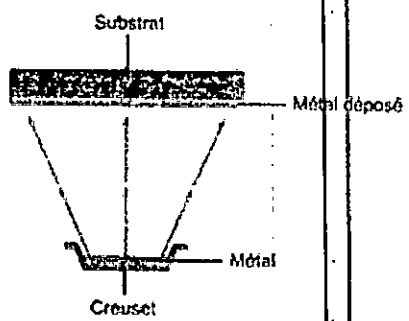


Fig1.12. Principe d'évaporation

L'évaporation thermique a été employé par plusieurs auteurs pour élaborer des films minces Cu-In , soit évaporation séquentielle de Cu et In [58-61], soit par co-évaporation [62-63].

I.4.3.Dépôt électrolytique.

Rappelons le principe général du dépôt électrolytique [64] L'échantillon sur lequel doit s'effectuer le dépôt constitue la cathode d'un montage électrolytique. Il baigne dans un électrolyte, solution chimique contenant des ions métalliques M^{n+} de charge positive (Fig I.13). La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire vers l'échantillon. L'ion métallique M^{n+} est neutralisé par les électrons e^- fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M, suivant la réaction :

$$M^{n+} + ne^- \rightarrow M \qquad (I.11)$$

Dans le cas des ions Cu et In , la réaction est la suivante :

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

$$In^{3+} + 3e^- \rightarrow In$$

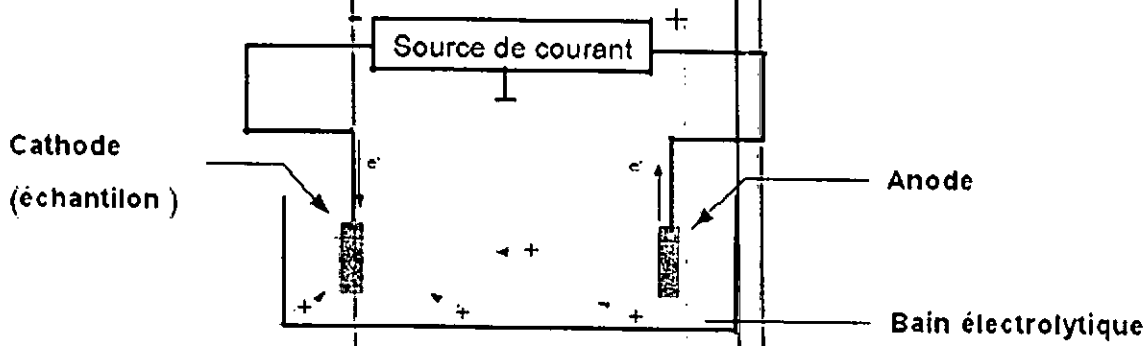


Fig I.13. Principe du dépôt électrolytique

Des couches minces CuIn ont été préparées par cette méthode [66-68]. La méthode électrolytique a l'avantage d'être simple, peu couteuse et opérant à basse température. Par contre, les dépôts ne sont pas reproductibles et les propriétés structurales et morphologiques des films obtenus par cette technique ne sont pas de bonne qualité. Le dépôt électrolytique direct du composé ternaire $CuInSe_2$ en est une bonne illustration [68].

I.4.4. Dépôt par réduction électronique.

Le procédé consiste à immerger un substrat, souvent un métal noble lié à un métal facilement oxydable, dans un bain de dépôt contenant les ions exigés. Il forme une cellule locale court-circuitée suivant la réaction de dissolution [68-69] :

$$Al \rightarrow Al^{+3} + 3e^{-} \quad ; E_0=-1,67V$$

Où E_o : est le potentiel standard mesuré en ce qui concerne l'électrode standard d'hydrogène

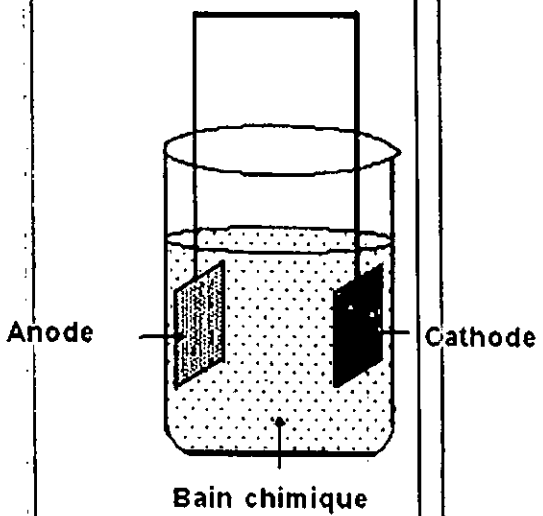


Fig1.14. Expérimental installation pour dépôt par réduction électronique *Cu- In*

L'idée derrière relier un métal noble à un métal facilement oxydable est de créer une différence de potentielle électrochimique entre les deux électrodes sans appliquer une tension externe (fig I.14).

Les solutions les plus utilisées pour le dépôt par réduction électronique et le dépôt électrolytique de Cu-In sont $InCl_3$ et $CuCl_2$ [67-69]. Les ions Cu et In de la solution sont réduits au métal noble suivant les réactions électrochimiques :

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu \quad ; E_0=0,337V$$

$$In^{3+} + 3e^{-} \rightarrow In \quad ; E_0=-0,342V$$

Les couches Cu-In déposées par la méthode de réduction électronique ont généralement une bonne adhésion aux substrats [69].

Les couches minces binaires Cu-In, faisant l'objet de ce travail de magister, sont préparées par évaporation thermique séquentielle sous vide. Les détails de la méthode d'élaboration suivie ainsi la description succincte des techniques de caractérisation employées constituent le prochain (deuxième) chapitre.

Chapitre II

Elaboration et techniques de caractérisation

II.I. Introduction.

Ce chapitre est réparti en deux parties. La première partie est destinée à présenter de façon succinte la technique d'élaboration des couches minces par évaporation thermique et la description de préparation de surface des substrats. La deuxième partie concerne les différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de cette étude, à savoir la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons x (DRX) et la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS).

II.2. Choix de la méthode d'évaporation thermique.

L'évaporation est une technique d'obtention des films sous vide qui consiste à évaporer ou sublimer un matériau. Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat. Parmi les inconvénients de cette méthode on peut citer, par exemple, la contamination potentielle par la nacelle elle-même, la faible adhésion des couches, la nécessité d'une densité de puissance assez importante pour produire la phase gazeuse des matériaux ayant un point de fusion très élevé, et la limite sur l'épaisseur de la couche déposée étant donné la faible quantité de métal pouvant être mise dans la nacelle. Le choix de l'évaporation par effet joule est justifié par sa simplicité et par sa disponibilité. Par rapport aux autres méthodes PVD, l'évaporation thermique ne nécessite pas l'injection de gaz pour créer un plasma et donne surtout une vitesse de dépôt élevée pour une faible température de substrat. L'évaporation est une méthode particulièrement appréciée car elle conduit à l'élaboration de matériaux très purs.

II.2.1. Principe d'évaporation thermique.

Le dépôt de couches minces par évaporation, découvert en 1857 par Faraday constitue avec la pulvérisation la famille des dépôts physiques en phase vapeur ("PVD") [70]. Le principe de l'évaporation est bien plus simple que celui de la pulvérisation. Il est basé sur l'équation de Clausius Clapeyron qui prédit l'équilibre thermodynamique entre la vapeur d'un matériau et son état solide ou liquide [71]:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta S} \qquad \text{(II.1)}$$

Avec : $\Delta S = S_A - S_B$,

$\Delta V = V_A - V_B$.

et $\Delta H=H_A-H_B$, la variation de l'enthalpie.

Dans le cas où B est la phase solide de A (A est la phase vapeur du même corps).

En d'autres termes, l'évaporation tire bénéfice de la forte augmentation de la pression de vapeur saturante d'une substance lorsque la température de cette dernière s'élève, propriété résumée par la loi d'Arrhenius suivante :

$$LogP = -\frac{\Delta H_e}{RT} + I \qquad \text{(II.2)}$$

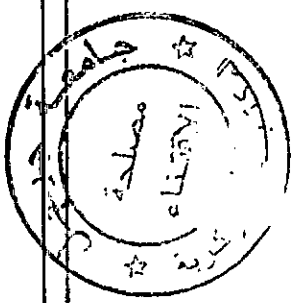
Avec :

p : Pression de vapeur saturante du matériau.

ΔHe : Enthalpie d'évaporation du matériau.

T : Température du matériau.

I : Constante d'intégration.



Ainsi, si une source est placée dans une chambre sous ultra-vide ($\leq 10^{-6}$ Torr), et si sa température est assez élevée, des atomes peuvent s'en échapper puis se déplacer dans le vide selon la théorie cinétique des gaz, pour finalement se déposer sur le substrat.

Il existe par ailleurs deux régimes distincts d'évaporation, qui dépendent de l'état physique de la source (solide ou liquide) lors du dépôt. Une règle approximative mais largement employée mentionne qu'une fusion de la source est requise si la matière considérée ne possède pas une pression de vapeur saturante supérieure à 10^{-3} Torr à sa température de fusion : c'est le cas de la majeure partie des métaux. Cependant, les éléments tels que le silicium, le fer ou le titane montrent des pressions bien suffisantes avant d'atteindre leur point de fusion : ils sont donc sublimés lors de l'évaporation.

II.2.2. Distribution dans l'espace des atomes évaporés [72].

En évaporation, une des grandeurs caractéristiques est la vitesse d'évaporation Ve. Elle donne la quantité de matière évaporée par unité de temps dans tout le demi-espace situé au-dessus de la source .généralement la valeur de Ve est obtenue par pesée du lingot avant et après le dépôt .Cependant, ainsi mesurée, Ve est un paramètre global qui ne tient pas copte de la géométrie de la source et de la distribution des particules éjectées.

Dans la pratique, les atomes évaporés ne sont pas répartis uniformément dans tous les demi-espaces situés au-dessus de la source d'évaporation. Pour caractériser cette répartition, nous allons déterminer le flux ϕ émis dans un angle solide élémentaire $d\Omega$ autour d'une direction faisant un angle θ avec la normale à la surface (figure II.1.)

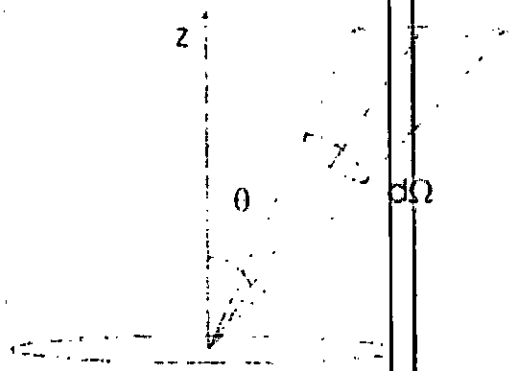


Fig II.1 : Angle solide contenant les particules évaporées dans la direction θ

O n peut distingue entre deux cas :

- ***Cas des faibles vitesses d'évaporation***

Le flux des atomes est donné par :

$$d\Phi = \frac{n\overline{V}}{4}\frac{\cos\theta}{\pi}d\Omega \qquad (II.3)$$

n est la densité de particules (exprimée en particules m^{-3})

$\overline{V}$ Vitesse thermique moyenne

Ou la fonction de répartition spatiale des particules sur le substrat supposé parallèle à la source d'évaporation est égale à :

$$g(\theta) = \frac{\cos\theta}{\pi} \qquad (II.4)$$

Il s'agit de la loi de Knudsen [72].

- ***Cas des fortes vitesses d'évaporation***

Lorsque la vitesse d'évaporation augmente, l'étude de la répartition en épaisseur des dépôts obtenus montre que tout se passe comme s'il y avait une pseudo –focalisation des atomes évaporés autour de la normale à la source d'évaporation. Autrement dit ,tout se passe comme si la loi d'émission n'était plus en $\cos\theta$ mais $(\cos\theta)^n$ avec $n \succ 1$.La fonction de distribution spatiale la plus couramment utilisée est alors a suivante :

$$g(\theta) = \frac{n+1}{2\pi}(\cos\theta)^n \qquad (II.5)$$

II.2. 3. Phénomène accompagnant la croissance d'un film [73].

On présente sur la figure les principaux mécanismes possibles accompagnant la croissance d'un film de façon générale à l'échelle microscopique. On considère les interactions entre les molécules de vapeur et la surface du cristal. Quand des atomes de la vapeur arrivent sur la surface, plusieurs phénomènes peuvent se produire : soit ils sont réfléchis élastiquement et repartent directement en phase vapeur, soit ils se collent sur la surface. Une fois collés, les atomes peuvent s'adsorber, diffuser sur la surface, désorber ou s'incorporer et devenir définitivement liés au cristal.

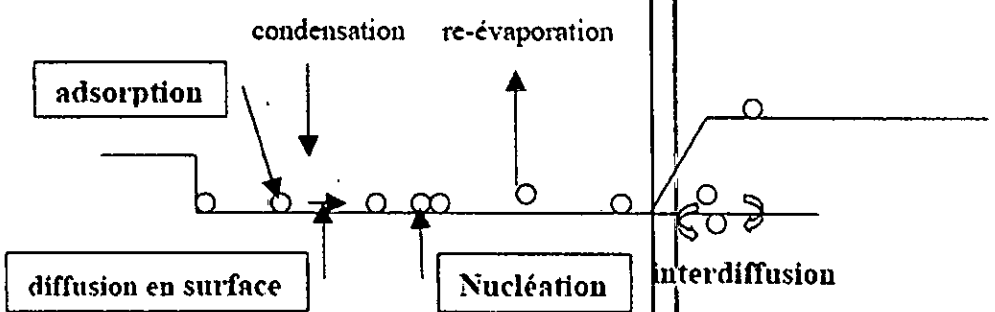


Fig. II.2: Phénomènes accompagnant la croissance d'un films mince

II.2.4. Formation d'une couche mince.

II.2.4.1. Nucléation et formation d'interface.

La condensation des atomes déposés forme des îlots de nucléation stables, sa densité dépend de l'interaction surface – atome.

Le type de zone interfaciale que l'on crée pendant un dépôt dépend des facteurs suivants :

- Morphologie de surface du substrat.
- Contamination de la surface du substrat.
- Interactions chimiques atomes/surface.
- Energie des atomes déposés.
- Comportement de la nucléation des atomes déposés.

La zone interfaciale peut être qualifié par divers types d'interface [74] :

- **Interface mécanique :** Elle est caractérisée par un accrochage mécanique du matériau de la couche sur une surface rugueuse. La résistance de cette interface dépend des propriétés mécaniques des matériaux.
- **Interface abrupte :** Cette interface (monocouche à monocouche) se caractérise par un passage abrupte du matériau de la couche au matériau du substrat en une distance qui est de l'ordre de la distance interatomique (2 à 5 Å). Ce type d'interface peut se former quand il n'y a pas de diffusion et de réactions chimiques faibles entre les atomes déposés et la surface du substrat. Dans ce type d'interface, les défauts et les contraintes seront confinés dans une zone planaire étroite.
- **Interface composée :** Elle est caractérisée par :
  - Une couche de composition constante.
  - Une épaisseur de plusieurs paramètres de maille.
  - Une couche créée par l'interaction chimique des matériaux de la couche et du substrat qui peut être un composé intermétallique, ou un composé tel qu'un oxyde, donc il y a souvent ségrégation des impuretés aux limites des phases. Egalement, des contraintes internes dues aux différences de mailles apparaissent.
- **Interface diffusée :** elle se caractérise par :

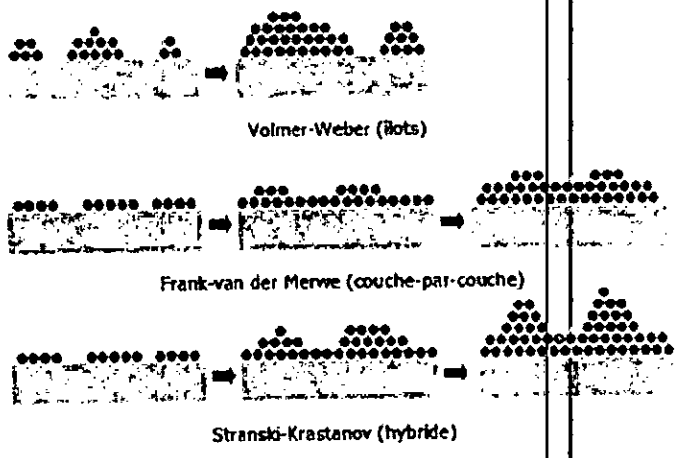
- Un changement graduel de composition.
- Un changement graduel de contraintes intrinsèques.
- Un changement graduel de paramètre de maille au travers de l'interface.

II.2.4.2. Croissance de la couche.

Lors de la croissance de couches minces, plusieurs processus, ou différents modes, peuvent intervenir,et vont fortement influer sur la morphologie et la microstructure des films. Il existe diverses approches pour décrire la croissance d'une couche mince, de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique.

Lorsque les germes deviennent assez larges, des forces de capillarité initient leur coalescence. Leur nombre diminue pour finalement former une couche complète qui recouvre l'ensemble de la surface du substrat. Bien que toutes les croissances de couches minces obéissent à ce schéma classique, on distingue trois différents modes de croissance illustrés par la Figure II.3[75] :

- Le mode Volmer-Weber, ou croissance par îlots, est observé lorsque les forces liant les adatomes entre eux sont plus fortes que celles liant ces derniers avec le substrat. L'évolution d'un germe autour d'un site de germination s'effectue donc en 3 dimensions. Les îlots ainsi formés peuvent faire plusieurs dizaines de couches atomiques d'épaisseur avant de coalescer.
- Le mode Frank-van der Merwe est observé lorsque les adatomes se lient facilement avec le substrat. L'évolution des germes s'effectue exclusivement en 2 dimensions et la coalescence consiste simplement en la formation de la première monocouche atomique. Une nouvelle couche ne sera entamée que lorsque la dernière en cours est achevée.
- Le mode Stranski-Krastanov est une combinaison des deux modes précédents. Le début de la croissance consiste en la formation de quelques monocouches parfaites, puis la formation d'îlots en 3 D intervient.



FigII.3 : Trois modes de croissance.

II.2. 5. Contraintes de croissance des films élaborés par évaporation thermique [75].

Les films minces développent le plus souvent des contraintes car toute modification des distances à l'échelle microscopique génère des contraintes puisque, les dimensions macroscopiques latérales du film sont limitées par celles du substrat. La contrainte est donc directement liée aux déformations imposées au film (par le substrat) et est alors biaxiale, car il est admis qu'elle est nulle dans la direction de croissance dans la mesure où le film peut adapter librement sa dimension dans cette direction. Différents types de contraintes existent. Elles peuvent être extrinsèques, l'exemple le plus fréquent étant les contraintes thermomécaniques, liées à la différence du coefficient de dilatation de la couche et du substrat, ou intrinsèques liées aux mécanismes de croissance des grains comme les contraintes de cohérence et de croissance.

II.3. Dispositif expérimental de dépôt et conditions de travail.

Nous allons décrire les différent éléments constituant le dispositif expérimental de dépôt que nous avons utilisé afin d'obtenir le système de bicouche Cu-In. Le système utilisé (représenté sur la Figure II.4) est un évaporateur de type MECA a l'université de Sétif.

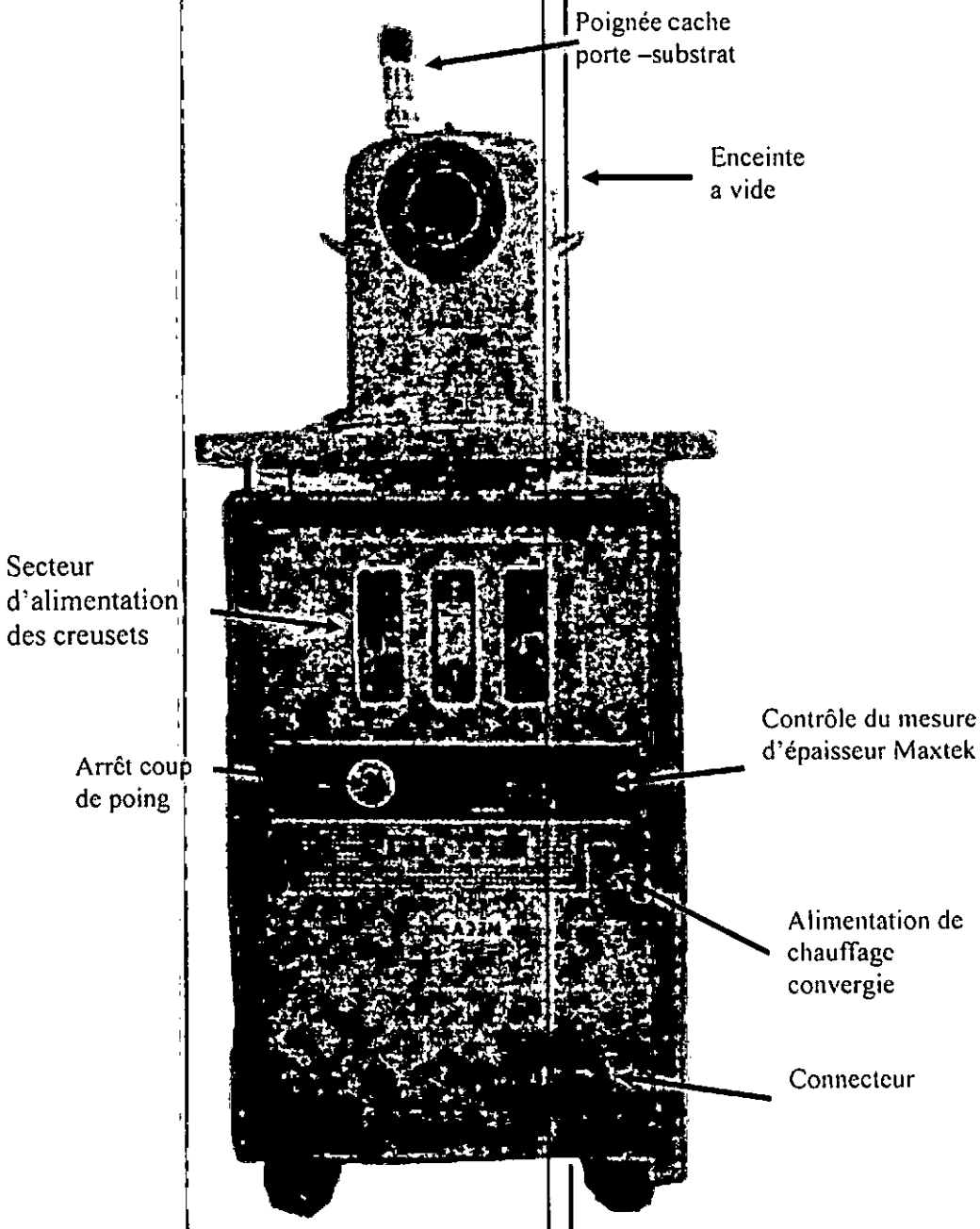


Fig. II. 4 : Dispositif expérimental de dépôt

II.3.1. Enceinte à vide

L'enceinte à vide est constituée d'un cylindre en acier inoxydable de 455 mm de diamètre intérieur et de 620 mm de hauteur avec les accès nécessaires au chargement du substrat et de l'évaporant .

II.3.2. Source d'évaporation.

L'évaporateur est équipé de trois creusets (fig. II.5). Seulement deux un creusets en tungstène pour le cuivre et en molybdène pour l'indium sont utilisés. Leurs dimensions et propriétés sont les suivantes :

Elément	Température de fusion	Point d'ébullition	Largeur	Longueur	Profondeur
Tungstène	3410 C°	5900 C°	12 mm	48 mm	4 mm
Molybdène	2610 °C	4825 °C	12 mm	48 mm	4 mm

Tableaux II.1 Propriétés des creusets utilisé

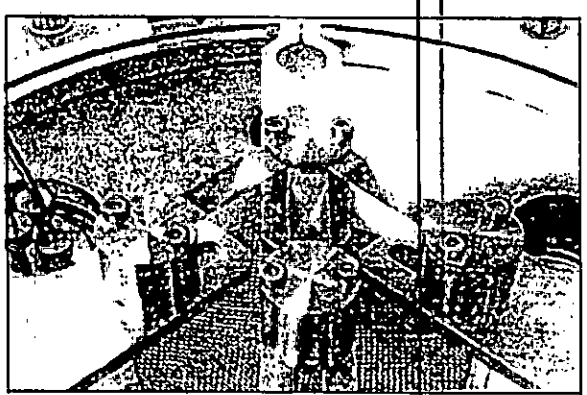


Fig. II.5 : Les creusets

II.3.3. Porte substrat

Le porte substrat est une plaque en acier inoxydable qui permet d'installer des substrats de dimensions diverses.

Il est facile de modifier sa hauteur ou sa position dans le plan parallèle aux creusets.

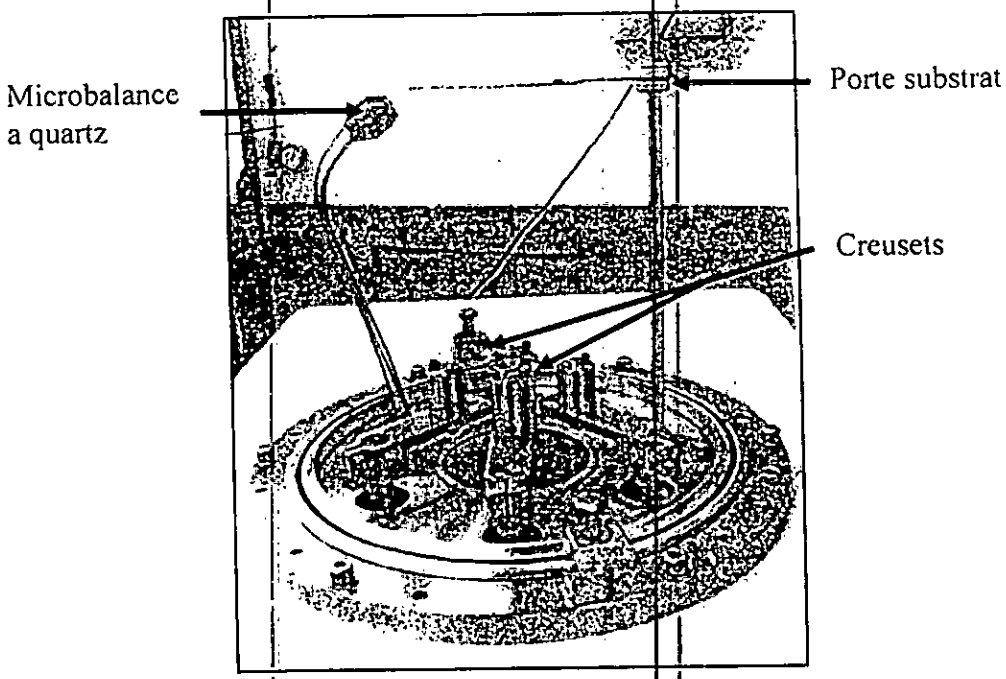


Fig.II.6. contenus de l'enceinte

II.3.4. Sélectionneur.

Le sélectionneur situé sur la face avant du bâtie, permet de choisir le creuset. Une cartouche Legrand permet de connecter le courant de l'alimentation. Aux deux creusets d'évaporation .Une poignée amovible permet de déplacer la cartouche Legrand de façon a sélectionner le bon creuset.

II.3.5. Groupe de pompages.

Le principal problème est le dégazage des parois de la chambre qui est accentué par la chaleur radiante des sources d'évaporation et du substrat. Les quantités de gaz à pomper étant relativement importantes, le groupe de pompage doit être puissant. Il est nécessaire que la pression finale atteinte lors de la phase de pompage soit faible pour que les conditions de dépôt soient optimales. Dans notre dispositif le groupe de pompage situé dans la partie inférieur d'évaporateur est constitué d'une pompe à palette et d'une pompe turbo moléculaire.

II.3.5.1. Pompe turbo moléculaire.

La pompe turbomoléculaire, de marque ALCATEL, modèle ATP 600 a les caractéristiques techniques suivantes :

Vitesse de rotation (tr/min)	27000
Vitesse réduite (tr/min)	A partir de 6000
Temps de démarrage (min) (0 à 27000)	2
Pression limite mesurée (mbar)	$5x10^{-10}$
Température ambiante maximale (C^o)	50
Température d'étuvage (C^o)	100
Poids (kg)	6.5
Pompe primaire recommandé	Pascal 2015 SD

Tableaux II.2 Caractéristiques techniques de la Pompe turbo moléculaire

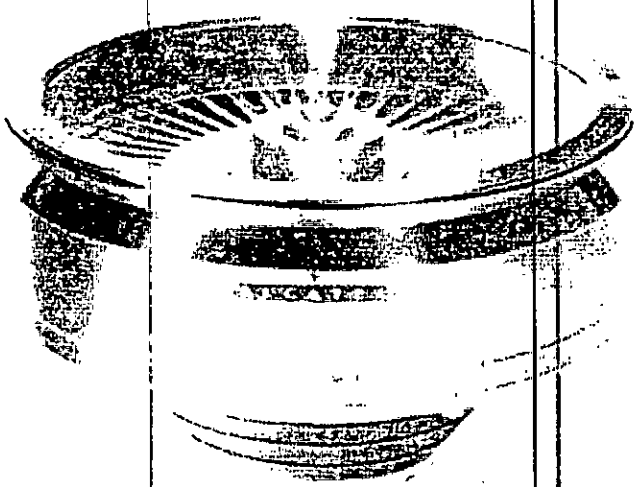


Fig.II.7 : Pompe turbo moléculaire ATP 600

II.3.5.2 Pompe à palette

La pompe à palette, de marque ALCATEL. modèle PASCAL 2015 SD, admet les caractéristiques techniques suivantes :

Fréquence (Hz)	50 à 60
Nombre d'étages	2
Vitesse de rotation (tr/min)	1500 à 1800
Pression limite totale (mbar)	$2x10^{-3}$
Charge d'huile (l)	0.950
Poids pompe avec moteur (Kg)	27

Tableaux II.3. Caractéristiques techniques de Pompe à palette

La commande de la pompe turbomoléculaire est commandée par un contrôleur de type ALCATEL model ACT600T.

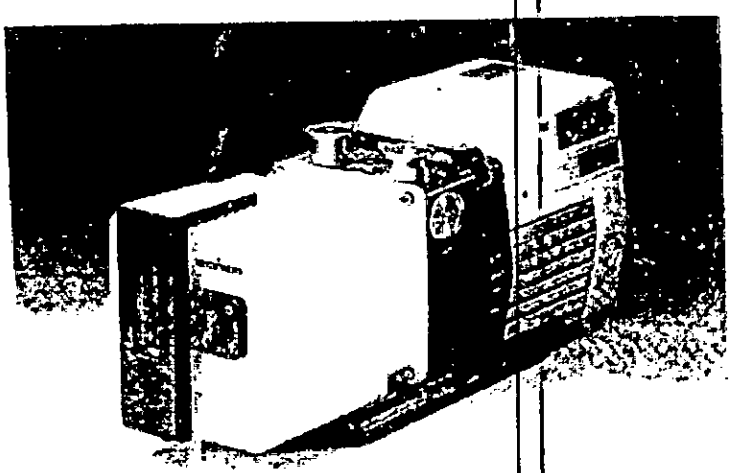


Fig.II.8 : pompe à palette pascal2015 SD

II.3.6. Dispositifs de mesures.

II.3.6.1. Mesure la pression.

La variation de la pression est mesurée par une jauge pirani est de marque ALCATEL , type ACC1009, fixée sur la pompe turbo moléculaire, relié avec un contrôleur de marque ALCATEL, ACS1000C. L'ensemble (jauge+contrôleur) mesure la pression totale de l'enceinte à vide.

II.3.6.2. Mesure de la vitesse de croissance et de l'épaisseur du dépôt

Afin de pouvoir contrôler le déroulement d'une séquence d'évaporation, on mesure en temps réel l'épaisseur et la vitesse de croissance du dépôt grâce à une microbalance à quartz : MAXTECH TM 350-ASF 140 .Le principe consiste à mesurer la dérive de la fréquence de résonance d'un cristal de quartz lorsque celui-ci est soumis à une surcharge de masse. La tête de mesure est constituée d'un disque de quartz d'environ 10 mm de diamètre et 0,3 mm , d'épaisseur ce qui correspond à une fréquence propre de résonance avoisinant 6 MHz. Ce disque est muni de contacts électriques métallisés et est relié à un oscillateur électronique placé à l'extérieur de la chambre d'évaporation. La tête de mesure est placée à l'intérieur de celle-ci au voisinage des substrats et orientée comme eux vers la source d'évaporation (Fig II.6).

Au cours du dépôt, la variation de masse que subit le quartz induit une variation de fréquence de l'oscillateur qui est mesurée par comparaison avec une fréquence de référence. Cette différence de fréquence est ensuite convertie en épaisseur par un calculateur en fonction des paramètres fournis par l'utilisateur. Ces paramètres sont en particulier la densité du matériau déposé et un coefficient correcteur dit « facteur de forme ». Ce facteur correspond au rapport entre l'épaisseur déposée sur les substrats et celle déposée sur le disque de quartz [76].

Nous pouvons alors déterminer à l'aide de la microbalance, l'épaisseur du dépôt

Connaissant la masse volumique de Cu (8920g/m^3) et In (7310g/m^3)

$$m = \rho . V = \rho . S.e \qquad (II.6)$$

où l'épaisseur e est :

$$e = \frac{m}{\rho . S} \qquad (II.7)$$

II.4. Procédé d'élaboration.

II.4.1. préparation de la surface des substrats.

La première étape avant toute croissance d'un film mince est la préparation de la surface du substrat .Elle vise entre autres, choses à éliminer tout contaminant, oxyde natif ou adsorbant présents en surface. En effet, ils peuvent être source de problèmes pendant et après la croissance de couches minces en modifiant la réactivité de la croissance, en réduisant l'adhésion des couches et en les contaminants par diffusion, provoquant ainsi une dégradation de leurs propriétés physico-chimiques [76]. La préparation peut avoir pour but également de contrôler la rugosité et/ou la reconstruction de surface du substrat.

La contamination se présente :

- Sous forme de particules pouvant provenir de l'air ambiant, de l'opérateur, lors du polissage ou du sciage, ou du matériel de manipulation des substrats.
- sous forme de couches minces, par exemple résine photosensible, dépôt de vapeur d'huile provenant des pompes, empreintes de l'opérateur, dépôt de produits de réaction lors d'une attaque chimique, etc.

La présence de contamination à la surface du substrat a pour effet :

- d'introduire des impuretés lors de la déposition des films et par suite dégrader les propriétés physiques de ces films ;
- d'empêcher une meilleure adhésion des films déposés ;
- de rendre difficile voir impossible l'élaboration d'une photolithographie précise à cause de la taille de la poussière qui peut être du même ordre de grandeur ou plus grande que celle du plus petit motif qu'on cherche à réaliser.

Dans cette étude on a utilisé comme substrat :

- ✓ Des plaquettes de silicium : silicium monocristallin d'orientation (111), silicium polycristallin.
- ✓ Des plaquettes de verre : verre type ' soda lime ' et verre ordinaire.

La propreté de la surface du substrat est une condition nécessaire préalable à toute étude de surface et d'interface. Dans notre cas, on procède au nettoyage des substrats selon le procédé montré sur le tableau suivant :

Substrat	**Acétone**	**l'eau distille**	**Méthanol**	**HF**
Si	3min	qlqs min	2min	30second
Verre	30min	qlqs min	2min	/

Tableau. II. 4. Procédé de nettoyage des substrats.

Donc, le nettoyage est réalisé dans un premier bain d'acétone pour éliminer les contaminants organiques, et ensuite dans un bain d'eau distillée, puis dans un bain de méthanol pour le dégraissage, enfin une désoxydation dans un bain d'acide fluorhydrique (H F). Les substrats sont ensuite positionné sur le porte-substrat avec une distance source-substrat= 220 mm.

Puis on place les matériaux Cu et In, de pureté 99.99 % dans les nacelles à l'interieur de la chambre à vide où la pression atteinte est 7.10^{-7} torr.

A l'aide du sélectionneur, on choisit d'abord le creuset pour l'évaporation de cuivre, ensuite le creuset qui sert à l'évaporation d'indium,et on dépose ainsi le système de bicouche Cu/In. On a donc préparé deux séries ; la première avec une épaisseur d'indium 2600 Å et de cuivre 1000 Å et la deuxième avec la même épaisseur de cuivre et 1500 Å d'indium. La vitesse moyenne de dépôt de chacun de deux éléments environ 1 Å /s.

Les valeurs de courant de chauffage durant le dépôt sont 90A pour Cu et 70A pour In. Durant l'évaporation la pression du vide est $\approx$ 2.10^{-6} torr.

II.4.2. Traitements thermiques.

La morphologie des couches déposées est directement reliée à la température de dépôt. Une loi d'échelle concernant tous les matériaux fait intervenir le rapport T_d / T_f où T_d est la température de dépôt et T_f la température de fusion. Si ce rapport est trop faible, la couche déposée sera totalement amorphe. En augmentant ce rapport, la couche deviendra cristalline et, parallèlement, la taille des grains augmentera [77]. Une autre méthode pour cristalliser les couches est de recuire après déposition.

nos échantillons ont été recuits dans un tube en verre vidée a la pression 6×10^{-6} torr à la température 120 C° pendant différents temps : 10min, 20min ,30min et 60min.

II .5. Techniques de caractérisation.

Dans cette deuxième partie de ce chapitre, nous allons faire un bref descriptif des différent outils de caractérisation utilisés au cours de cette étude .Cette partie n'a pas pour objectif de détailler les aspects théorique de chaque méthode, mais seulement d'en rappeler le principe, la mise en œuvre et les principaux renseignements que l'on peut obtenir .à savoir, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS).

II.5.1. la diffraction des rayons X (DRX).

Lors d'un traitement thermique d'un matériau, différentes réactions peuvent avoir lieu, par exemple : déshydratation, évaporation et liquefaction de certaines substances, transformation de phases cristallines, dissolution et cristallisation de nouvelles phases. La diffraction des rayons-X [9] permet de suivre l'évolution des phases cristallines lors d'un tel traitement. Cette méthode ne constitue pas une analyse chimique, car les phases amorphes ne peuvent pas être déterminées. Par contre elle permet d'établir les modifications cristallines (polymorphes) des phases présentes et de les quantifier. Cette information est utile, car la réactivité de différents polymorphes peut varier considérablement.

L'identification des phases cristallines par DRX est rendue possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement.

Cette distance entre les plans réticulaires est nommée distance réticulaire ou d_{hkl} . où les indices hkl désignent la direction considérée dans le cristal. Selon la loi de Bragg [79-80] :

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda \qquad (II.8)$$

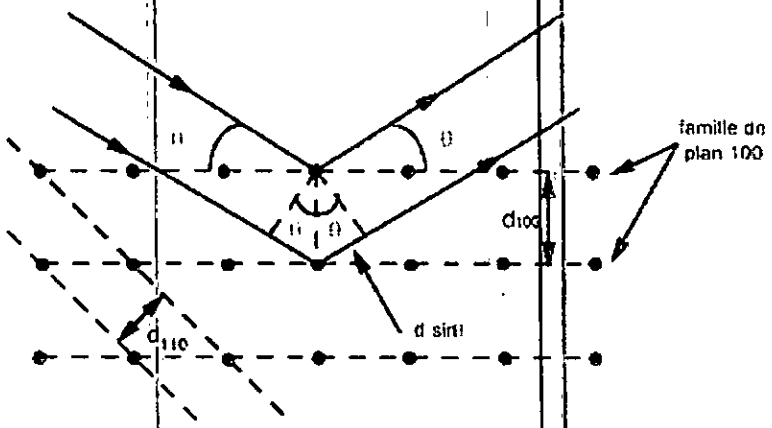


Fig. II.9 Illustration de la loi de Bragg. d(hkl) correspond à la distance entre deux plans consécutifs, θ étant l'angle de diffraction de Bragg.

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 que sous des angles 2θ bien définis qui représentent un cône de diffraction entre le rayon diffracté et le rayon incident.

Le diffractomètre utilisé est du type Bragg-Brentano (θ,2θ) (Fig II.10) [81]. C'est le montage le plus courant. L'échantillon se présente dans une coupelle remplie de poudre avec un niveau plan. Quand l'échantillon fait un angle θ par rapport au faisceau incident et qu'un de ces plans est parallèle à sa surface, il vérifie la loi de Bragg (II-11). La diffraction va s'opérer dans la direction 2θ.

Les matériaux élaborés sont placés dans un porte objet soumis à une rotation permettant de faire varier l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon. Les rayonnements diffractés sont receuillis par un détecteur (Fig II.10). Les données sont alors représentées sous la forme d'un diagramme où l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de la position angulaire est donnée.

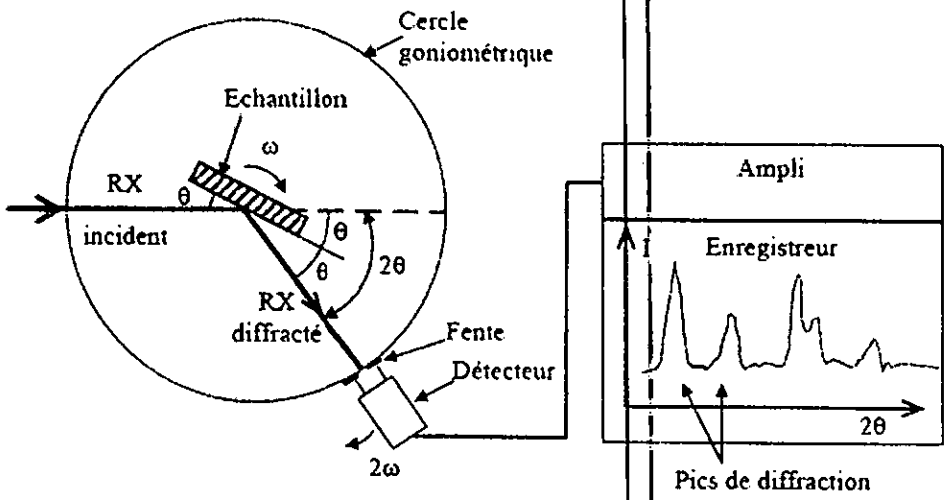


Fig. II.10 : Schéma de principe du montage de Bragg- Brentano (θ, 2θ).

En comparant le diagramme de diffraction obtenu aux fiches J.C.P.D.S. (Joint Committe on Powder Diffraction Standard) de référence, il est possible d'indexer chaque famille de plans.

L'appareil utilisé est la diffractomètres D8 Advance Bruker avec une géométrie Bragg-Brentano (θ - 2θ). L'appareil est équipé, pour la partie émission, d'un tube à anticathode de cuivre dont la longueur d'onde, Kα1, est de 1,54056 Å. Les conditions d'excitation sont les suivantes : U = 40 kV, I = 40 mA.

Cet appareil est piloté par un micro-ordinateur grâce au système d'acquisition de données diffraction. Un module spécifique permet le traitement des diagrammes. Le domaine angulaire (en 2θ) balayé est compris entre 20 et 80° avec un pas de comptage de 0,02° et un temps d'intégration de 2 s.

II .5.2. Microscope électronique à balayage (MEB).

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyse, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide [82].

Sa grande commodité d'utilisation, sa souplesse pour visualiser des champs d'extension très variables sur des échantillons massifs, l'étendue de sa profondeur de champ font de lui un outil indispensable dans l'exploration à l'échelle microscopique.

II.5.2.1. Principe de fonctionnement d'un MEB [83].

L'image MEB est une image reconstituée. Une sonde, le faisceau d'électrons. balaye la surface de l'échantillon, et un détecteur récupère de manière synchrone un signal induit par cette sonde pour en former une image, cartographie de l'intensité de ce signal.

Le MEB est constitué d'une source d'électrons qui sont focalisés sur un diaphragme. A l'aide de lentilles « condenseur » .Une deuxième lentille "objectif" refocalise ce faisceau sur l'échantillon en un spot très fin (<15 à 200 Å). Un jeu de bobines de déflexion permet de déplacer le faisceau et donc de balayer l'échantillon (Fig II.11). Ceci forme la sonde.

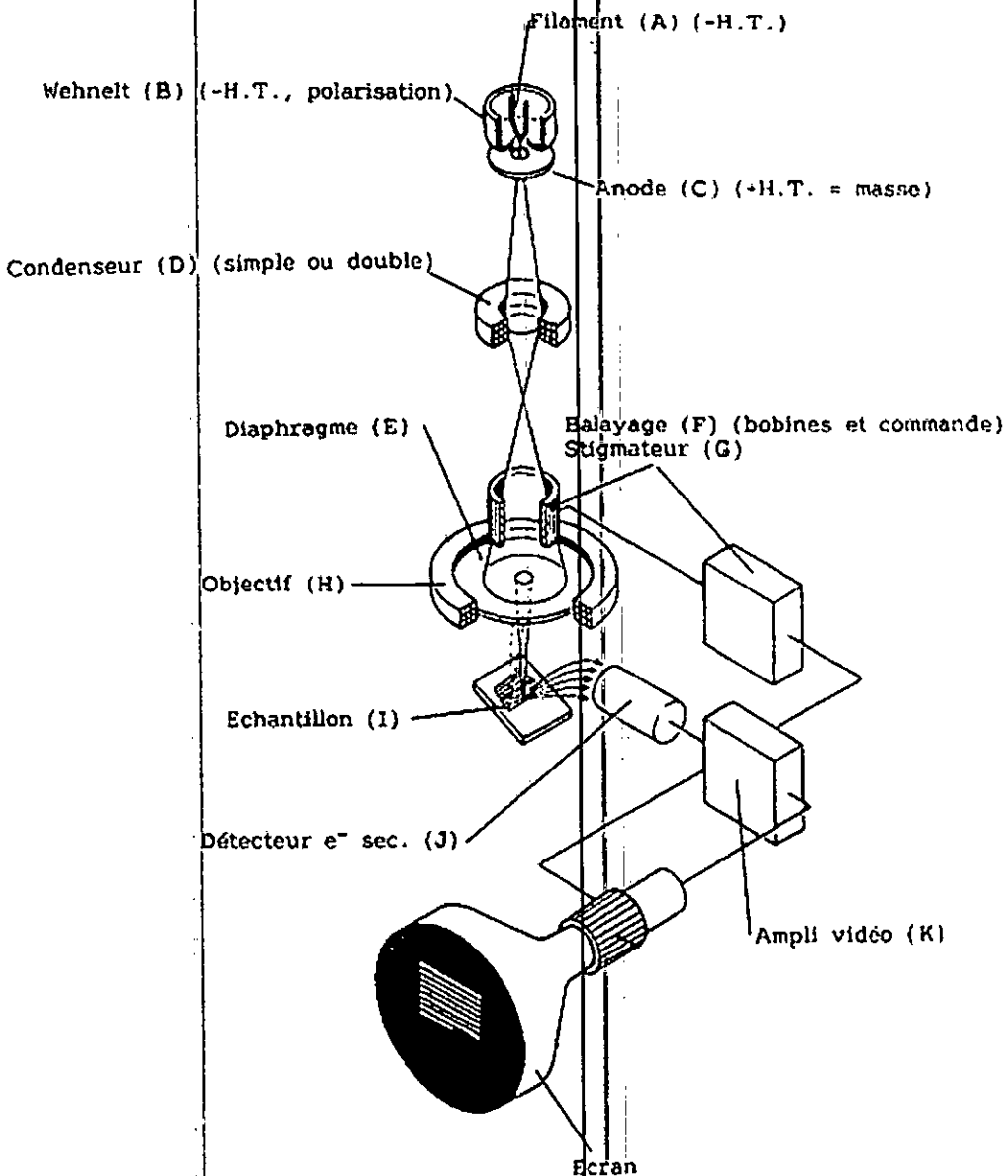


Fig.II.11. Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage

Le principe du microscope électronique résulte des interactions qui se produisent lorsqu'un faisceau d'électrons de haute énergie (dits primaires) frappe un atome da la cible. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". [84] Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : réémission d'électrons et de photons, absorption d'électrons,

courants induits, potentiels électriques, élévation de température locale, vibration du réseau.

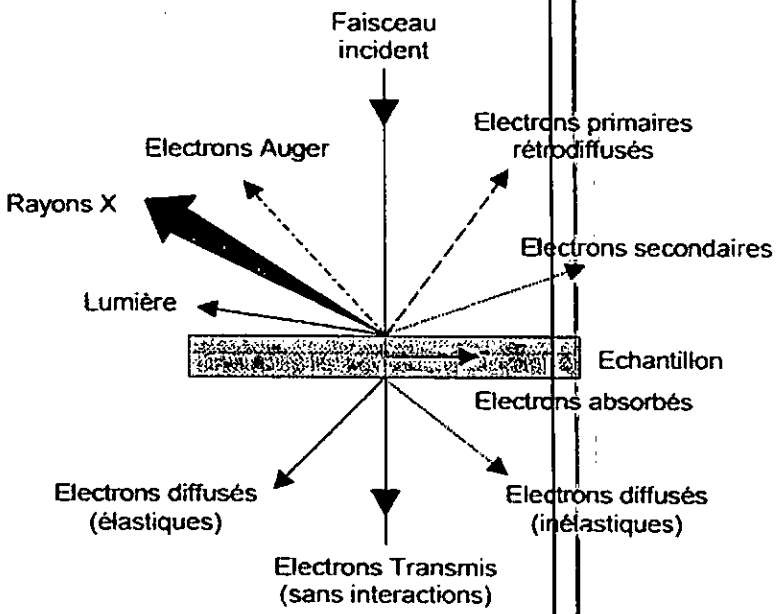


Fig. II.12 : Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon.

II.5.2.2. Détecteur d'un MÈB.

Tous ces signaux précédents peuvent servir à former une image. Le microscope électronique a balayage possède 3 détecteurs : d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et un de photons "X". Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon ou sont mises à la terre.

- ***Détecteur d' Everhart Thornley.***

Ce type de détecteur permet de collecter le signal des électrons secondaires seulement ou des électrons rétrodiffusés seulement. Pour sélectionner l'un ou l'autre type d'électrons, il suffit de changer le potentiel du détecteur et du collecteur afin de ne sélectionner que les électrons d'énergie proche de E (rétrodiffusés) ou au contraire d'énergie faible (secondaires). Ce détecteur utilise un Collecteur qui permet, par différence de potentiel, de collecter les électrons secondaires peu énergétiques. Le scintillateur permet de convertir les

électrons secondaires en photons qui sont ensuite multipliés dans le photomultiplicateur (PMT) avant d'être détectés (Fig II.13).

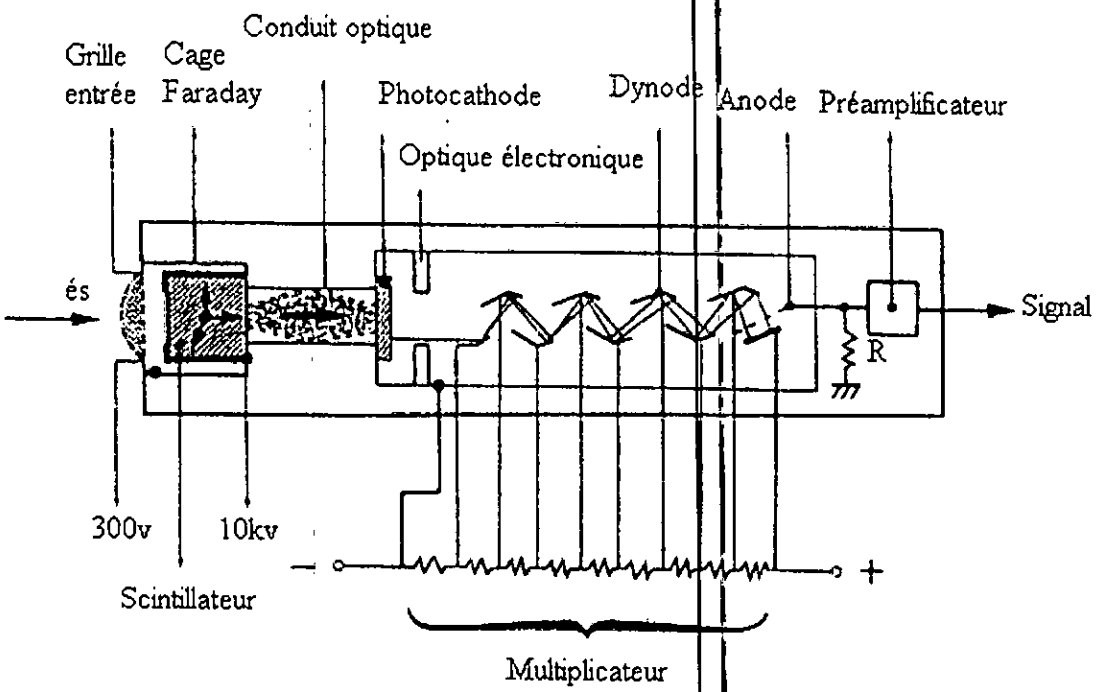


Fig.13. Détecteur des électrons secondaires à scintillation

- ***Détecteur d'électrons rétrodiffusés.***

Ce type de détecteur est basé sur la création d'un nombre connu de paires électron/trou par des électrons d'énergie E dans la zone déserte d'un semiconducteur. Pour fonctionner correctement, ce type de détecteur doit être refroidi à la température de l'azote liquide (77 K).

- ***Détecteur des Rayons X.***

Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction d'un volume de l'ordre du micron cube [85].

Pour l'étude de la morphologie des échantillons nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de type Philips XL-30 à l'université de Jijel équipé d'un spectromètre dispersif en énergie (EDS) sous une tension d'accélération de 20 kV .

Les images sont obtenues à l'aide des électrons secondaires qui permettent d'obtenir du contraste de topographie .

II.5.3. Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS).

Les premiers travaux relatifs à la technique RBS remontent à l'année 1913 [95], date à laquelle Geiger et Marsdon élaborèrent un montage simple visant à confirmer le nouveau modèle de l'atome proposé en 1911 par Lord Ernest Rutherford.

La première utilisation de cet effet physique pour l'analyse de matériaux apparaît dans la littérature en 1950 [71] avec les travaux de Rubin.

RBS est une méthode d'analyse par faisceau d'ions très utilisée en science des matériaux et particulièrement en couches minces. Elle constitue une technique d'analyse quantitative non destructive disponible [86]. La technique RBS consiste à analyser en énergie des particules rétrodiffusées suite à leur interaction élastique avec les atomes de l'échantillon. Dans cette technique, il faut tenir compte de quatre concepts physiques :

- Le modèle physique en est relativement simple : un ion accéléré (typiquement He^{2+}, appelé également particule α) entre en collision élastique avec un atome de la cible.
- le transfert d'énergie d'une particule incidente vers un noyau cible dans une collision élastique à deux corps qui nous amène au concept du facteur cinématique et à la capacité de différencier les masses cibles. Ce phénomène est la base de la technique RBS.
- la probabilité de rétrodiffusion. On va introduire le concept de la section efficace de diffusion, ce qui permet une analyse quantitative de la composition atomique.
- L'ion rétrodiffusé traverse alors une partie de l'échantillon afin d'en sortir.

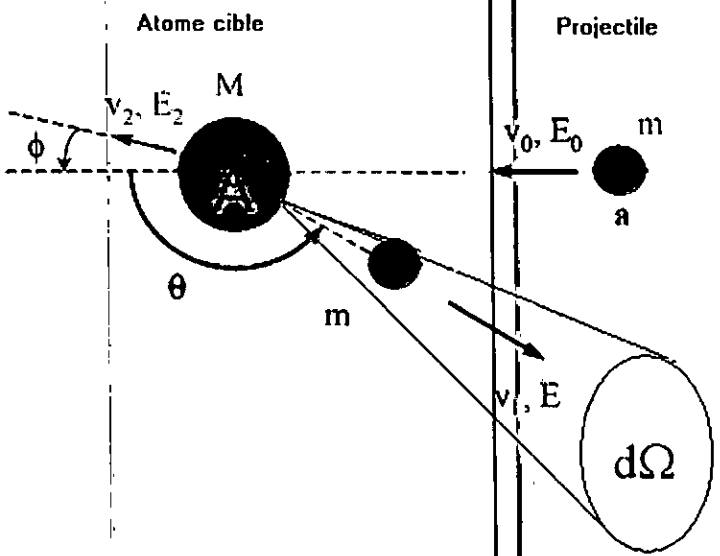
Lors de ce trajet, tout comme lors du trajet initial dans la cible avant la collision, l'ion perd de l'énergie par l'intermédiaire de collisions élastiques et inélastiques (pouvoir d'arrêt), phénomène statistique subissant une fluctuation qui réduit la résolution de la méthode (effet de dispersion).

La méthode d'analyse RBS recèle de nombreuses applications : elle permet notamment de déterminer les profils de concentrations d'éléments lourds dans des matrices

composées d'éléments légers, de caractériser les couches minces et les systèmes multicouches et de déterminer la stœchiométrie des matériaux [87-88].

II. 5.31. Facteur cinématique.

En RBS, les ions monocinétiques du faisceau incident frappent une cible et sont rétrodiffusées dans le détecteur, qui mesure leur énergie .La figureII.14 schématise le choc élastique d'une particule a de masse m, animée d'une vitesse v_0 et d'un atome cible de masse M au repos.



FigII.14 : Représentation schématique d'une collision élastique entre un projectile de masse m et une masse cible M au repos

Deux conditions sont nécessaires pour que l'interaction entre les deux atomes soit décrite par une collision élastique simple de deux particules isolées.

- L'énergie de la particule incidente doit être plus grande que l'énergie de liaison de la cible.
- Il faut s'assurer de l'absence de réactions nucléaires ainsi que des résonances qui fixent une limite supérieure à l'énergie des particules incidentes.

Comme il s'agit d'une collision élastique supposée non influencée par les forces extérieures il y a la conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement. Le facteur cinématique K est défini comme le rapport entre l'énergie E de la particule

incidente après la collision et son énergie initiale E. il est donné par la relation suivante [88-89] :

$$K = \frac{E}{E_0} = \left[\frac{\sqrt{M^2 - m^2 \sin^2\theta} + m\cos\theta}{M+m} \right]^2 \qquad \text{(II.9)}$$

Pour un faisceau de particules On constate que si $\theta = 180°$, les écarts en énergie des différents éléments sont les plus grands.

$$K(\theta = 180^\circ) = \left(\frac{M-m}{M+m} \right) \qquad \text{(II.10)}$$

Cela veut dire que la résolution de la méthode est la plus grande aux angles qui correspondent à la diffusion vers l'arrière.

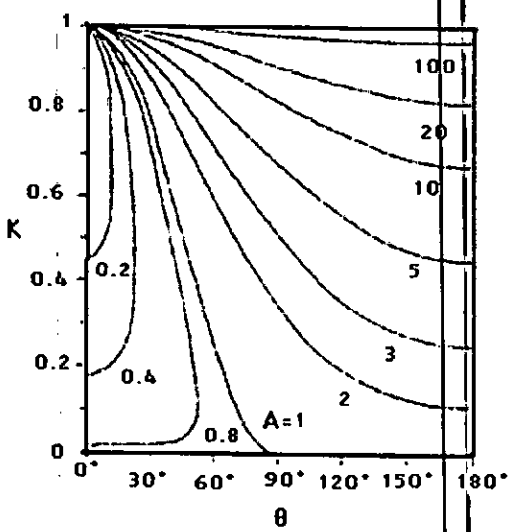


Fig II.15 : Variation du facteur cinématique K en fonction de θ et de $A=M_2/M_1$

La figure (II.15) illustre la variation de K en fonction de θ et du rapport $A = M_2/M_1$. Nous voyons que pour $A \leq 1$, l'ion incident ne peut être rétrodiffusé. Par ailleurs, on note que K augmente avec M_2 croissant et que la résolution en masse s'améliore lorsque θ est grand.

II.5.3.2. Section efficace de diffusion.

Si l'on admet, en premier approximation, que la force agissant lors de la collision est uniquement due à la répulsion coulombienne , et les conservations de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement sont considérés. Dans cette approximation, la particule incidente suit une trajectoire classique et le calcul de l'interaction entre un projectile de masse m et un noyau cible de masse M donne la formule de Rutherford pour la section efficace différentielle de diffusion [89-90]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_a Z_A e^2}{2E\sin^2\theta}\right) \frac{\left|\left(M^2 m^2 \sin^2\theta\right)^{1/2}\right|}{M\left(M^2 - m^2\sin^2\theta\right)^{1/2}} \qquad \text{(II.11)}$$

Avec :

Za : le numéro atomique de a.

ZA : le numéro atomique de A.

E : l'énergie de la particule incidente.

θ : l'angle de rétrodiffusion.

Cette formule montre que la section efficace différentielle donc la sensibilité de la méthode,est d'autant plus élevée que la charge Z_a du projectile incident est élevée , que son énergie E_a et sont angle d'observation θ sont petits et que le noyau cible est est plus lourd.

Cette technique est particulièrement bien adaptée à l'analyse d'une « fine » couche d'un élément lourd sur un substrat léger, aucune interférence n'existant dans ce cas entre les signaux RBS respectifs des deux éléments, du fait de leurs facteurs cinématiques très différents (Fig. II.16).

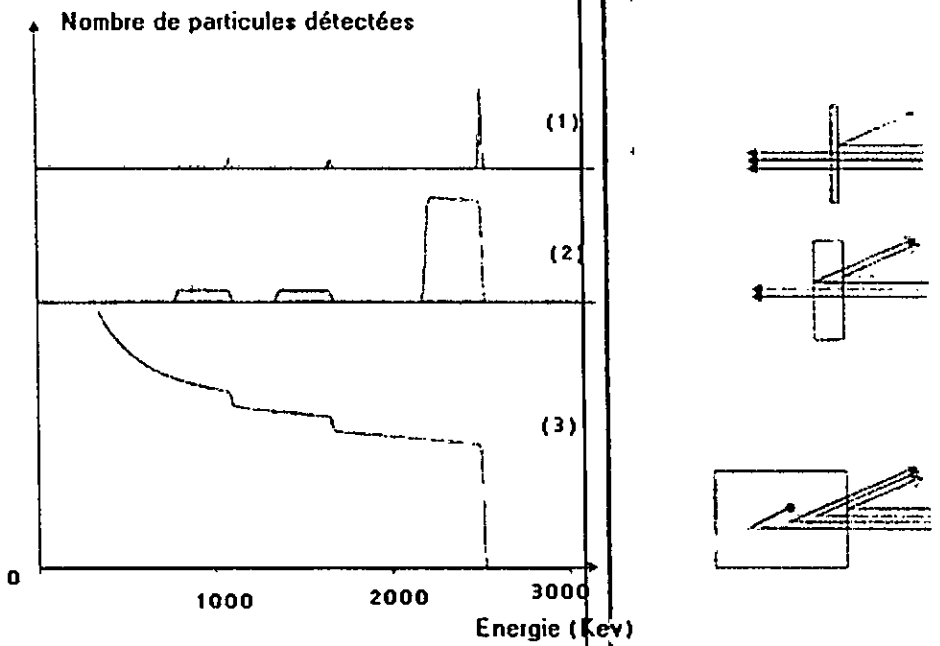


Figure II.16. Représentation schématique des spectres RBS obtenus pour des hélions de 3 MeV [90]

(1) film mince (quelques monocouches)

(2) film épais (quelques 100 nm)

(3) échantillon massif (> 1 µm).

II.5.3.3. Effet de perte et de dispersion d'énergie.

Si la collision élastique entre l'ion incident et le noyau de l'atome cible a lieu en profondeur, l'équation (II) devient [71] :

$$E = K E_0 - x \Delta E \qquad (II.12)$$

Où x est la distance par rapport à la surface où à lieu l'interaction et ΔE représente les pertes d'énergie dans la cible.

Le phénomène de perte d'énergie dans le régime électronique consiste, en une suite de collisions au cours desquelles le transfert d'énergie est variable. Ce phénomène est donc statistique, ce qui explique qu'un faisceau monoénergétique traversant une épaisseur de

cible connaîtra à la sortie de cette dernière, non seulement une perte d'énergie ΔE, mais aussi une dispersion $\delta\Delta E$ d'énergie incidente.

En d'autres termes, comme l'illustre la Figure II.4., un pic étroit se transforme en une gaussienne. Un calcul effectué par Bohr montre que la largeur à mi hauteur de la distribution d'énergie d'un faisceau initialement monoénergétique ayant traversé une épaisseur Δx est donnée par :

$$\delta\Delta E \approx [N. Z_a^2. Z_A. \Delta x]^{1/2} \qquad (II.13)$$

N : Nombre d'atomes par cm^3 dans la cible.

Cet effet tend donc à diminuer la résolution en profondeur de la RBS, et ceci d'autant plus que l'ion utilisé est lourd.

Citons en exemple qu'un faisceau de He^{2+} de 2 MeV qui traverse 500 nm de carbone subit une perte en énergie ΔE d'environ 123 keV et une dispersion $\delta\Delta E$ de 7 keV.

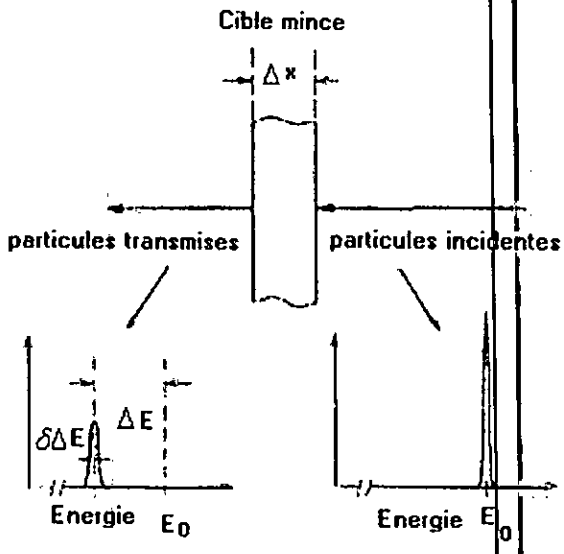


Figure II.17 : Illustration de l'effet du freinage électronique pendant la traversée d'une cible (ΔE), et de l'effet du caractère statistique de ce freinage ($\delta\Delta E$) [71].

II.5.3.4. Simulation RUMP.

Le logiciel RUMP (Rutherford Universal Manipulation Program), quant à lui, est une série de routines FORTRAN destinés à l'analyse et à la simulation de données RBS. Il a été initialement développé à l'université Cornell dans le groupe du Professeur J. W. Mayer, co-auteur des principaux ouvrages de référence sur la technique RBS. Ses principaux créateurs sont M. O. Thompson et L. R. Doolittle, qui est à l'origine des algorithmes de calculs RUMP. Cet algorithme se base sur les critères suivants :

- On suppose que l'échantillon est constitue de plusieurs couches,et chaque couche se subdivise en un nombre appréciable de sous –couche de composition constante ,qui présentent une fonction de perte d'énergie bien définie .
- Le facteur cinématique (K) et le facteur de perte d'énergie permettent de connaître l'intervalle énergétique dans lequel se trouve la crêt de l'élément.

Le spectre simulé s'obtient par superposition des contributions de chaque élément dans chaque sous –couche .la qualité de la simulation dépend principalement de l'évaluation de perte d'énergie dans une sous couche et de l'interpolation finale du spectre.

Ce programme prend en compte l'ensemble des données expérimentales fournies par l'utilisateur afin de recréer au mieux des spectres expérimentaux, à savoir la géométrie du montage, le type et l'énergie des ions incidents, mais aussi le courant du faisceau incident. la charge totale déposée dans la cible et les caractéristiques du détecteur.

II.5.3.5. Dispositif expérimental.

Le montage général d'un banc de mesure RBS est représenté sur la figure II.18 [89]. Les ions énergétiques sortent de l'accélérateur, puis sont dirigés grâce à un déflecteur magnétique dans une ligne en aval. Cette dernière, munie de collimateurs. permet de choisir une taille de faisceau, classiquement de l'ordre du millimètre, et de conduire les ions dans la chambre RBS. Celle-ci contient la cible, montée sur un goniomètre 3D servant à contrôler son orientation, sur laquelle les ions vont venir frapper. Un détecteur permet de collecter les ions rétrodiffusés, et de compter ces derniers en fonction de leur énergie.

Ce signal sera alors amplifié puis envoyé vers un ordinateur d'acquisition de données.

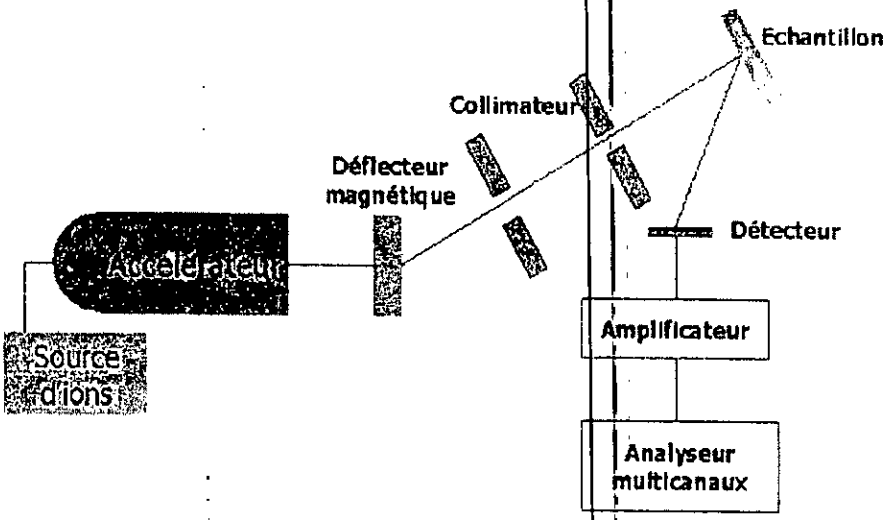


Fig II.18 : Schéma d'un montage général de RBS [89].

Les analyses par RBS ont été effectuées à l'aide de la microsonde nucléaire du Centre de recherche nucléaire Alger.

Le montage RBS est constitue d'un accélérateur de particule chargée de type Van de Graaff avec une sortie unique. Nous avons utilisé un faisceau de particules d'hélium α (He^{++}) avec énergie incidente 2 Mev .les particules rétrodiffusées sont enregistrées à l'aide un détecteur de silicium a barrière de surface avec une résolution énergétique de 40 KeV. Sous un angle de détection 160°.

Les spectres RBS expérimentales sont enregistrés en mode aléatoire et simulée à l'aide du programme universel RUMP (Rutherford Universal Manipulation Program).

Les principaux résultats expérimentaux obtenus sont regroupés dans le chapitre suivant (chapitre III).

Chapitre III

Résultats expérimentaux et discussions

II.1. Introduction.

Ce chapitre est relatif à la présentation des principaux résultats expérimentaux obtenus sur l'étude structurale et microstructurale des bicouches métalliques Cu-In évaporés thermiquement sur différents substrats, ainsi que sur la cinétique de réactions interfaciales conduisant à la formation de composés binaires Cu_xIn_y. On rappelle que ces derniers sont fréquemment utilisés comme précurseurs dans les dispositifs photovoltaïques sur les absorbeurs de lumière $CuInSe_2$ et $CuInS_2$.

Les épaisseurs nominales des films d'indium et de cuivre ont été choisies égales respectivement à 2600 Å et 1000 Å pour la première série d'échantillons (I), 1500 Å et 1000 Å pour la deuxième série (II). Les pourcentages atomiques associés calculés sont égaux respectivement à 66.7%In et 33.3%Cu, 50%In et 50%Cu. Les échantillons ainsi préparés ont été recuits thermiquement sous vide ($6x10^{-6}$ Torr) à 120 °C pendant différents temps de maintien (10 – 60 min).

La diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) et la microscopie électronique à balayage (MEB) sont les principales techniques de caractérisation mises en œuvre dans ce travail.

III.2. Résultats d'analyse de la série I.

III.2.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique fondamentale pour l'étude des matériaux cristallisés. Elle permet de déterminer la nature du corps étudié et sa structure. Généralement, l'identification des phase présentes dans des échantillons sous forme de couches minces peut être compliquée en raison de possibles décalages de pics ,de variation des hauteurs relatives, de la faible quantité de certaines phases, de possibles superpositions de pics (isotypes)

La comparaison des diagrammes expérimentaux de DRX avec ceux de références répertoriés dans les bases de données (dans ce mémoire on a utilisé JCPDS/1997) ou dans la littérature permet de confirmer ou d'infirmer la formation de telle ou telle phase.

La figure III.1 représente le spectre de diffraction de rayons X d'un échantillon Cu-In non recuit préparé sur un substrat de verre ordinaire (non chauffé). Le dépouillement du spectre permet d'identifier les phases majeures détectées. Les pics enregistrés sont donc

caractéristiques des phases polycristallines CuIn et $CuIn_2$, Cu, In, et CuO. Le pic le plus intense apparaît pour l'angle de diffraction 2θ=43.3°, et il est assigné aux composés intermétalliques $CuIn_2$/CuIn($\bar{1}$34) et à la couche de cuivre Cu(111). Deux autres raies intenses $CuIn_2$/CuIn(200) et $CuIn_2$/CuIn($\bar{3}$65) apparaissent pour 2θ=34.8 et 60.0° respectivement. Les pics attribués à la couche d'indium et à l'oxyde CuO ont des intensités relativement faibles.

Il est intéressant de souligner ici que les fiches ASTM relatives aux deux phases CuIn et $CuIn_2$ donnent des lignes de diffraction très semblables et, par conséquent, il est difficile de distinguer entre ces deux composés par la diffraction des rayons x.

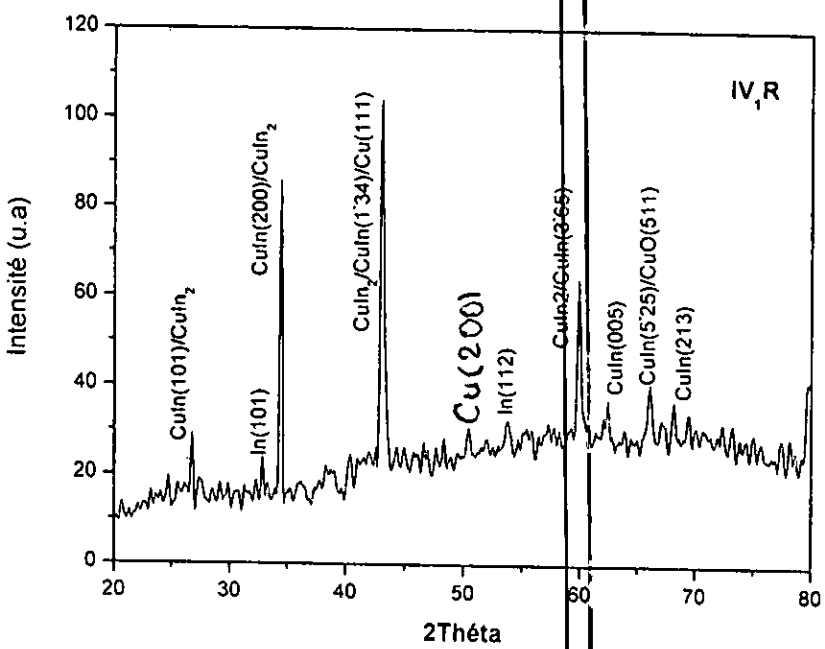


Figure III.1. Spectre de diffraction des rayons X d'échantillons Cu-In non recuits déposés sur un substrat de verre ordinaire.

Le spectre de DRX des échantillons Cu-In évaporés sur du verre de type "soda lime" est identique au spectre précédent et est donné par la figure III.2. Il n'y a donc aucune influence de la nature du verre utilisé comme substrat sur la formation de composés dans les bicouches Cu-In non traitées.

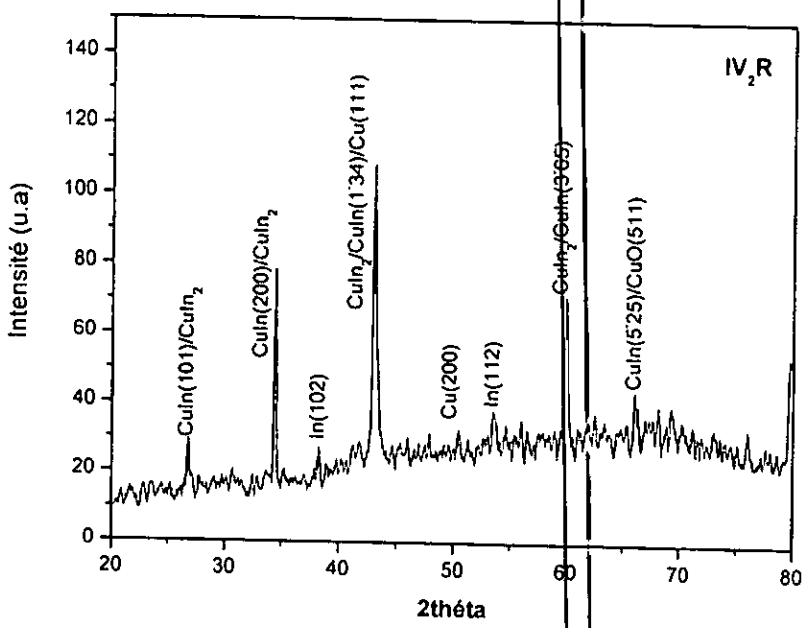


Figure III.2. Spectre de diffraction des rayons X d'échantillons Cu-In non recuits déposés sur un substrat de verre de type "soda lime".

La figure III.3 représente le spectre de DRX de la bicouche Cu-In obtenue sur un substrat de silicium ploycristallin. En plus des pics de diffraction relatifs aux phases intermétalliques $CuIn_2$ et CuIn formées, aux composés élémentaires Cu et In, et à l'oxyde de cuivre CuO, le spectre met en évidence l'existence des pics caractéristiques du substrat de silicium polycristallin. Aussi, on constate que dans ce cas le pic de diffraction le plus intense est enregistré pour l'angle 2θ=34.5°. Ce pic correspond à la superposition des deux raies principales $CuIn_2$/CuIn(200) (voir Fig. III.1-2). Ceci exclut l'idée d'une possible orientation préférentielle et laisse supposer que, par rapport aux échantillons Cu-In/verre où le pic ayant une hauteur maximum est assigné à la superposition des intensités $CuIn_2$/CuIn($\bar{1}$34) et Cu(111) à 2θ=43.3°, l'intensité de la raie (111) du composé élémentaire polycristallin Cu a diminué.

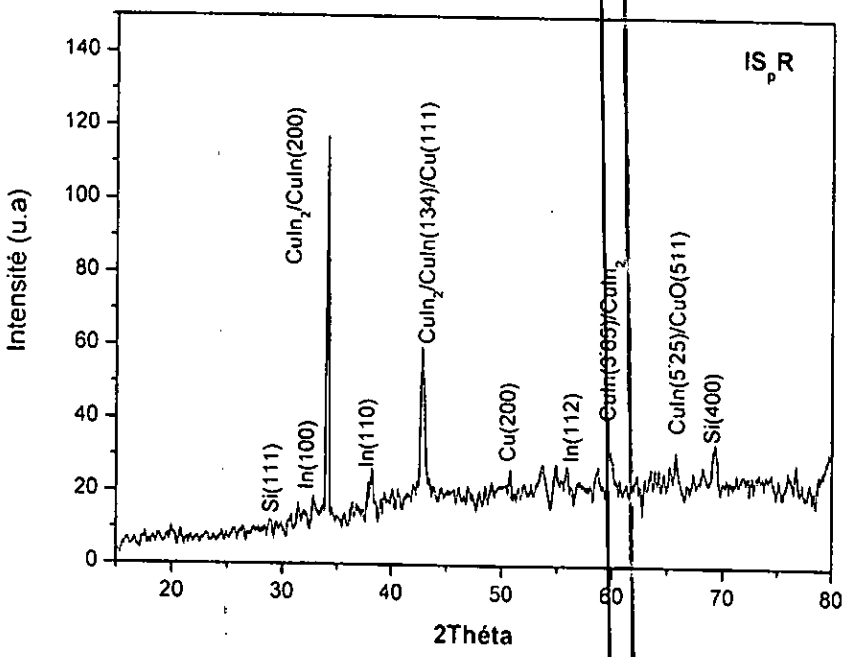


Figure III.3. Spectre de diffraction des rayons X d'échantillons Cu-In non recuits déposés sur un substrat de silicium polycristallin.

L'autre échantillon de référence de la même série de la bicouche Cu-In préparée sur un substrat de silicium monocristallin Si(111) admet le spectre de DRX représenté sur la figure III.4. Le diffractogramme met en évidence la formation des mêmes composés intermétalliques $CuIn_2$ et CuIn de structure polycristalline et du monoxyde de cuivre. En plus de l'apparition de raies relatives aux composés élémentaires Cu et In, on remarque l'existence du fort pic de diffraction caractéristique des plans Si(111) du substrat monocristallin pour $2\theta=28.4°$. Quant aux intensités relatives des trois principales raies des phases $CuIn_2$ et CuIn, sachant que celle apparaissant pour l'angle de diffraction $2\theta=43.3°$ coïncide avec la raie (111) du cuivre, elles sont semblables à celles enregistrées dans le cas du substrat de verre.

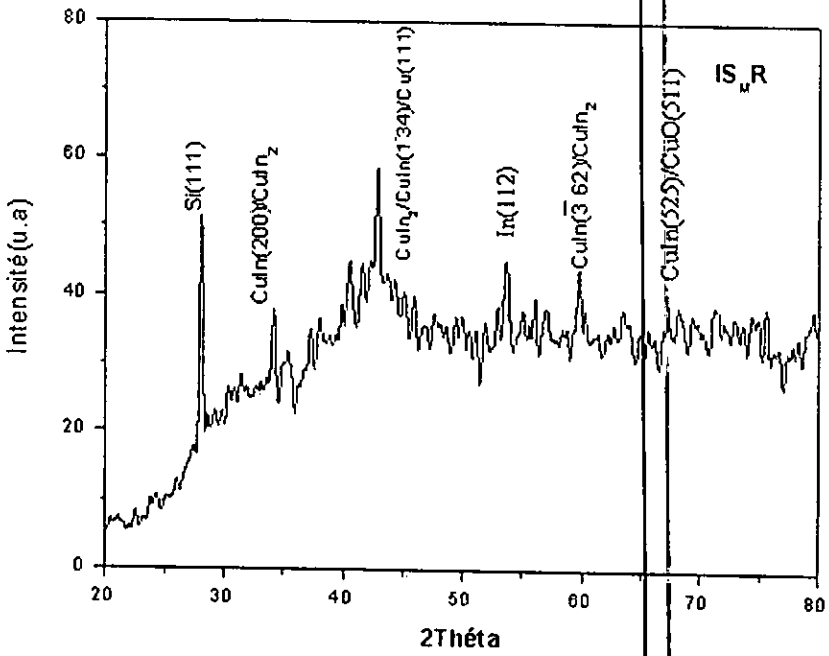


Figure III.4. Spectre de diffraction des rayons X d'échantillons Cu-In non recuits déposés sur un substrat de silicium monocristallin (111).

L'analyse des résultats expérimentaux obtenus relatifs à l'étude structurale des échantillons de référence Cu-In déposés sur différents substrats montre essentiellement que les films minces Cu et In interagissent pendant leur dépôt à la température ambiante, et ce indépendamment de la nature du substrat sur lequel ils sont évaporés. Cette interaction conduit à la formation et croissance des composés intermétalliques $CuIn_2$ et CuIn et du monoxyde de cuivre CuO de structure polycristalline. Cependant, la réaction à l'état solide entre Cu et In n'est pas totale puisque les composés élémentaires de départ Cu et In, de structure polycristalline, subsistent encore. Les deux composés intermétalliques dont les pics de diffraction sont les plus intenses représentent les phases majoritaires. Il faut noter aussi que l'intensité relativement élevée de la raie Cu(111) est liée à une quantité importante de cuivre qui n'a pas réagi.

Ces observations sont en bon accord avec celles rapportées ultérieurement par différents auteurs sur les réactions interfaciales Cu/In à la température ambiante [56, 41,90-100].

III.2.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).

Les micrographies MEB sont obtenues à l'aide des électrons secondaires qui permettent d'obtenir un contraste de topographie lié au relief de la surface de l'échantillon. Ceci donne naissance à des zones lumineuses, alors que les creux apparaissent plus sombres.

La figure III.5 montre des micrographies MEB représentatives de la surface des échantillons non traités Cu-In déposés sur des substrats de verre (A) et de silicium monocristallin Si(111) (B). Il est visuellement apparent que les microstructures A et B sont très semblables et que l'évaporation des films Cu et In sur du verre ou sur du silicium monocristallin n'affecte pas la morphologie globale de la surface. Les observations MEB de ces deux échantillons sont caractéristiques d'une microstructure polycristalline.

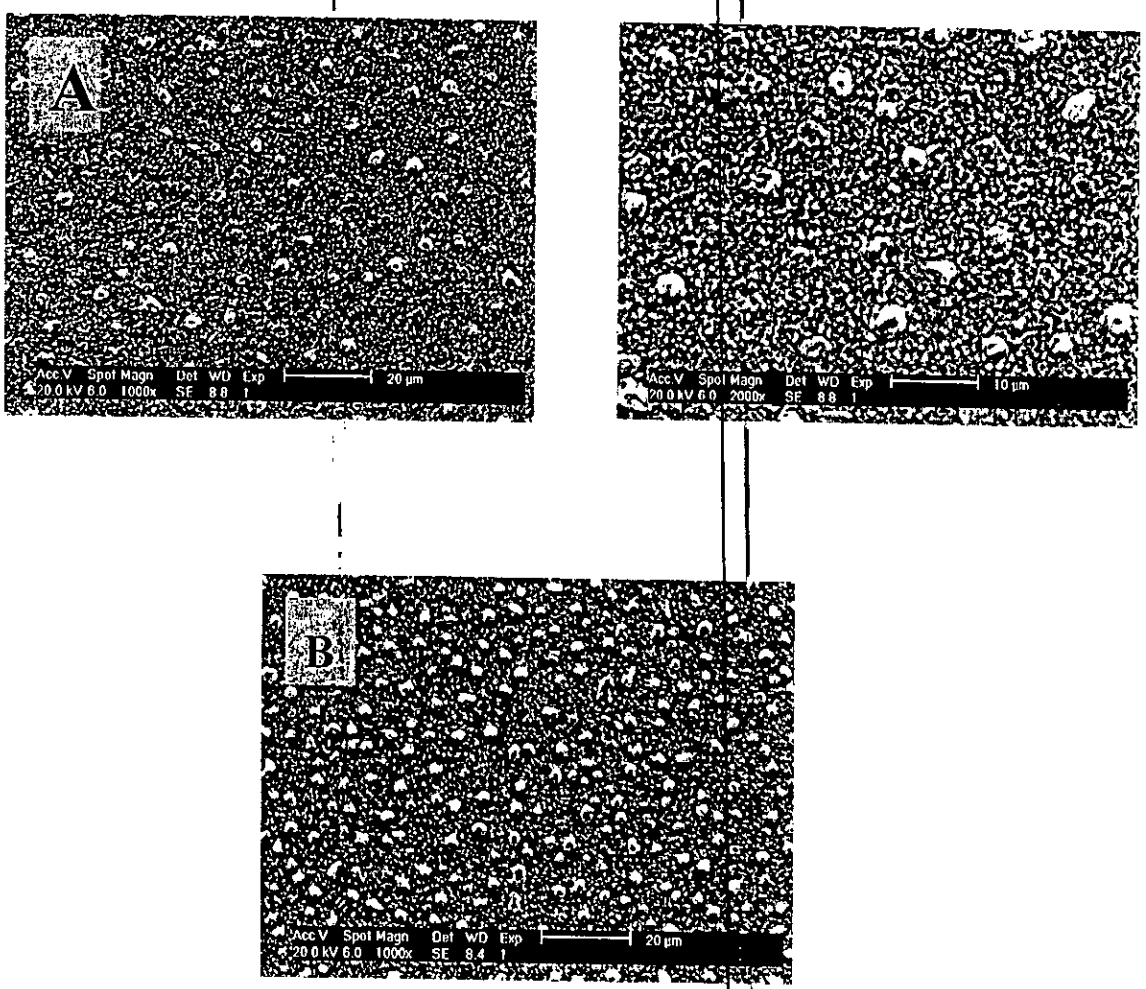


Figure III.5. Micrographies MEB de surface d'échantillons Cu-In non recuits déposés sur des de silicium monocristallin Si(111) (A) et substrats de verre (B).

Les grains, de forme plus ou moins sphérique, sont fins, parfaitement connectés et uniformément répartis sur la surface. La taille moyenne des grains est estimée égale à environ 1 µm et 2 µm respectivement sur des substrats de verre et de Si(111).

De plus, il est facile de remarquer la formation de gros grains sphériques (ou îlots) parsemés d'une façon uniforme sur toute la surface des échantillons analysés. Leur présence est relativement plus dense dans le cas du verre et leur taille moyenne est évaluée à environ 3 µm. Par contre, dans le cas du substrat de silicium monocristallin, la taille de ces îlots est plus importante et est environ 4 µm. La surface des échantillons est rugueuse. Il est évident que l'origine de ces îlots est associée à l'intermixage atomique des deux couches minces de cuivre et d'indium et à leur interaction à l'état solide avant même de recuire thermiquement les bicouches. Une microstructure de la surface Cu-In semblable a été observée antérieurement et il a été rapporté que les tâches sphériques sont riches en cuivre (Rita Roy [32]). Il est suggéré que les atomes de cuivre diffusent via les interstices et atteignent la surface, et les atomes d'indium diffusent dans le film Cu via les joints de grains de cuivre.

On rappelle que les résultats d'analyse obtenus par DRX mettent en évidence la formation notamment des composés intermétalliques CuIn-$CuIn_2$ et la présence des phases élémentaires Cu et In. Pour élucider la nature des îlots, il aurait été souhaitable de procéder, dans ce travail, à leur analyse quantitative par EDX et, ainsi, pouvoir les faire associer aux phases formées ou alliages et suggérer le ou les processus de leur formation.

La micrographie MEB typique de la surface des échantillons de référence Cu-In déposés sur un substrat de silicium polycristallin est donnée par la figure III.6. Il est facile de constater que la microstructure de ces échantillons est totalement différente de celles des échantillons préparés sur des substrats de verre et de silicium monocristallin (Figure III.5). En effet, la microstructure de surface est homogène et est plus rugueuse. Les grains sont connectés, de forme allongée et relativement alignés (colonnes). La forme des grains et l'état rugueux de la surface peuvent être expliqués principalement par le fait que, contrairement aux surfaces des substrats de verre et de silicium monocristallin Si(111) qui sont uniformes, la surface du substrat de silicium polycristallin est plus rugueuse. Ce fait explique donc la rugosité du relief des bicouches Cu-In/Si_poly. Aussi, on note dans ce cas l'absence complète des îlots sphériques, mais l'existence de fins grains sphériques uniformément répartis sur la surface.

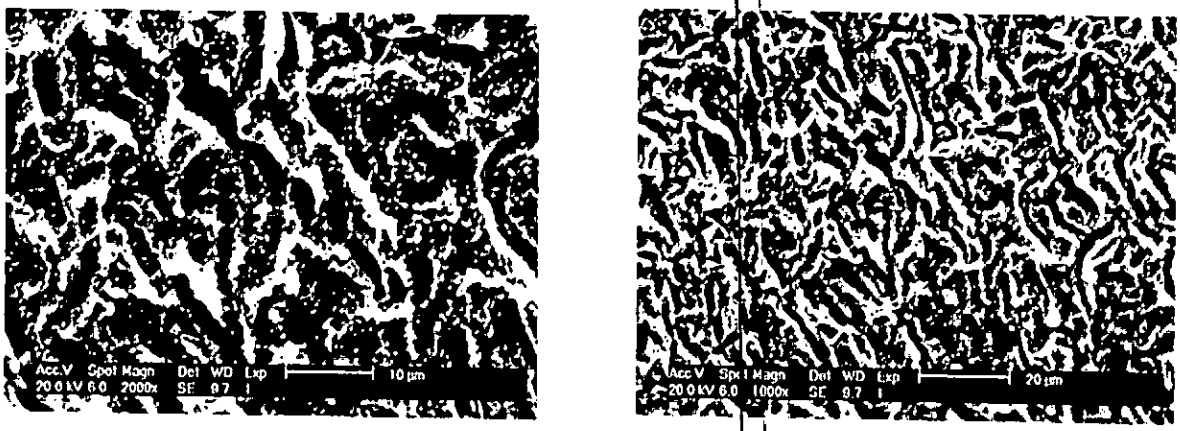


Figure III.6. Micrographies MEB de surface d'échantillons Cu-In non recuits déposés sur un substrat de silicium polycristallin.

III.2.3. Analyse par spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS).

La technique RBS fournit non seulement des informations sur la composition chimique des échantillons, mais possède également la capacité de renseigner sur la répartition des espèces en profondeur. En effet, les particules incidentes (particules alpha) sont rétrodiffusées par la cible avec une énergie dépendante du facteur cinématique de collision et de la perte d'énergie subie entre cette collision et la surface libre de l'échantillon.

Pour aboutir à une bonne simulation des spectres énergétiques RBS à l'aide du programme universel RUMP, il est indispensable de connaître le rapport entre l'énergie des particules rétrodiffusées et détectées et le numéro de canal de l'analyseur.

Un calcul de régression linéaire donne l'équation : $E=aC+b$.

E est l'énergie diffusée à la surface ($E=KE_0$, K étant le facteur cinématique).

C donne le numéro de canal à la surface (à mi-hauteur).

a et b sont les deux constantes de conversion.

La calibration a été réalisée avec deux masses (dans notre cas le tantale et l'indium) et une énergie du faisceau incident E_0. Les deux équations correspondantes $K_{Ta}E_0=aC_{Ta}+b$ et $K_{In}E_0=aC_{In}+b$ permettent de déterminer les deux constantes inconnues a et b. Les valeurs tabulées de K et les valeurs de C mesurées expérimentalement pour une énergie incidente E_0=2 MeV, sont les suivantes :

Canal	K	C
Ta	0.9178	565
In	0.8735	537

Les constantes de conversion associées sont trouvées égales à :

$$\begin{cases} a=3.16 \\ b=47.77 \end{cases}$$

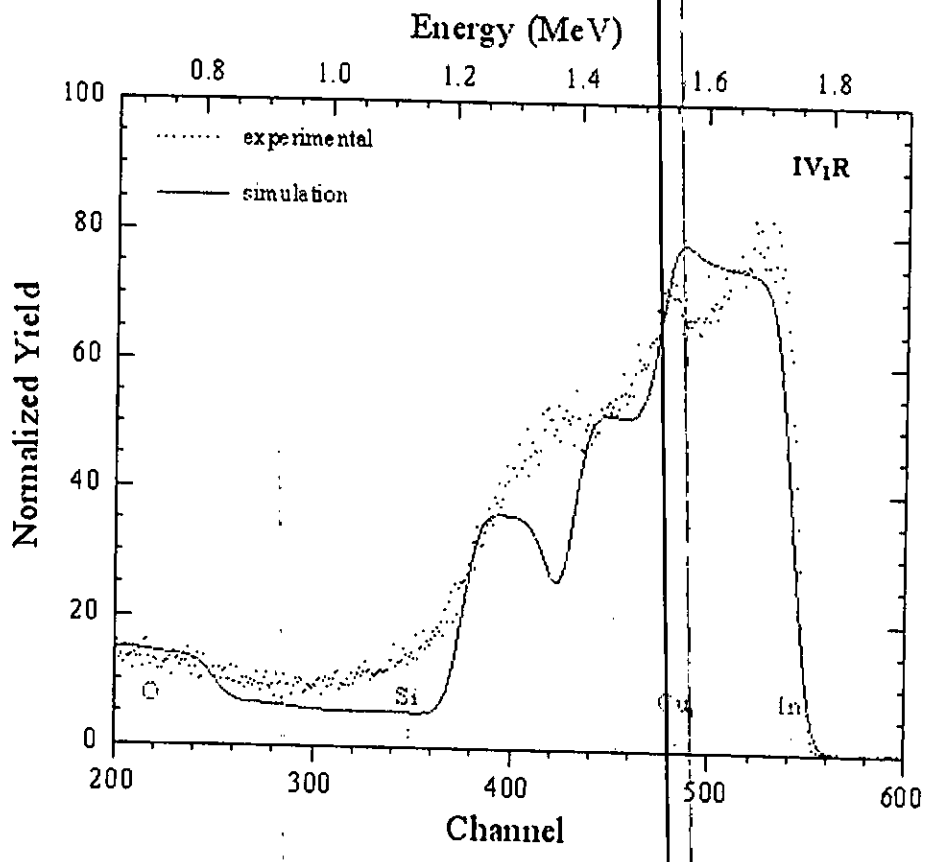
Le résultat brut d'une analyse RBS consiste en l'obtention d'un spectre énergétique où on porte sur l'axe horizontal l'énergie des ions rétrodiffusés et sur l'axe vertical le nombre de ces ions par canal d'énergie.

La figure III.7 représente le spectre énergétique RBS de l'échantillon (Cu-In)/ verre non recuit (échantillon de référence). Le signal RBS obtenu expérimentalement (ligne discontinue) et le spectre simulé correspondant (ligne pleine) sont superposés sur la même figure. La caractéristique principale de ce spectre énergétique RBS est l'absence des deux signaux distincts correspondant aux deux films séparés Cu et In. La position énergétique du signal RBS du cuivre est clairement décalée vers la position énergétique du signal de cuivre à la surface. Ce fait prouve que les films Cu et In ne sont pas distincts.

Aussi, le rapport des hauteurs des signaux RBS relatifs à l'indium et au cuivre n'est pas consistant avec les signaux associés à l'indium et au cuivre purs. De plus, le spectre RBS montre que le cuivre est présent à la surface de l'échantillon. La forme non-symétrique des deux signaux du cuivre et de l'indium est évidente. Elle révèle donc qu'un mixage interfacial important a eu lieu, ce qui témoigne d'une très forte interdiffusion atomique entre les couches minces de cuivre et d'indium juste après leur déposition, avant même de les recuire thermiquement.

Les limites penchantes des signaux relatifs à l'indium et au cuivre du côté des faibles énergies sont caractéristiques des films non uniformes latéralement. Enfin, on remarque que les queues

enregistrées du côté des faibles énergies sont larges. Elles sont causées par la structure granulaire rugueuse des films.



Actif

RBS File: iv1r.

Beam: 2.000 MeV 4He++ 1.80 uCoul @ 20.00 nA

Geometry: Cornell Theta: 0.00 Phi: 20.00 Psi: 0.00

MCA: Econv: 3.160 25.000 First chan: 0.0 NPT: 1024

Detector: FWHM: 40.0 keV Tau: 5.0 Omega: 3.000

Correction: 1.0000

Simulation

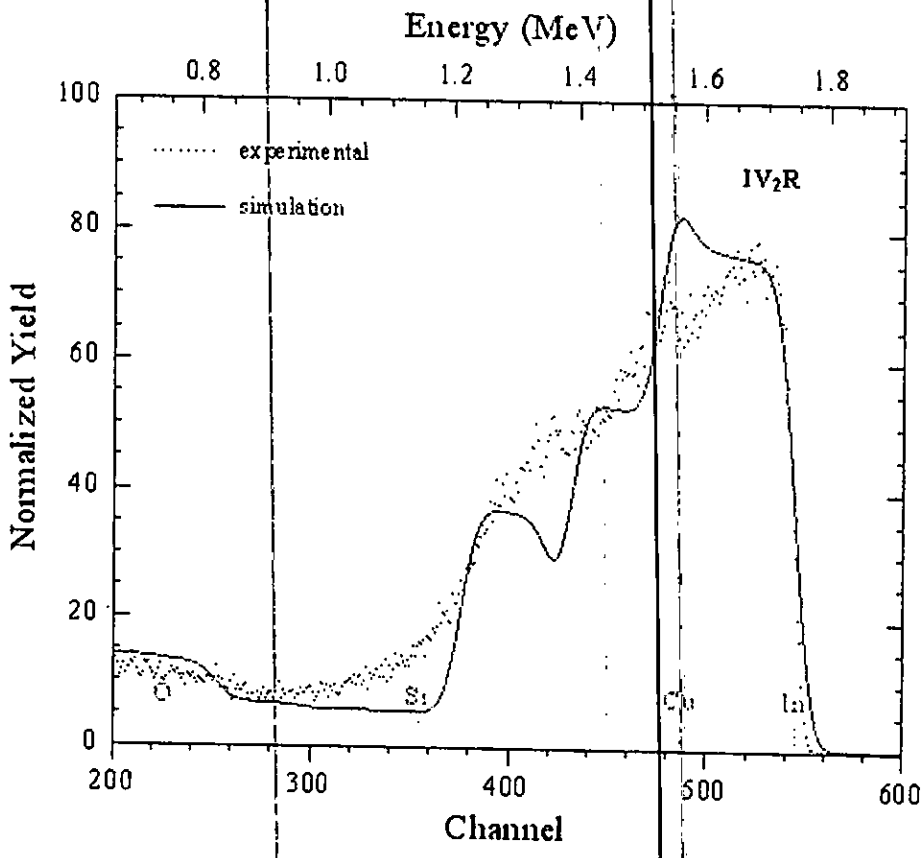
#	Thickness		Sublayers	Composition ...				
1	2700.00	A	auto	Cu 30.000	In 60.000	O 10.000		
2	1600.00	A	auto	Cu 65.000	In 25.000	O 5.000	Si 5.000	
3	18000.00	A	auto	Cu 5.000	O 65.000	Si 30.000		

Figure III.7. Spectre énergétique RBS d'échantillons Cu-In non recuits préparés sur un substrat de verre ordinaire

La simulation des spectres énergétiques RBS à l'aide du programme RUMP consiste à faire superposer le spectre calculé avec le spectre enregistré expérimentalement. Dans le cas des bicouches Cu-In, elle est rendue très complexe à cause de l'interpénétration rapide des films de cuivre et d'indium induite par une forte interdiffusion atomique, la non uniformité latérale des épaisseurs et la rugosité des surfaces.

Le meilleur fit du spectre RBS (Figure III.7) est obtenu avec l'hypothèse de l'existence d'un profil de concentration en profondeur, supposé constitué de deux couches adjacentes. Depuis la surface libre de l'échantillon, la concentration atomique de l'indium décroît de la valeur de 60% sur une profondeur d'environ 2700 Å à 25% le long d'une épaisseur estimée égale à 1600 Å. En même temps, la concentration atomique du cuivre passe de 30 à 65%. Ce profil reflète clairement le fort mixage des deux couches qui a donné lieu à la formation des phases binaires CuIn et $CuIn_2$ dont l'identification est rendue possible à l'aide de la technique DRX.

Le spectre RBS relatif à la bicouche Cu-In préparée sur un autre type de verre est représenté sur la figure III.8. Il est facile de constater que ce spectre est complètement identique au spectre de la figure III.7.



Actif

RBS File: iv2r.

Beam: 2.000 MeV 4He++ 2.50 uCoul @ 20.00 nA

Geometry: Cornell Theta: 0.00 Phi: 20.00 Psi: 0.00

MCA: Econv: 3.160 25.000 First chan: 0.0 NPT: 1024

Detector: FWHM: 40.0 keV Tau: 5.0 Omega: 3.000

Correction: 1.0000

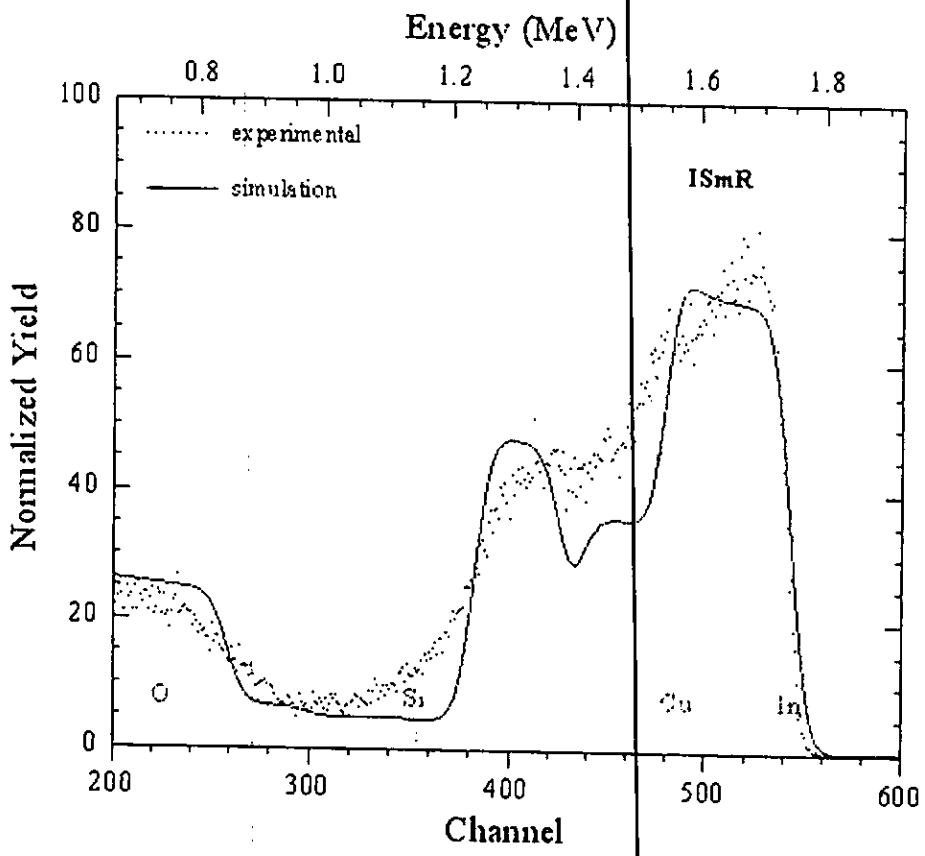
Simulation

#	Thickness		Sublayers	Composition ...				
1	2700.00	A	auto	Cu 30.000	In 60.000	O 10.000		
2	1600.00	A	auto	Cu 65.000	In 25.000	O 5.000	Si 5.000	
3	15000.00	A	auto	Cu 5.000	O 70.000	Si 25.000		

Figure III.8. Spectre énergétique RBS d'échantillons Cu-In non recuits préparés sur un substrat de verre "soda lime"

Le spectre RBS relatif au cas du substrat de silicium monocristallin est présenté sur la figure III.9. On remarque qu'il est légèrement différent des deux spectres précédents. La simulation montre qu'il y a plus de cuivre (42%) dans la première sous-couche, et en revanche il y a moins d'indium (10%) dans la seconde sous-couche. Par contre, l'étendue de la profondeur est du même ordre de grandeur.

Enfin, le spectre mesuré sur la bicouche Cu-In obtenu sur un substrat de silicium polycristallin est reporté sur la figure III.10. La forme générale du spectre est identique à celle des spectres des figures III.7-9. Il est intéressant de noter que la simulation de ce spectre est relativement meilleure. Par rapport au cas du substrat Si(111), la concentration Cu dans la première sous-couche, à partir de la surface libre des échantillons, est légèrement abaissée (35%), tandis que celle de l'indium de la deuxième sous-couche est nettement plus élevée (25%).



Actif

RBS File: ismr.rbs

Beam: 2.000 MeV 4He++ 1.95 uCoul @ 20.00 nA

Geometry: Cornell Theta: 0.00 Phi: 20.00 Psi: 0.00

MCA: Econv: 3.160 28.000 First chan: 0.0 NPT: 1024

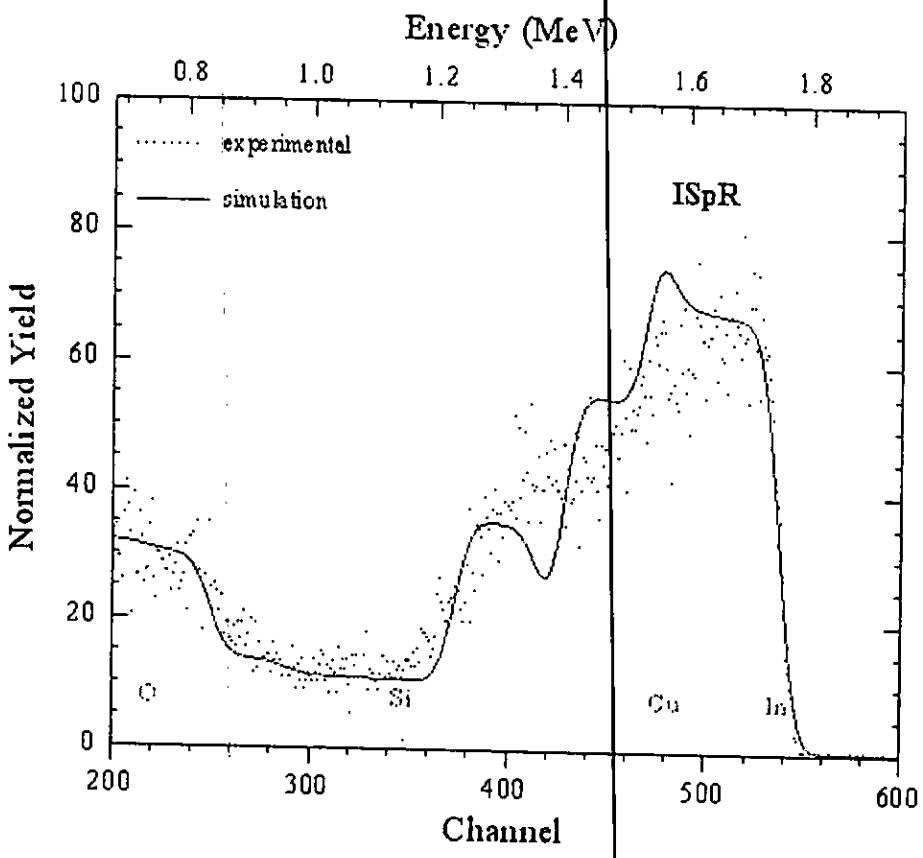
Detector: FWHM: 40.0 keV Tau: 5.0 Omega: 3.000

Correction: 1.0000

Simulation

#	Thickness		Sublayers	Composition ...			
1	2300.00	A	auto	Cu 42.000	In 55.000	O	3.000
2	1400.00	A	auto	Cu 80.000	In 10.000	Si	10.000
3	15000.00	A	auto	Cu 5.000	O 5.000	S	90.000

Figure III.9. Spectre énergétique RBS d'échantillons Cu-In non recuits préparés sur un substrat de silicium monocristallin Si(111).



Actif

RBS file: ispr

Beam: 2.000 MeV 4He++ 0.35 uCoul @ 20.00 nA

Geometry: Cornell Theta: 0.00 Phi: 20.00 Psi: 0.00

MCA: Econv: 3.160 47.770 First chan: 0.0 NPT: 1024

Detector: FWHM: 40.0 keV Tau: 5.0 Omega: 3.000 Correction: 1.0000

Simulation

#	Thickness		Sublayers	Composition . . .
1	2700.00	A	auto	Cu 35.000 In 50 O 15.000
2	1500.00	A	auto	Cu 65.000 In 25.0 Si 10.000
3	15000.00	A	auto	Cu 12.000 O 3.000 Si 85.000

Figure III.10. Spectre énergétique RBS d'échantillons Cu-In non recuits préparés sur un substrat de silicium polycristallin.

Il ressort donc des résultats d'analyse RBS que la répartition moyenne en profondeur des deux éléments In et Cu n'est pas constante. Les valeurs des concentrations du côté de la surface des échantillons tendent vers les valeurs des deux compositions nominales du mélange issu de la bicouche Cu-In de cette série (I). Alors que du côté du substrat, c'est-à-dire du côté de la couche initiale de cuivre, la concentration atomique du cuivre est prépondérante. Ceci prouve que l'intermixage atomique Cu/In est plus important à l'interface, et laisse supposer que les parties des films Cu et In qui n'ont pas réagi se trouvent respectivement du côté du substrat et à la surface libre des échantillons. Il est intéressant de noter la prise en compte dans le profil RBS simulé l'incorporation d'une certaine quantité d'oxygène supposée localisée du côté du film de cuivre.

Ces résultats restent valables pour les différents types de substrats utilisés. Vu la complexité des spectres RBS, la simulation de ces derniers aboutit à l'établissement d'un profil de concentrations moyen. De plus, elle ne permet pas de déterminer la stoechiométrie des composés intermétalliques formés et leurs épaisseurs. Cependant, elle montre que les transformations de phases dans la bicouche Cu-In à la température ambiante conduisent à une augmentation relative de l'épaisseur totale estimée égale à environ 15%.

Les résultats RBS sont compatibles avec ceux obtenus par DRX et MEB et ils sont complémentaires. L'hypothèse de la présence de l'oxygène dans la sous-couche riche en cuivre, du côté du substrat, est justifiée par l'apparition de raies de DRX caractéristiques du monoxyde de cuivre CuO.

III.3. Résultats d'analyse de la série II.

Cette partie du travail a pour but d'investiguer l'influence des épaisseurs relatives des films Cu et In sur le mixage des deux éléments et sur la nature des phases qui se forment suite aux réactions à l'état solide entre le cuivre et l'indium.

III.3.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).

Les spectres de diffraction des rayons X enregistrés sur les échantillons Cu-In déposés sur des substrats de verre sont tracés sur la figure III.11. Il est facile de constater que les deux spectres sont comparables avec ceux des échantillons de la série I. En effet, le dépouillement de ces spectres montre la formation des composés intermétalliques polycristallins CuIn-$CuIn_2$. Des raies caractéristiques des phases élémentaires Cu et In apparaissent aussi. Néanmoins, on note sur le spectre de DRX de l'échantillon, préparé sur du verre, une intensité relativement forte de la raie CuIn(101).

Les spectres de DRX de la figure III.12 sont relatifs aux échantillons Cu-In déposés sur des substrats de silicium. On voit clairement qu'ils sont identiques à ceux de la figure III.11, mais ils renferment des pics supplémentaires caractéristiques des substrats de silicium.

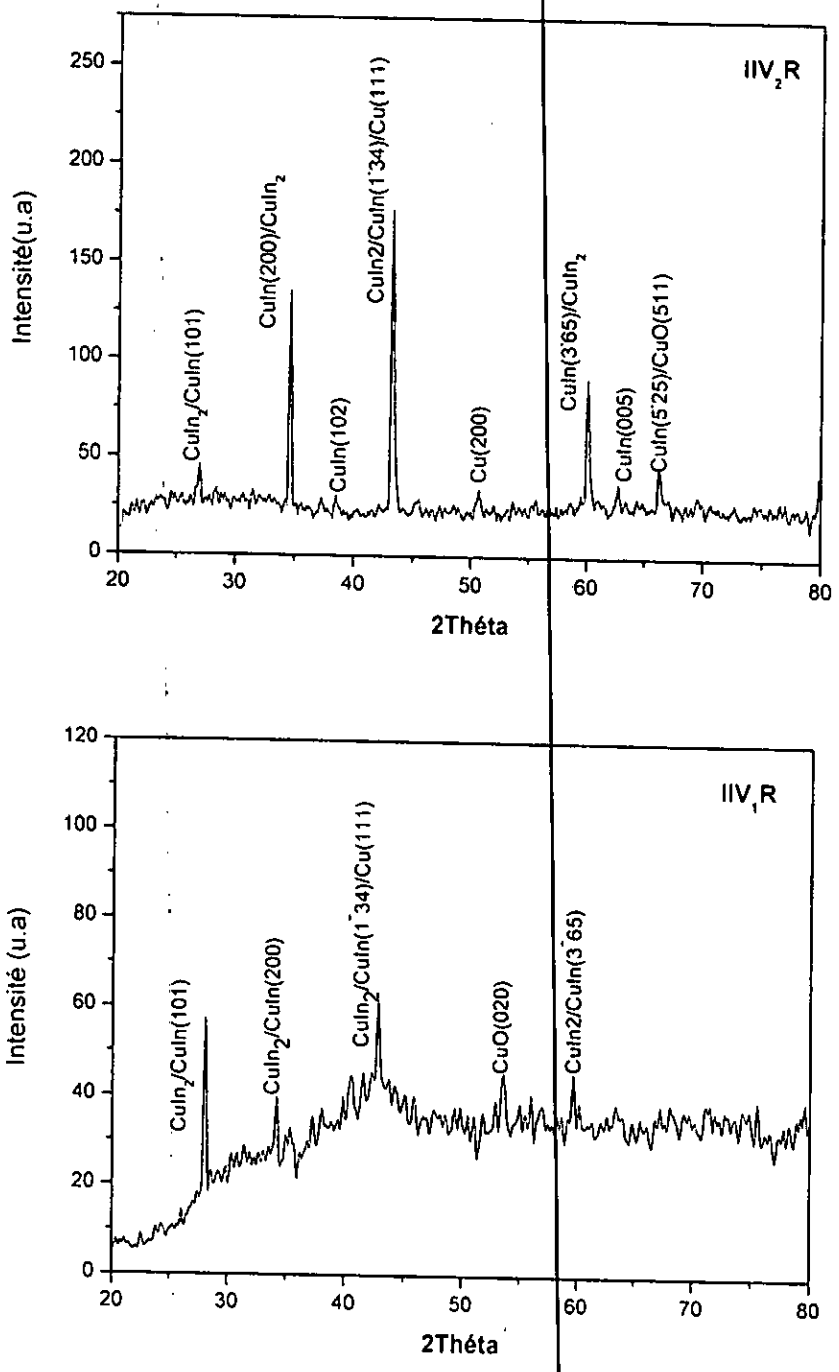


Figure III.11. Spectres de diffraction des rayons X d'échantillons Cu-In (II) non recuits déposés sur des substrats de verre ordinaire (IIV_1R) et "soda lime" (IIV_2R).

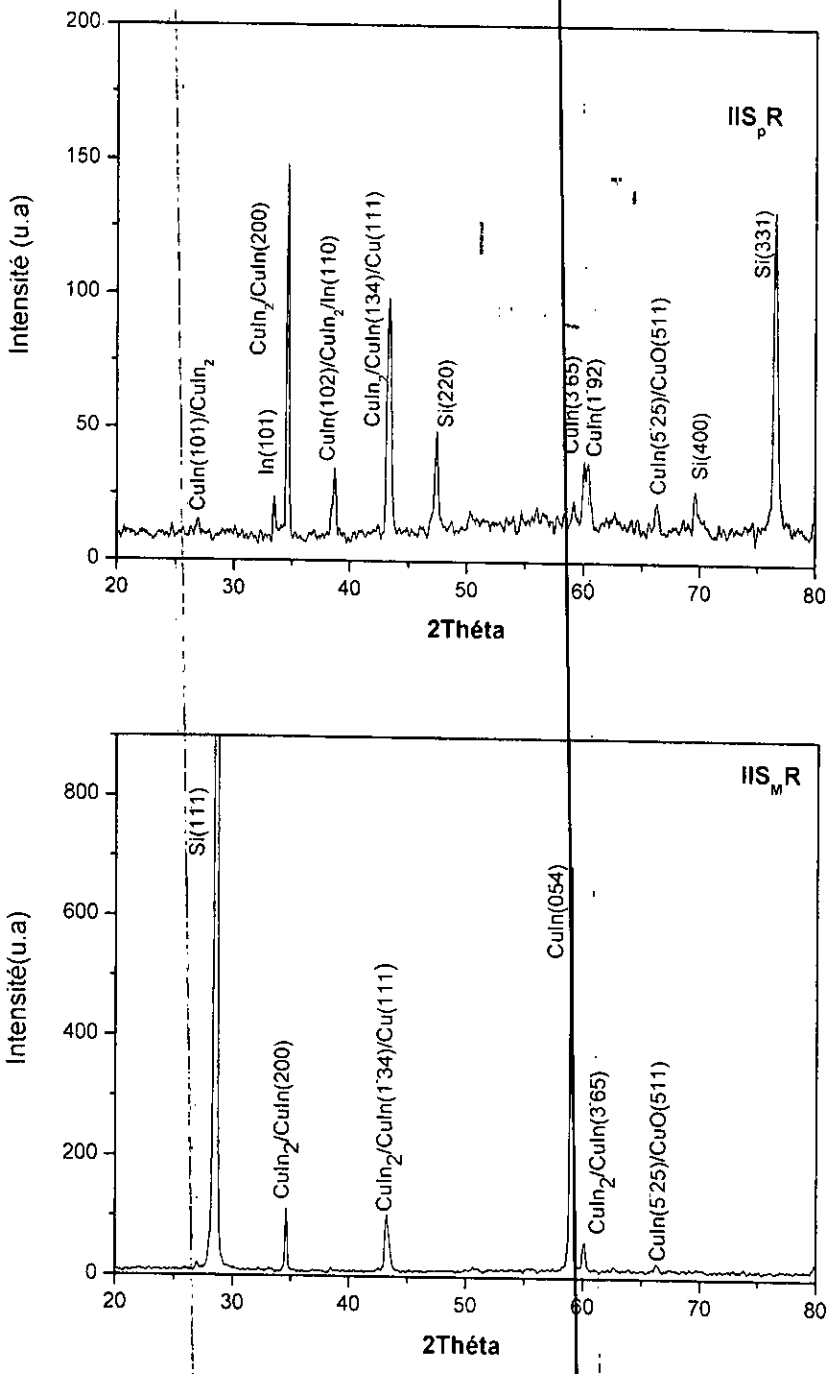


Figure III.12. Spectres de diffraction des rayons X d'échantillons Cu-In (II) non recuits déposés sur des substrats de silicium polycristallin (IIS_PR) et monocristallin Si(111) (IIS_MR).

L'analyse à l'aide de la DRX permet donc de conclure que l'augmentation relative de l'épaisseur du cuivre par rapport à celle de l'indium de 0.38 (série I) à 0.66 (série II) n'a aucun effet sur la nature des composés intermétalliques qui se forment juste après l'élaboration des échantillons Cu-In.

III.3.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).

Quant aux observations micrographiques des échantillons de la série II, elles sont globalement semblables à celle des échantillons de la série I pour chaque type de substrat. Par conséquent, il n'y a pas une différence particulière à relever dans la microstructure, comme le montrent clairement les micrographies données dans les figures III.13-14. La microstructure à grains plus fins (1-2 μm) parsemée de gros grains de forme sphérique (îlots) de taille 2-3 μm est encore observée dans le cas des substrats de verre et de silicium monocristallin Si(111). Le fait que la taille des grains diminue, quand la concentration atomique du cuivre rapportée à celle de l'indium dans l'alliage de départ Cu-In passe de 0.5 (série I) à 1.0 (série II), a pour effet de réduire en principe la rugosité de la surface des échantillons. Selon des travaux antérieurs [62, 100, 58], les résultats de la microanalyse associent le plus souvent ces (îlots) à des zones riches en cuivre, ou à l'agglomération de l'indium à la surface.

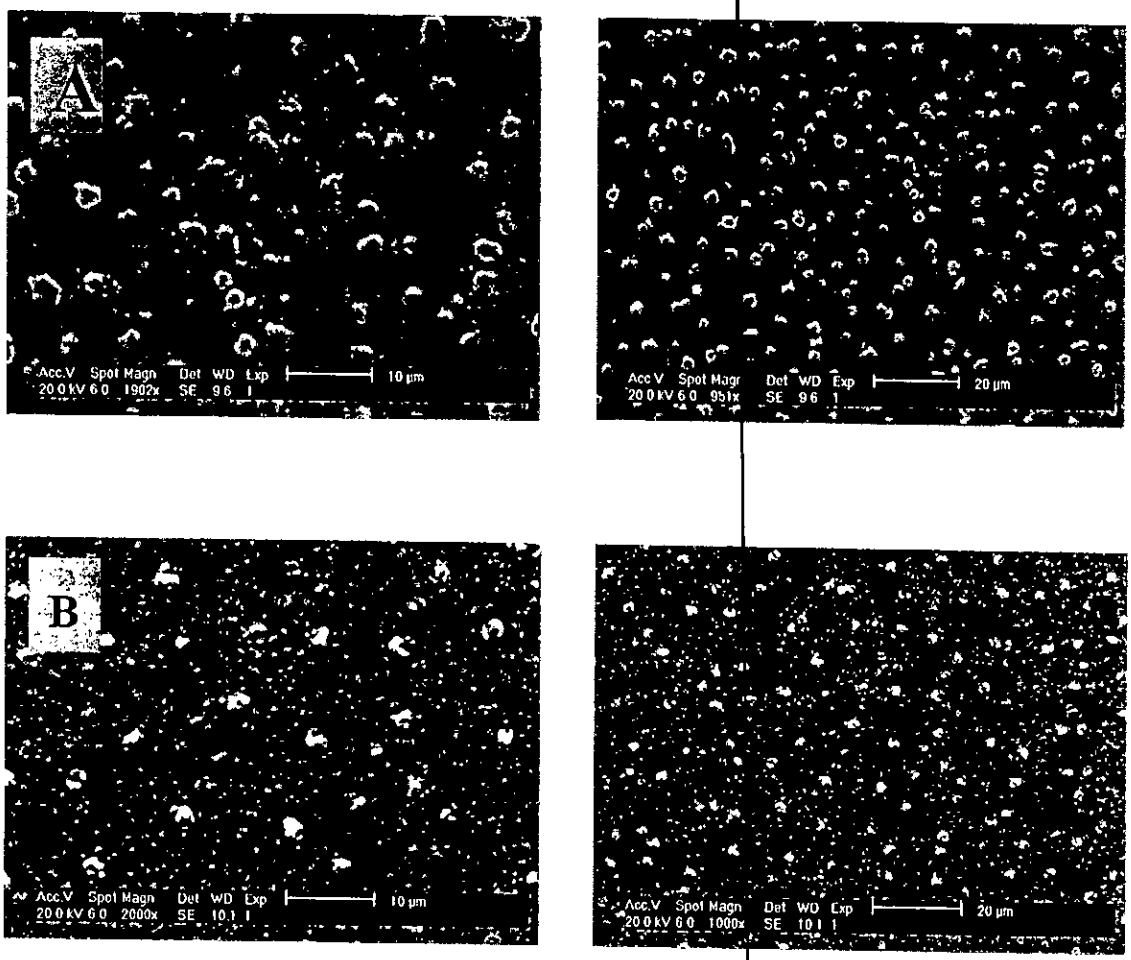


Figure III.13. Micrographies MEB de surface d'échantillons Cu-In (II) non recuits déposés sur des substrats de silicium monocristallin Si(111) (A) et de verre (B).

La microstructure de la surface des bicouches Cu-In sur Si polycristallin ne change pas pour les deux séries d'échantillons considérés. Elle est formée d'une part de gros grains allongés, relativement rugueux et bien connectés et, d'autre part, de grains plus fins (taille < 1 µm) répartis d'une façon uniforme au sein des gros grains.

Les observations MEB indiquent donc que les morphologies de surface des bicouches Cu-In sont différentes et dépendent essentiellement de la nature du substrat pour les deux séries d'échantillons soumis à l'étude. Les dimensions des grains semblent diminuer légèrement quand la concentration du cuivre de l'alliage Cu-In augmente.

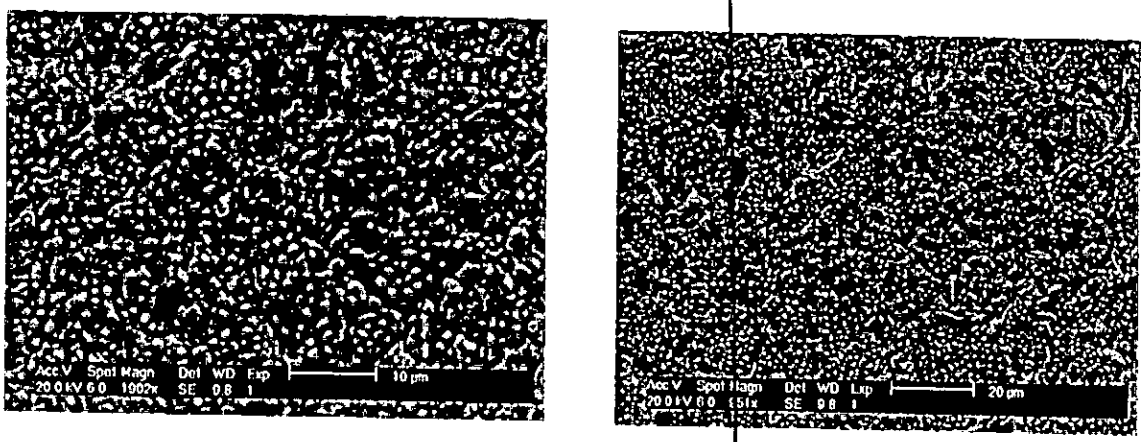


Figure III.14. Micrographies MEB de surface d'échantillons Cu-In (II) non recuits déposés sur des substrats de silicium polycristallin.

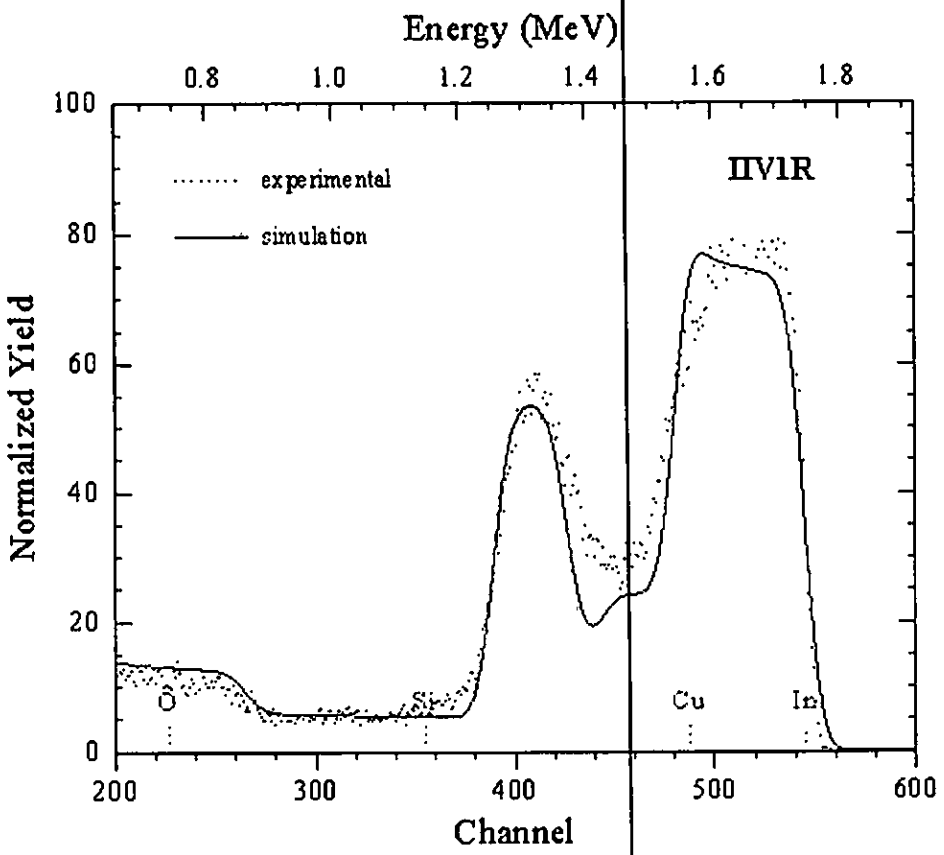
III.3.3. Analyse par spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS).

Comme dans le cas de la série I, les résultats d'analyse par la technique RBS sont comparables et donnent des spectres énergétiques RBS complexes liés non seulement à la forte interdiffusion atomique à l'interface Cu/In, mais aussi à la non uniformité des épaisseurs des deux couches métalliques et à la rugosité de surface.

La figure III.15 représente deux spectres énergétiques RBS d'échantillons Cu/In/verre non recuits de la deuxième série (II). Dans ce cas, on peut globalement distinguer trois signaux énergétiques. Le premier signal, localisé du côté des énergies élevées du spectre RBS, correspond à la couche de l'indium diffusée Cu. Le deuxième signal qui est enregistré du côté des basses énergies par rapport au signal In est attribué à la couche de cuivre diffusée In. Enfin, le signal du spectre enregistré aux faibles énergies du spectre RBS est relatif au silicium du substrat. Par rapport aux spectres de la série I, on remarque que les queues enregistrées du côté des faibles énergies sont réduites, ce qui appuie les résultats de l'observation par MEB de la réduction de la rugosité des films.

La simulation de ces deux spectres suppose qu'une sous-couche, du côté de la surface, d'épaisseur environ 2300 Å est riche en indium (60% at.), et qu'une deuxième sous-couche d'épaisseur 1100 Å est riche en cuivre (90% at.). Cela suppose que la diffusion de cuivre vers la surface des échantillons est plus importante que celle de In dans le film Cu. On s'aperçoit

donc que, comme dans le cas des échantillons de la série I, l'interdiffusion atomique Cu/In se fait à la température ambiante et conduit à une extension de l'épaisseur totale de la bicouche Cu-In de 14%.



Actif

RBS File: iiv1r.rbs

Beam: 2.000 MeV 4He++ 2.20 uCoul @ 20.00 nA

Geometry: Cornell Theta: 0.00 Phi: 20.00 Psi: 0.00

MCA: Econv: 3.160 25.000 First chan: 0.0 NPT: 1024

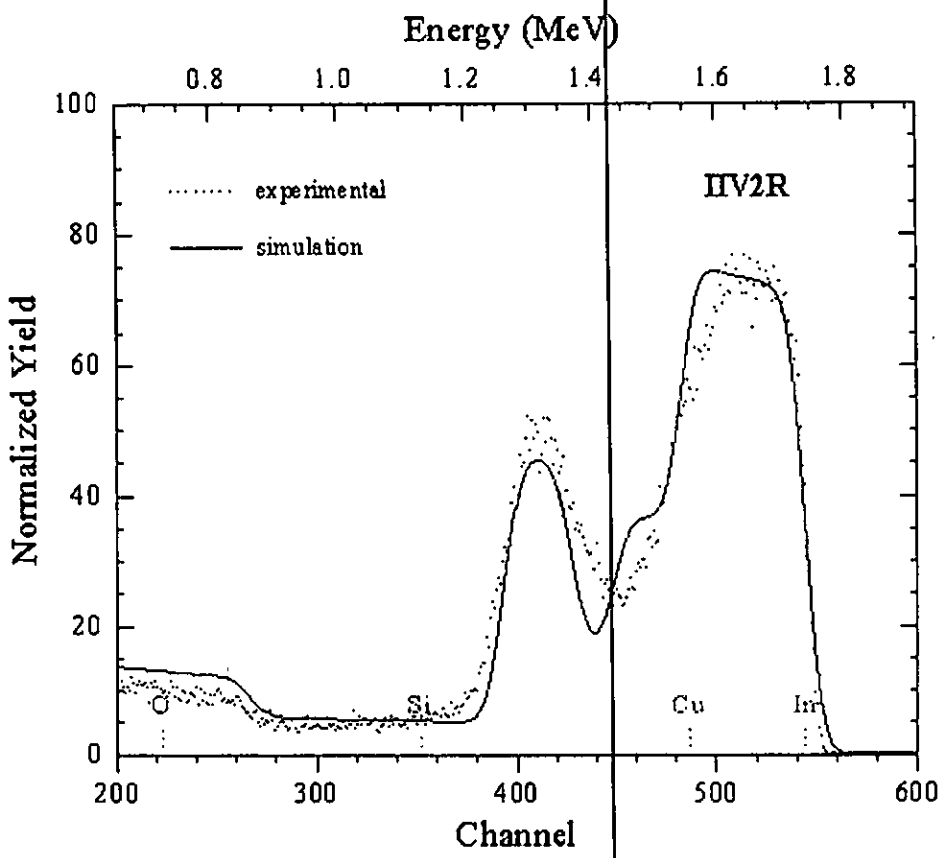
Detector: FWHM: 40.0 keV Tau: 5.0 Omega: 3.000

Correction: 1.0000

Simulation

#	Thickness		Sublayers	Composition . . .				
1	2350.00	A	auto	Cu	37.000	O	1.000	In 62.000
2	1100.00	A	auto	Cu	90.000	O	5.000	In 5.000
3	18000.00	A	auto	Cu	5.000	O	70.000	Si 25.000

Figure III.15.a. Spectres énergétiques RBS d'échantillons Cu-In (II) non recuits préparés sur des substrats de verre ordinaire (IIV_1R)



Actif

RBS File: iiv2r.rbs

Beam: 2.000 MeV 4He++ 2.20 uCoul @ 20.00 nA

Geometry: Cornell Theta: 0.00 Phi: 20.00 Psi: 0.00

MCA: Econv: 3.160 20.000 First chan: 0.0 NPT: 1024

Detector: FWHM: 40.0 keV Tau: 5.0 Omega: 3.000

Correction: 1.0000

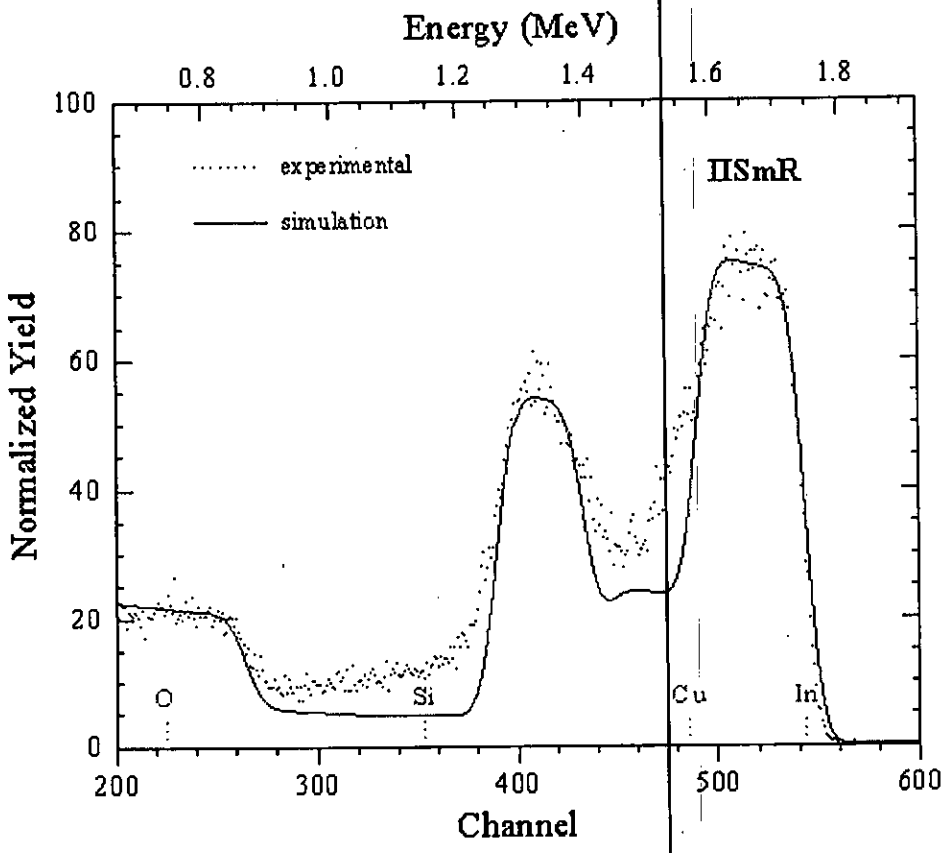
Simulation

#	Thickness		Sublayers	Composition ...				
1	2300.00	A	auto	Cu 37.000	O	1.000	In 62.000	
2	1100.00	A	auto	Cu 90.000	O	5.000	In	5.000
3	18000.00	A	auto	Cu 5.000	O	70.000	Si	25.000

Figure III.15.b.Spectres énergétiques RBS d'échantillons Cu-In (II) non recuits préparés sur des substrats de verre "soda lime" (IIV_2R).

Les spectres RBS des échantillons évaporés sur du silicium sont montrés sur la figure III.16. Il est évident que ces spectres possèdent les mêmes caractéristiques générales que ceux enregistrés dans le cas des substrats de verre. Leur simulation est réalisée pour des valeurs des épaisseurs des deux sous-couches adjacentes prises égales à 1800 et 1700 Å pour le substrat Si polycristallin et 2000 et 1300 Å pour le substrat monocristallin Si(111). Le désaccord des valeurs des épaisseurs des films dans le cas du Si polycristallin par rapport à celles des autres échantillons est manifestement lié à l'étalement des queues des signaux RBS du côté des faibles énergies dans ce cas (Figure III.16). Ceci corrèle parfaitement avec le fait que, selon les observations MEB, la morphologie de surface de cet échantillon est plus rugueuse.

Cependant, il faut aussi noter que la présence d'un mélange des phases intermétalliques formées et des composés élémentaires Cu et In est de nature à rendre difficile, voire impossible, la détermination de la stoechiométrie des phases par RBS.



Actif

RBS File: iismr.rbs

Beam: 2.000 MeV 4He++ 1.80 uCoul @ 20.00 nA

Geometry: Cornell Theta: 0.00 Phi: 20.00 Psi: 0.00

MCA: Econv: 3.160 30.000 First chan: 0.0 NPT: 1024

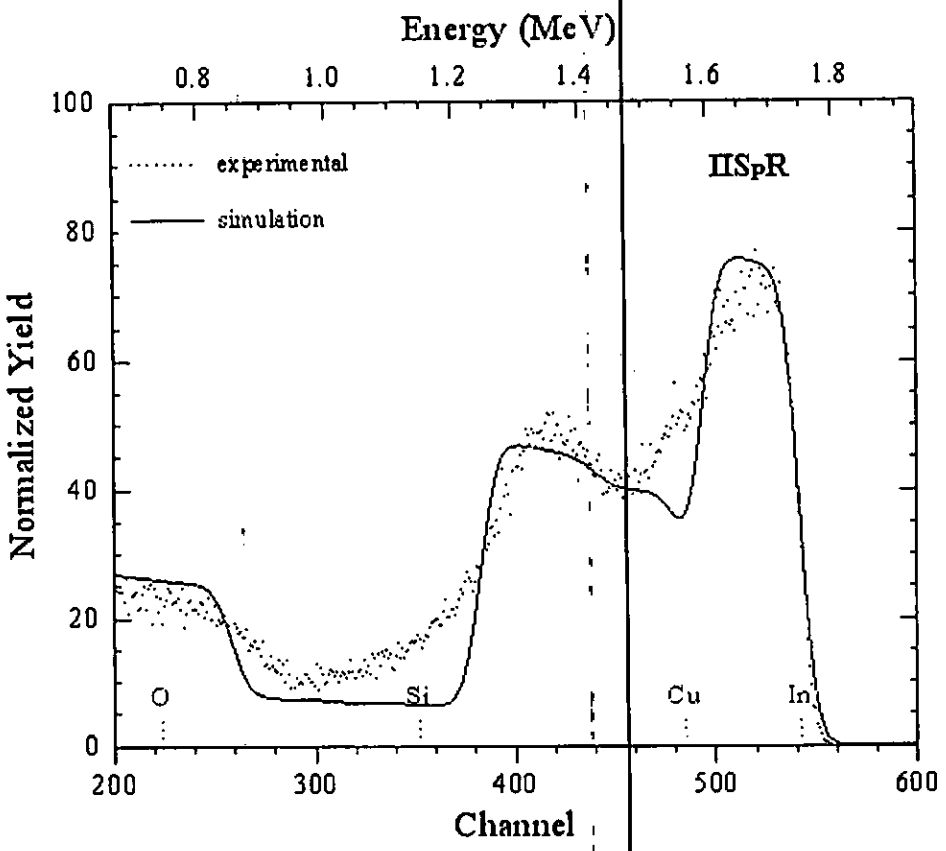
Detector: FWHM: 40.0 keV Tau: 5.0 Omega: 3.000

Correction: 1.0000

Simulation

#	Thickness		Sublayers	Composition . . .
1	2000.00	A	auto	Cu 37.000 In 62.000 O 1.000
2	1290.00	A	auto	Cu 92.000 In 5.000
3	15000.00	A	auto	Cu 5.000 O 25.000 Si 70.000

Figure III.16. Spectres énergétiques RBS d'échantillons Cu-In (II) non recuits déposés sur substrat de silicium monocristallin Si(111) (IIS_MR).



Actif

RBS File: iismr.rbs

Beam: 2.000 MeV 4He++ 2.35 uCoul @ 20.00 nA

Geometry: Cornell Theta: 0.00 Phi: 20.00 Psi: 0.00

MCA: Econv: 3.160 35.000 First chan: 0.0 NPT: 1024

Detector: FWHM: 40.0 keV Tau: 5.0 Omega: 3.000

Correction: 1.0000

Simulation

#	Thickness		Sublayers	Composition . . .
1	1800.00	A	auto	Cu 37.000 O 1.000 In 62.000
2	1700.00	A	auto	Cu 82.000 In 15.000 Si 3.000
3	15000.00	A	auto	Cu 7.000 O 10.000 Si 83.000

Figure III.16.A.Spectres énergétiques RBS d'échantillons Cu-In (II) non recuits déposés sur substrat de silicium polycristallin (IISpR).

III.4. Influence du traitement thermique.

L'étude de la bicouche Cu-In, préparée par évaporation thermique sur des substrats de verre et de silicium, montre à l'évidence que ce système est instable puisqu'il subit une transformation de phases à la température ambiante. Cette transformation donne lieu à la formation des deux composés intermétalliques CuIn et $CuIn_2$ indépendamment de la nature du substrat et des rapports des épaisseurs des films Cu et In. Il est connu que la synthèse des cellules solaires CuInSe(S) (CIS) est rendue possible grâce surtout à l'utilisation des précurseurs $CuIn_2$ et $Cu_{11}In_9$.

C'est pourquoi, on s'est proposé de faire subir à la bicouche Cu-In un recuit thermique et analyser ensuite les transformations de phases susceptibles d'avoir lieu. Les traitements thermiques sont effectués sous vide à la température de 120 °C pendant différents temps de maintien. Cette partie d'étude est accomplie uniquement à l'aide de la technique de la diffraction des rayons X, et porte sur des échantillons Cu-In/Si-poly et Cu-In/verre des deux séries I et II.

La figure III.17 montre des spectres de diffraction de rayons X des échantillons Cu-In/Si-poly (I) non recuits et recuits à 120 °C pendant différents temps. Par rapport à l'échantillon de référence, le dépouillement des spectres DRX met en évidence l'apparition d'une autre phase plycristalline riche en cuivre $Cu_{11}In_9$ et la persistance des deux composés CuIn et $CuIn_2$ formés avant recuit thermique. On remarque que quand le temps de recuit augmente, les intensités des raies de diffraction associées à cette nouvelle phase croissent et en même temps celles des phases initiales diminuent. Ce fait traduit en conséquence la cinétique de croissance du composé riche en cuivre $Cu_{11}In_9$ au détriment des phases CuIn et $CuIn_2$. Comme on peut le constater, l'échantillon recuit durant 60 minutes renferme les trois composés intermétalliques ($Cu_{11}In_9$, CuIn, $CuIn_2$) et il n'y a aucune évidence quant à l'existence des phases élémentaires Cu et In.

De plus, l'analyse à l'aide de la DRX montre clairement que les spectres obtenus pour les deux séries d'échantillons I et II (Figure III.17) se superposent totalement, ce qui prouve que les épaisseurs relatives utilisées des films de cuivre et d'indium s'avèrent être sans effets sur la nature des composés binaires formés Cu_xIn_y et leur transformation.

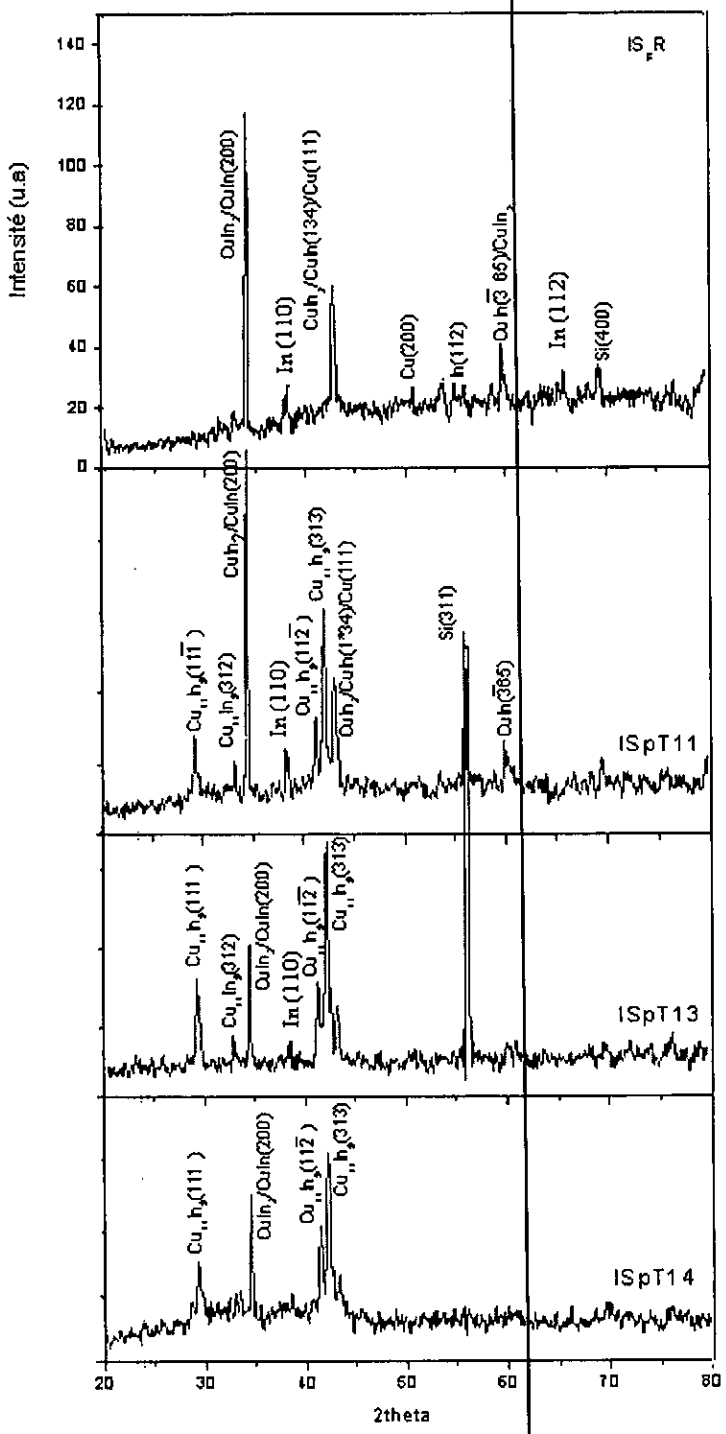


Figure III.17.a. Spectres de diffraction de rayons X d'échantillons Cu-In/Si-poly (I) non recuits (SpR) et recuits à 120 °C pendant : 10 min (SpT11), 30 min (SpT13), 60 min ((SpT14).

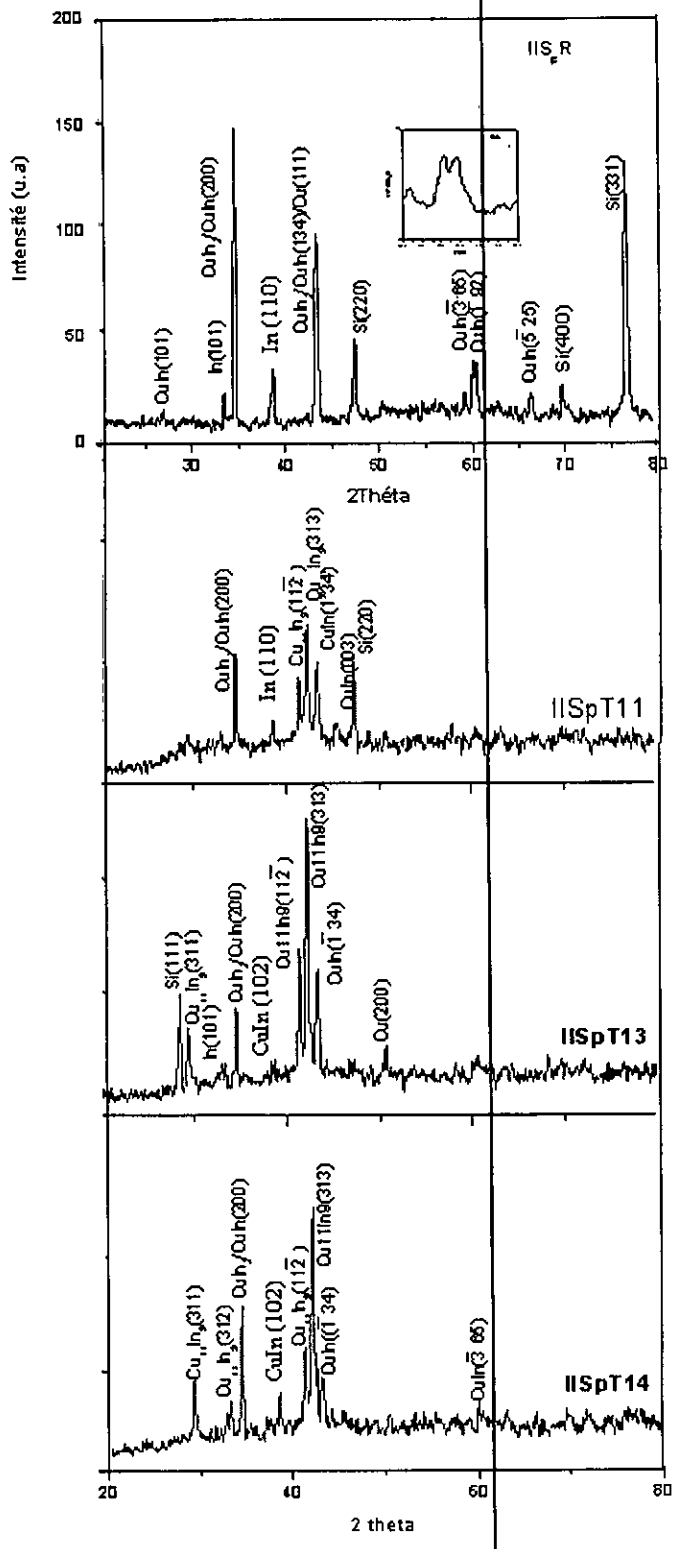


Figure III.17.b. Spectres de diffraction de rayons X d'échantillons Cu-In/Si-poly (II) non recuits (S_PR) et recuits à 120 °C pendant : 10 min (S_PT11), 30 min (S_PT13), 60 min ((S_PT14).

Un recuit thermique effectué à la même température 120 °C sur des échantillons Cu-In déposés sur des substrats de verre conduit aux mêmes résultats que précédemment, comme le montre les spectres DRX de la figure III.18. Autrement dit, le substrat n'influe pas sur la formation et croissance de la phase $Cu_{11}In_9$ à partir de la transformation des composés CuIn et $CuIn_2$.

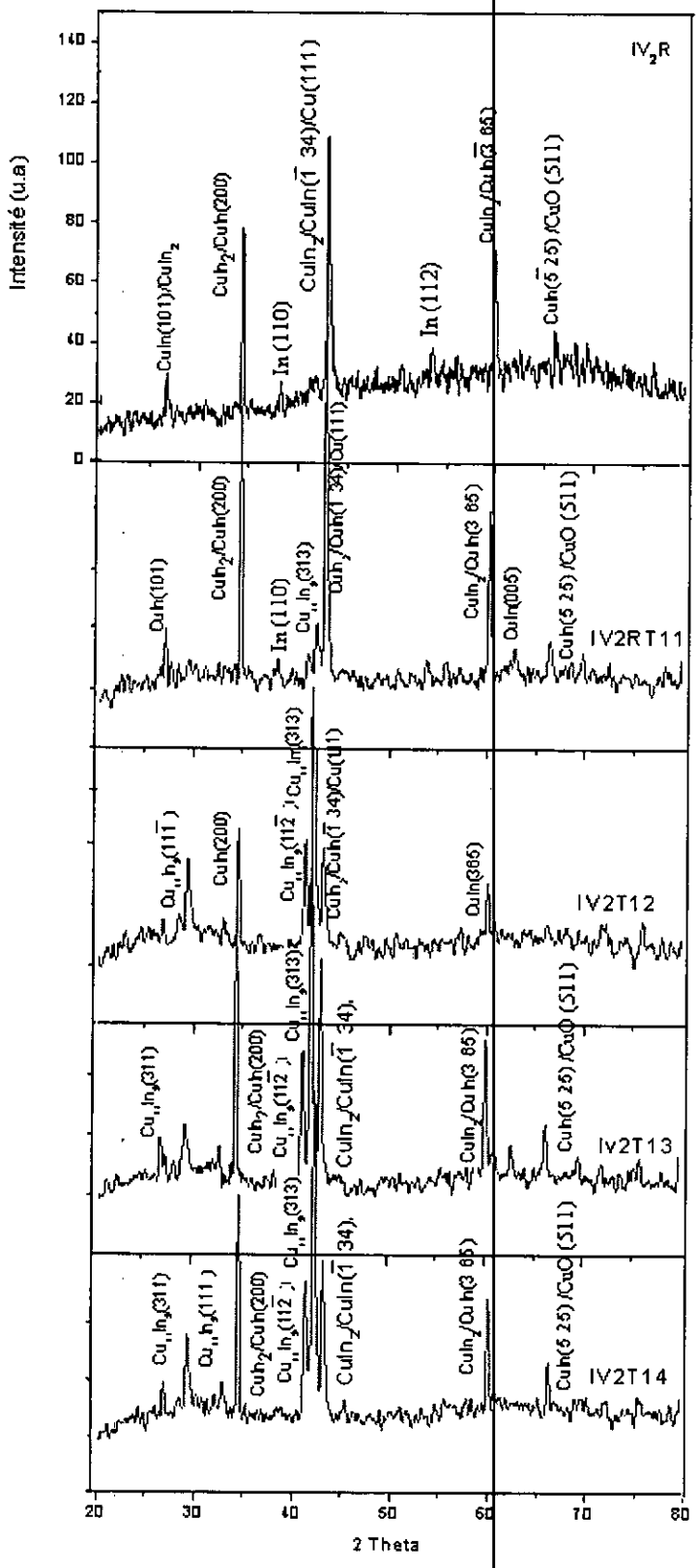


Figure III.18.a. Spectres de diffraction de rayons X d'échantillons Cu-In/verre (I) non recuits (V_2R) et recuits à 120 °C pendant : 10 min (V_2T11), 20 min (V_2T12), 30 min (V_2T13),60 min (V_2T14).

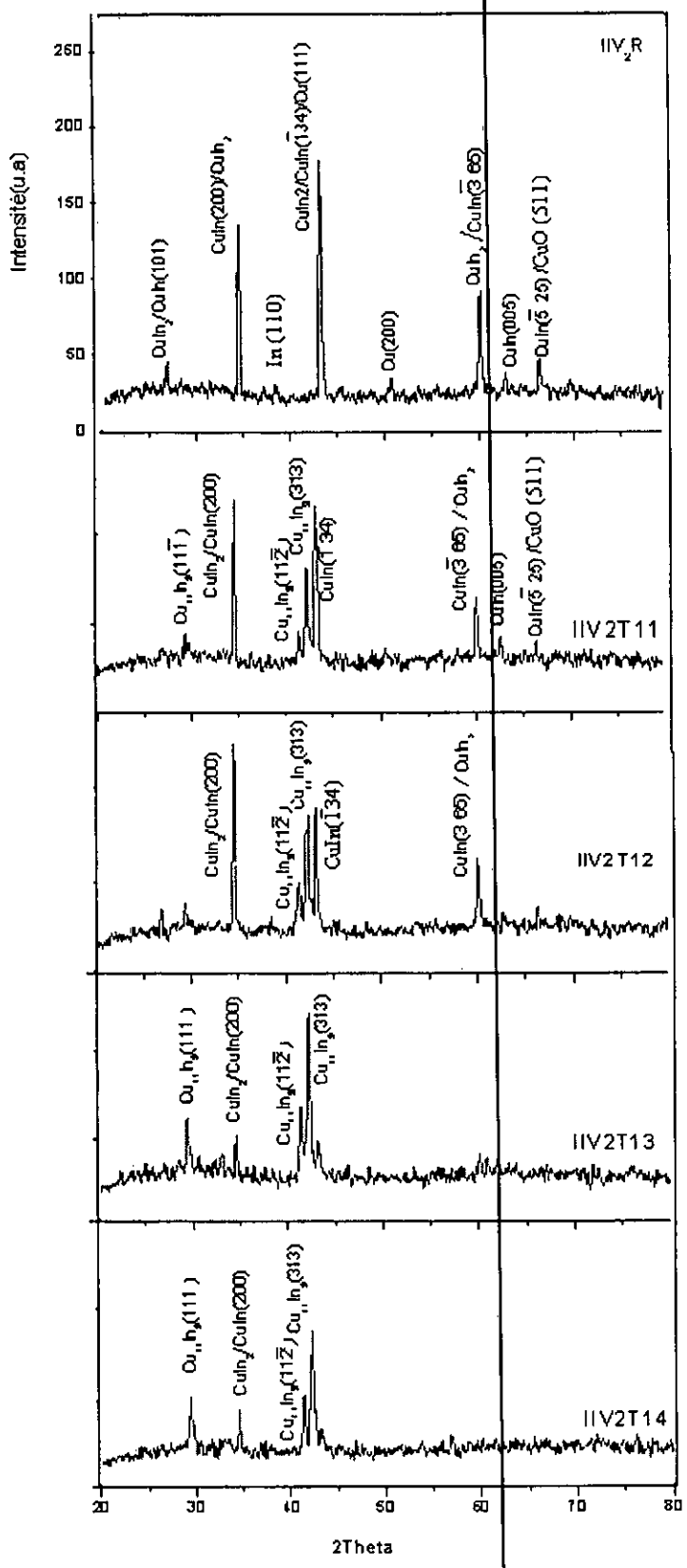


Figure III.18. Spectres de diffraction de rayons X d'échantillons Cu-In/ (II) non recuits (V_2R) et recuits à 120 °C pendant : 10 min (V_2T11), 20 min (V_2T12), 30 min (V_2T13), 60 min (V_2T14).

Conclusion générale

Conclusion générale

Le présent travail a pour but l'étude des transformations interfaciales et la cinétique de réaction à l'état solide des films minces Cu/In déposés par évaporation thermique sous vide.

- Pour étudier l'influence de la nature de substrat sur les couches Cu-In obtenues nous avons utilisé comme substrats silicium monocristallin et polycristallin, le verre de type 'soda lime ' et le verre ordinaire.
- Pour étudier l'influence de la composition atomique de l'indium sur nos échantillons nous avons préparé deux série d'échantillons : un pourcentage atomique Cu 63.66% et In 36.33% (correspondant à 1000 Å et 2600 Å In) pour la première série, et 50 % Cu et 50 In (1000 Å Cu et 1500 Å) pour la deuxième série.
- Les échantillons obtenus ont été recuits sous vide à différents temps (de 10 min à 60 min).

L'étude expérimentale a été effectuée à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et la Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) montre que :

- Apres deposition, les films Cu et In sont fortement mixés et interdiffusés à la température ambiante, quelque soit la nature du substrat utilisé.
- L'interdiffusion atomique conduit à la formation et croissance des deux phases CuIn et $CuIn_2$ au détriment des composé élémentaires Cu et In. A température ambiante, la reaction entre Cu et In n'est pas totale.
- La nature du substrat a une influence notable sur la morphologie des surfaces des couches obtenues.
- L'épaisseur de la couche d'indium influe sur la densité et la taille des grains.
- La formation de phase $Cu_{11}In_9$ a partir des phases $CuIn_2$/CuIn a lieu après un traitement thermique à 120 C° durant 10 minutes sous vide.
- Le maintien du recuit thermique jusqu'a une heure conduit l'augmentation de la quantité de la phase $Cu_{11}In_9$ au détriment des phases $CuIn_2$/ CuIn.
- La réaction ambiante entre les films minces Cu et In donne lieu à l'apparition des phases $CuIn_2$/ CuIn non prévues par la diagramme d'équilibre du alliages Cu-In.

Bibliographies

[18] Z. Erdélyi « Diffusion dans des nanomatériaux et effets nanométriques sur le transport de matière expériences et simulations » Thèse doctorat, Université DE DROIT, (2001)

[19] Frank P. Incropera David P. De Witt ''Phénomènes de transfert'' 3rd Edition Ed. Wiley (1980)

[20] J .DA .Porter , KE Easterling, "Phase Transformations in Metals and Alloys". London: Chapman & Hall, Lenders (1992).

[21] N. Saheb , Z. Boumerzoug , D. Hamana ,T . Laoui et 0. Van Der Biest, Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 32, No. 9,1995, pp. 1453-1458.

[22]. M.Hillert, Metal. Transformation .vol 3, (1972)., pp 27-29

[23] F.Abdellioua, Influence de la déformation plastique sur la dilatation thermique des alliages à base de cuivre, mémoire de magistère, (2002).

[24] S . Bensaada « Phénomènes de cristallisation,de précipitation et de dissolution discontinu dans les Ni-1,4 at.% In, Ni-6,2 at.% In, Al-15at.% Zn, Al-30 mass.%Zn, Cu-4,6 at.% In, et Mg-8 mass.% Al."these doctorat, Batna 2005.

[25] Nese Orbey, Glover A. Jones , Robert W. Birkmire et T. W. Fraser Russell *Progress In Photovoltaic*, 4(1996)., p341

[26] P. R. Subramanian and D. E. Laughlin, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol 10,No 5(1989)., p554 .

[27] T.B .Massalski ,H. Okamoto, PR, Subramanian, and L. Kacprzak, binary alloys phase diagrams 2nd ed, ASM international ,materials Park ,oh,1990, pp 424-260

[28] Z.Bahari ,E. Dichi , B. Legendre , J. Dugué, Thermochimica Acta 401 (2003).pp131-138

[29] J, Hertz, K El Aissaoui ,L ,Bouirden . Phase Equilibria, vol 23, N°6 ,2002

[30] C. Pietzker " IN-SITU In-situ Wachstumsuntersu chungen Beim reaktiven anlassen von Cu ,In schihten in elementarem schwfel " thése de doctoral allmand Potsdam, 2003

[31] W.Keppner ,R.Wesche ,Klas,J.Voigt et G. Schatz ,thin solid films, 143pp201-215(1986).

[32] R. Roy, S. K. Sen et S. Sen, Journal of Materials Research, Vol. 7 No. 6 (1992), pp. 1377-1386.

[33] D. Wolf et G. Müller, Vol. 485 (1998), pp. 173-176

[34] A. Parretta et A.Rubino, , Solid State Communications, Vol. 96, No. 10 (1995), pp. 767-770.

[35] Lidia Litynska , Joanna Wojewoda , Pawel Zieba , Wolfgang Gust ,Et EricJ.Mittemeijer journal Microchimica Acta volume 45,pp107–110(2004)

[36] Ch. von Klopmann, J. Djordjevic, et R. Scheer, *Journal of Crystal Growth, Volume 289, Issue 1, 15 March 2006, Pages 113-120*

[37] S. Sommadossi "Investigation on Diffusion Soldering in Cu/In/Cu and Cu/In-48Sn/Cu Systems "these doctorat Université Stuttgart allemand (2002)

[38] S. Sommadossi , L. Litynska , P. Zieba , W. Gust , E.J. Mittemeijer
Materials Chemistry and Physics 81 566–568(2003)

[39] S. Sommadossi , A. Fernandez Guillermet Intermetallics 15 (2007) pp912-917 [40] M. Elding-Pontén, L. Stenberg and S. Lidin, Journal of Alloys and Compounds, Vol.261, No. 2 (1997), pp162-171.

[41] Kirk A. Lindahl, David L. Olson, John J., Golden, Colorado, 25th IEEE PVCD, 1996 pp 949-952.

[42] Takeo Nakano, Shogo Sato, Shigeru Baba, Vacuum 74 (2004) 591–594

[43] Kao C.R.,Materials Science and Engineering: A, Vol 238, N° 1, , pp. 196-201(1997)

[44] , N. Orbey , G. Norsworthy , R. W. Birkmire , T. W. F. Russell, progress in photovoltaic Vol 5, Issue 5 (1998), pp353 – 357 .

[45] R. Pretorius, T.K Marais C.C.theron, Materials Science and Engineering 10, 1993, pp 81-83

[46] S.D. Kim C.H. Chung , S.D. Kim, H.J. Kim , F.O. Adurodija , K.H. Yoon , J. Song, SolidStateCommunications126(2003)pp185–190

[47] T. Haure, "Couches multifonctionnelles par procédé multitechnique", Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2003

[48] Nader YAACOUB « Nouveaux états du Si dans les multicouches Co/Si » Thèse Doctorat de l'Université Louis Pasteur Strasbourg (2007)

[49] Biilent M. Basol , Vijay K. Kapur , Craig R. Leidholm ,A. Halani et K. Gledhill ,Solar Energy Materials and Solar Cells 43 93-98 (1996)

[50] D. Bhattacharyya, I . Forbes, F. O. Adurodija, M. J. Carter, Matériels Science 32 1889–1894(1997)

[51] M. V. Venkatashamy « Etude de couches minces de type LiNiVO utilisables en tant 4qu'électrode négative dans des micro batteries au lithium », thèse doctorat, Université Bordeaux 1, France (2003)

[52] N.Orbey, H.Hichri, R.W.Birkmire et TWF Russell EEE 25th PVSC; 13-17, 1996.

[53] E.O.Adurodija ,J. Song ,Thin Solid Films, Vol338, N° 1, 1999, pp. 13-19(7)

[54] F.O. Adurodija, S.K. Kim, S.D. Kim, J.S. Song ,K.H.Yoon, B.T. Ahn ,Solar Energy Materials and Solar Cells 55(1998)pp225—236

[55] Y.B He, T.Kramer, I Osterreicher ,A .Polity ,B .K .Meyer et M.Hardt , Semiconductor. Science et Technology .20(2005)685–692

[56] P.Parretta, M.L.Addonizio,S.Loreti,L.Quercia.M.K.Jayaraj ,journal of crystal Growth 183(1998)pp196-204.

[57] K.T.Ramakrishna Reddy , I. Forbes , R.W. Miles , M.J. Carter , P.K. Dutta, Materials Letters 37(1998) pp 57–62

[58] T. Nakano , T. Suzuki, N. Ohnuki, S.Baba,thin films334(1998)192-195

[59] F.O. Adurodija , M.J. Carter, R. Hill Solar Energy Materials and Solar Cells 37 (1995) pp 203-216

[60] C.Guillen, J.Herrero Solar Energy Materials & Solar Cells 73(2002) pp141–149

[61] C.Dzinonk, H.Metzner,S.Hessler ,H.E.Mahnke .Thin solid Films 299(1997)38-44

[62] F.O.Adurodija , J.song,S.D.Kim, S.H.Kim ,K.H .Yoom, B.T.Ahn .Thin solid Films 338(1999)pp13-19

[63] M.Gossla , H. Metzner , H.-E. Mahnke,Thin Solid Films 387 (2001)pp77-79

[64] Erwan Lennon « Microfluxmètre réalisé par des procédés de gravure et d'électrodéposition : vers une application à la microscopie thermique », thèse doctorat Université JOSEPH FOURIER (France).

[65] A.Ihlal , K. Bouabid , D. Soubane , M. Nya , O. Ait-Taleb-Ali , Y. Amira , A.Outzourhit, G. Nouet ThinSolidFilms515 (2007) pp 5852–5856.

[66] R.P. Wijesundera,W. Siripala , Solar Energy Materials et SolarCells 81(2004)pp147–154

[67] S.Nakamura ,A.Yamamoto, Solar Energy Materials & Solar Cells 75(2003) pp81–86

[68] P.Prosini , M. LAddonidzio, A. Antonaia, S. Loreti ,Thin Solid Films 288 (1996)pp90-94

[69] P. J. Sebastian, A.M. Fernandez, A. Sfinchez, Morelos, Mexico, Solar Energy Materials and Solar Cells 39 (1995) pp55-60

[70] M. Ohring" The Materials Science of thin films "Academic Pres the United States of America 1992

[71] G. Dennler « Dépôts PECVD de Composés de Silicium sur polymères : étude de la première phase des dépôts » thèse doctorat, université Paul Sabatier (2002).

[72] P. Aubreton . « Simulation par la méthode de monte Carlo des phénomènes physiques intervenant dans l'élaboration de films réalises par co-évaporation par faisceaux d'électrons », thèse doctorat université de Limoges (2005) .

[73] J. Arturo « Elaboration du carbure et nitrure de titane par des procèdes chimique et physiques en phase vapeur caractérisation de la microstructure », thèse doctorat, université Bordeaux (2002)

[74] M. Baatouche « Etude structurale des interfaces d'une couche mince en YBaCu3O7-δ déposée sur différents substrats ».thèse magistère Université de Batna Alger (2005)

[75] J. Villain, A. Pinpinelli, « Physique de la Croissance Cristalline ».Ed. Eyrolles. 1995.

[76] A. Richarbt et I.Richrbt « les évaporation sous vide », Edition IN FINE, Pari 2000.

[77] D. Vaufrey « Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques » thèse doctorat Ecole Centrale de Lyon (2003)

[78] DIETER K. SCHRODER « Semiconductor Material and device characterization " 3eme Edition IEEE PRESS ,WILEY INTRESCIENCE ,Canada (2006)

[79] J.P. Eberhart, "Analyse Structurale et Chimique des Matériaux", Ed Dunod (1989)

[80] J. PENG « Détermination des contraintes résiduelles dans des revêtement par diffraction des rayons X en faible incidence » thèse doctorat L'École Nationale Supérieure D'Arts et Métiers (2006).

[81] A. Helfen, "Elaboration et caractérisation d'un nouvel électrolyte solide pour les piles à combustible : δ-Bi_2 O_3", Thèse de doctorat, Université de Marne la Vallée, Soutenue le 12 juillet 2004.

[82] D.B. Williams and C.B. Carter, "Transmission Electron Microscopy", Tome I, *Plenum Press* (1996).

[83] EBERHART J.-P., Analyse structurale et chimique des matériaux, 19972éme cycle universitaire école d'ingénieur Dunod, paris 1997.

[84] S. Fakhfakh « Etude des phénomènes de charge des matériaux diélectriques soumis a une irradiation électrique permanente »
Thèse de Doctorat de l'Université de Reims Champagne-Ardenne 2004.

[85] W.K. Jean, M.G. Zambelli « Introduction à la science des matériaux » presse poly techniques et universitaire Romandes ,2éme édition ,Lausanne (1995)

[86] Daniel David et Renand Caplin "Méthodes usuelles de caractirisation de surface", Exrolles (1988).

[87] W.A. Lanford , P. Pelicon b, B. Zorko b, M. Budnar Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 190 (2002) 410–413

[88] C. Richard Brundle Charles A. Evans, Jr. Shaun Wilson "Encyclopaedia of materials characterisation "Butxetworch-Heinemann, a division of Reed Publishing (USA) 1992

[89] D.David et R Caplin « Méthodes usuelles de caractérisation de surface », EXROLLES (1988)

[90] C. SABATHIER » Effets de l'irradiation dans une Perovskite : utilisation de cette matrice pour un conditionnement des actinides. »Université de PARIS-SUD

[91] C.Guillen,J.Herrero, Solar Energy Materials & Solar Cells 73(2002) pp141–149

[92] K .T.Ramakrishna Reddy, I.Forbes, R.W.Miles Applied Surface science 169-170(2001)pp387-391.

[93] A. Ihlal , K. Bouabid , D. Soubane , M. Nya , O. Ait-Taleb-Ali , Y. Amira ,A. Outzourhit , G. Nouet .Thin Solid Films 515 (2007) 5852–5856

[94] Sang Deok Kim, Hyeong Joon Kim, Kyung Hoon Yoon, Jinsoo Song Solar Energy Materials & Solar Cells 62 (2000) 357}368

[95] S. Jost, F. Hergert, R. Hock, J. Schulze, A. Kirbs, T. VoX, M. Purwins Solar Energy Materials & Solar Cells 91 (2007) 1669–1675

[96] T. Pisarkiewicz, H. Jankowski,Vacuum 70 (2003) 435–438

[97] A.C. Rastogi, K.S. Balakrishnan, R.K. Sharma, Kiran Jain;Thin Solid Films 357 (1999) 179-188

[98] R.W. Miles, K.T. Ramakrishna Reddy1, I. Forbes. Crystal Growth 198/199 (1999) pp316-320

[99] Yi-Chia Chen, Chin C. Lee,Thin Solid Films 283 (1996) 243—246

[100] Aldrin Antony, A.S. Asha, Rahana Yoosuf, R. Manoj,M.K. Jayaraj ,Solar Energy Materials & Solar Cells 81 (2004) 407–417

Résumé

Titre : « Elaboration de bicouches Cu/In et étude des transformations interfaciales »

Des couches minces polycristallines de cuivre et d'indium sont évaporées thermiquement sous vide sur des substrats non chauffés de verre, de silicium polycristallin et de silicium monocristallin. L'épaisseur du film de cuivre est fixée égale à 1000 Å, alors que les valeurs des épaisseurs des films d'indium sont égales environ à 1500 et 2600 Å pour les 2 séries d'échantillons préparés. Les échantillons sont recuits sous vide à 120°C pendant différents temps de maintien.

Après déposition, la diffraction des rayons X (DRX) montre que des réactions interfaciales entre les deux films ont lieu, conduisant à la formation du composés CuIn et $CuIn_2$ de l'alliage Cu-In .L'analyse par la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) met en évidence l'interdiffusion atomique à l'interface et la présence d'oxygène comme impureté. La microstructure, obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB), dépend fortement de la nature du substrat.

Le traitement thermique conduit à la consommation totale des films Cu et In au profit de l'alliage Cu-In constitué essentiellement du composés $CuIn_2$/CuIn et à l'apparition de la phase $Cu_{11}In_9$.

Mots clés : Cu, In, couches minces, interface, interdiffusion, alliage Cu-In,

Summary

Title: "Elaboration of Cu/In bilayers and study of the interfacial transformations"

Copper and indium polycrystalline thin films are sequentially thermal evaporated under vacuum on unheated glass, poly-and monocrystalline silicon substrates. The Cu films thickness is fixed equal to 1000 Å, whereas the values of In films thicknesses are equal to 1500 and 2600 Å for the 2 prepared samples series. The samples are heat treated in vacuum at 120°C for different periods.

After deposition, the X-ray diffraction (XRD) technique shows that interfacial reactions between Cu and In films occur, leading to the formations of CuIn/$CuIn_2$ compounds of the Cu-In alloy. The Rutherford spectroscopy (RBS) confirms the atomic interdiffusion at the Cu/In interface and the presence of the oxygen at impurity. The microstructure, obtained by scanning electron microscopy (SEM), depends strongly on the substrate nature.

The heat treatment leads to the total consumption of Cu and In films to benefit of Cu-In alloy formed principally by $CuIn_2$/CuIn compounds and the apparition of the $Cu_{11}In_9$ phase.

Keywords: Cu, In, thin films, interface, interdiffusion, Cu-In alloy

ملخـــص

عنوان: « تحضير شرائح رقيقة ثنائيةCu/In و دراسة التحولات عند الحد الفاصل »

الشرائح الرقيقة المتعددة البلورات للنحاس و الانديوم بخرت حراريا تحت الفراغ على مساند غير مسخنة من الزجاج ،السيليسيوم متعدد البلورات و وحيد البلورة .سمك شرائح النحاس ثبت في 1000 Å في حين قيم سمك شرائح الانديوم كانت في حدود 1500 و Å 2600 لسلسلتي العينات المحضرة .بعد الوضع ، انعراج الأشعة X (DRX) بينت تكوين المركبين $CuIn_2$/ CuIn لسبيكة Cu-In

التحليل بمطيافية الانتشار الخلفي لردرفورد (RBS) أوضحت الانتشار المتبادل الدري عند الحد الفاصل و وجود الأكسيجين كشائبة.المكرومجهرية المتحصل عليها بالمجهر الالكتروني الماسح (MEB) تتعلق كثيرا بطبيعة المسند . المعالجة الحرارية أدت إلى استهلاك كلي للشرائح Cu وIn لفائدة السبيكةCu-In المتكونة من المركبين $CuIn_2$/ CuIn و إلى ظهور الطور Cu_9In_{11}.

الكلمات المفتاحية :Cu، In ، الشرائح الرقيقة،الحد الفاصل ، الانتشار المتبادل،السبيكة Cu-In.

Résumé

Titre : « Elaboration de bicouches Cu/In et étude des transformations interfaciales »

Des couches minces polycristallines de cuivre et d'indium sont évaporées thermiquement sous vide sur des substrats non chauffés de verre, de silicium polycristallin et de silicium monocristallin. L'épaisseur du film de cuivre est fixée égale à 1000 Å, alors que les valeurs des épaisseurs des films d'indium sont égales environ à 1500 et 2600 Å pour les 2 séries d'échantillons préparés. Les échantillons sont recuits sous vide à 120°C pendant différents temps de maintien.

Après déposition, la diffraction des rayons X (DRX) montre que des réactions interfaciales entre les deux films ont lieu, conduisant à la formation des composés CuIn et $CuIn_2$ de l'alliage Cu-In .L'analyse par la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) met en évidence l'interdiffusion atomique à l'interface et la présence d'oxygène comme impureté. La microstructure, obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB), dépend fortement de la nature du substrat.

Le traitement thermique conduit à la consommation totale des films Cu et In au profit de l'alliage Cu-In constitué essentiellement des composés $CuIn_2$, CuIn et à l'apparition de la phase $Cu_{11}In_9$.

Mots clés : Cu, In, couches minces, interface, interdiffusion, alliage Cu-In,