



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Med Khider Biskra

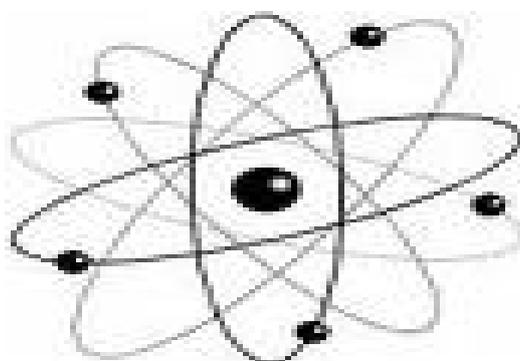
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie



Département des Sciences de la Matière Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique des Matériaux



Mémoire de fin d'étude en Master

Intitulé :

**Elaboration et caractérisation par RX d'oxydes Fer
sous forme de couches minces**

Présenté par:

Djeghbal Afaf

Devant le Jury Composé par :

Boudour Bariza
Lakel Abdelghani
Latrach Farid

M.C. « B »
M.C. « B »
M. A. « A »

Université Med Khider- Biskra
Université Med Khider- Biskra
Université Med Khider - Biskra

Président
Rapporteur
Examineur

Année Universitaire
2017-2018



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

MKTsoft



Remerciement

*Nous remercions Allah le tout puissant de nous
avoir donné le courage, et surtout la patience
d'entamer de et terminer ce travail.*

*Je tiens à remercier vivement à notre encadreur
Lakel abdelghani, qui à proposé le thème de ce
mémoire, et pour ses le guider et le soutenir conseils.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Mme.
Boudour bariza qui me fait l'honneur de présider le
jury de mémoire.*

Je tiens particulièrement à remercier Mr.

Lattrach farid d'être membre de jury.

*Enfin, merci à tous ceux qui ont contribué de près ou
de loin à la réalisation de ce travail.*



Dédicaces

*Je dédie le présent mémoire **A** ma mère **massouda**
et père **Saïd** pour leurs affections et leur amour*

Que dieu les garde et les protège.

***A** ma sœur : **khawla** .*

***A** mes frères: **Walid** et sa femme **Dalila** et
fares et **Djalal** et **Yousef** et pour leurs
encouragements soutiens.*

***A** toute ma famille et **A** tous mes amis.*

Sommaire

Introduction générale	1
References de l'introduction générale.....	2

Chapitre I: Généralités sur les couches minces.

Introduction	5
I.1.Définition des couches minces	5
I.2.Bref historique des couches minces.....	6
I.3.Types de couches minces	7
I.3.1.Dépôts massifs	7
I.3.2. Dépôts granulaires	7
I.3.3. Dépôts atomistiques	7
I.4.Propriétés des couches minces	8
I.5.Étapes de dépôt d'une couche mince.....	9
I.5.1.La source	9
I.5.2.La transport.....	10
I.5.3.Le dépôt	10
I.5.4.L'analyse	11
I.6.Mécanisme de croissance des couches minces	11
I.6.1.La nucléation	11
I.6.2.La coalescence.....	12
I.6.3.La croissance	13
I.7.Energie de surface, modes de croissance	14
I.8.Méthodes d'élaboration des couches minces	15
I.8.1.Dépôt chimique en phase vapeur(CVD)	16
I.8.1.1.La CVD assisté par plasma PECVD (Plasma Enhanced CVD)	16
I.8.1.2. La CVD à basse pression ou LPCVD	17
I.8.1.3.Méthode de spray pyrolyse	18
Spray.....	18
Pyrolyse.....	18
Principe.....	18
I.8.1.4.Méthode de Sol-gel	19
I.8.1.4.1. La méthode de trempage ou "Dip coating"	19
I.8.1.4.2.La méthode de "Spin coating"	19

I.8.1.5. Dépôt par bain chimique (CBD)	20
I.8.2. Dépôt en phase vapeur physique ("PVD")	21
I.8.2.1. Evaporation sous vide	21
I.8.2.2. Dépôt par pulvérisation cathodique	22
I.8.2.3. Ablation laser	22
I.8.2.4. Epitaxie par jet moléculaire	23
I.9. Avantages et inconvénients de PVD et CVD	24
I.10. Applications des couches minces	25
I.10.1. Microélectronique	25
I.10.2. Optique	25
I.10.3. Mécanique	25
I.10.4. Chimie	26
I.10.5. Thermique	26
I.10.6. Magnétique	26
I.10.7. Décoration	26
Références du premier chapitre.....	27

Chapitre II: Techniques d'analyses.

Introduction	32
II. Les paramètres de profil de raie	32
II.1. Paramètre position	32
II.1.1. Position du maximum d'intensité	32
II.1.2. La position du centre gravité	32
II.2. Largeur d'un pic de diffraction	32
II.2.1. Largeur intégrale	32
II.2.2. La largeur à mi-hauteur (FWHM)	33
II.2.3. Le facteur de forme	34
II.3. L'intensité d'un pic de diffraction	34
II.3.1. L'intensité du fond continu	34
II.3.1.1. Fond continu instrumental	34
II.3.1.2. Fond continu d'échantillon	34
II.3.2. Facteur d'atténuation de l'intensité diffractée	34
II.3.2.1. Facteur de multiplicité	34
II.3.2.2. Facteur de température	34

II.3.2.3. L'orientation préférentielle	35
II.3.2. 4. L'extinction	35
II.3.2.4.1. Extinction primaire.....	35
II.3.2.4.2. Extinction secondaire.....	35
II.3.2.5. Facteur de polarisation.....	35
II.3.2.6. Facteur de Lorentz.....	36
II.3.2.7. Correction de Lorentz-polarisation des profils de raie.....	36
II.3.2.7.1. Expression du facteur Lorentz-polarisation.....	36
II.4. Origine des profils de raie	36
II.4.1. Fonction instrumental $g(x)$	37
II. 4. 2. La fonction intrinsèque ou profil vrai $f(x)$	38
II.5. Les types de fonctions représentant le profil de raie	39
II.6. Méthode de convolution des profils de raie	40
II.6.1. Méthode L.W.L (Louër, Weigel et Louboutin)	40
II.7. Diffraction des rayons-X (X-Rays Diffraction, XRD)	42
II.7.1. Principe de fonctionnement	42
II.8. La spectroscopie UV-visible	43
II.9. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	45
II.10. Caractérisation électrique	45
II.10.1. Technique quatre pointes	45
II.11. Détermination du gap optique	47
II.12. Détermination de l'énergie d'Urbach.....	48
Références du deuxième chapitre.....	50

Chapitre III: Résultats et discussion.

Introduction	53
III.1. Préparation des solutions	53
III.2. Préparation de la solution de Fe_2O_3	53
III.3. Nettoyage des substrats.....	54
III.4. Dépôt des couches minces.....	55
III.5. Caractérisations des échantillons et résultats	55
III.5.1. Analyse par diffraction RX.....	55
III.5.2. Enregistrement des rayons X	55
III.6. Détermination la taille moyenne des grains et la contrainte	58

III.6.1. Détermination la taille moyenne des grains	59
III.6.2.Détermination la contrainte	60
III.7.caractérisation optique par spectroscopie UV-Visible	61
III.7.1. Absorbance	61
III.7.2.Détermination de l'énergie du gap (E_g)	63
III.7.3.Détermination de l'énergied'urbach (E_U)	65
III.8.Les caractérisations par spectroscopie FT-IR	67
III.9.Caractérisation électrique	70
Références du troisième chapitre	71
Conclusion générale	73

Introduction générale

Introduction générale:

Le présent travail concerne la recherche d'effet de concentration sur les couches d'oxydes de fer (Fe_2O_3). Il est, sans dire, que les couches minces jouent un rôle primordial dans les nouvelles technologies que ce soit dans le domaine de la métallurgie que dans les semi-conducteurs ou l'optoélectronique et l'optique. Il existe différentes méthodes de fabrication de couches minces. Elles seront décrites chapitre I, dans notre travail pour préparer les couches d'oxyde de fer (Fe_2O_3), nous avons utilisé la méthode spray pyrolyse à la température 450C° cette méthode est caractérisée comme facile à mettre en œuvre et à faible coût [1- 11].

Ce mémoire est organisé en trois chapitres en plus de l'introduction et de la conclusion générale. Le premier chapitre fournit des généralités sur les couches minces ainsi que les différentes applications technologiques et sont décrites les différentes techniques d'élaboration des couches minces.

Dans le chapitre II, nous allons exposer les généralités d'une part sur les profils de raie de diffraction et, d'autre part, sur les méthodes de déconvolution.

Le chapitre III est consacré étudier et analyser et interpréter et discuter des résultats. Et Le but de ce travail est d'optimiser les paramètres d'élaboration qui permettent d'obtenir des couches minces d'oxydes cristallisées et d'étudier l'influence concentration sur des couches minces d'oxyde fer (Fe_2O_3) .en d'étudier l'influence la concentration sur l'énergie du gap E_g et l'énergie d'Urbach E_U et la résistance de la couche R_s , lien de vibration entre les atomes. et la contrainte et la taille moyenne des grains

References de l'introduction générale:

- [1] Ahmmad, B., Leonard, K., Islam, M. S., Kurawaki, J., Muruganandham, M., Ohkubo, T., Kuroda, Y., 2013, Green synthesis of mesoporous hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles and their photocatalytic activity, *Advanced Powder Technology*, 24(1): 160-167.
- [2] Al-Gaashani, R., Radiman, S., Tabet, N., Daud, A. R., 2013, Rapid synthesis and optical properties of hematite (α -Fe₂O₃) nanostructures using a simple thermal decomposition method, *Journal of Alloys and Compounds*, 550: 395-401.
- [3] Al-Saad, K. A., Amr, M. A., Hadi, D. T., Arar, R. S., AL-Sulaiti, M. M., Abdulmalik, T. A., Alsahamary, N. M., Kwak, J. C., 2012, Iron oxide nanoparticles: applicability for heavy metal removal from contaminated water, *Arab Journal of Nuclear Sciences and Applications*, 45(2):335-346.
- [4] Bharathi, S., Nataraj, D., Mangalaraj, D., Masuda, Y., Senthil, K., Yong, K., 2010, Highly mesoporous α -Fe₂O₃ nanostructures: preparation, characterization and improved photocatalytic performance towards rhodamine B (RhB), *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(1): 015501-015509
- [5] Cabañas, M. V., Vallet-Regí, M., Labeau, M., González-Calbet, J. M., 1993, Spherical iron oxide particles synthesized by an aerosol technique, *Journal of Materials Research*, 8(10): 2694-2701.
- [6] Cao, Y., Luo, H., Jia, D., 2013, Low-heating solid-state synthesis and excellent gas-sensing properties of α -Fe₂O₃ nanoparticles, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176: 618-624.
- [7] Chaudhari, N. K., Kim, M.-S., Bae, T.-S., Yu, J.-S., 2013, Hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles on vulcan carbon as an ultrahigh capacity anode material in lithium ion battery, *Electrochimica Acta*, 114: 60-67.
- [8] Cui, H., Liu, Y., Ren, W., 2013, Structure switch between α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ during the large scale and low temperature sol-gel synthesis of nearly monodispersed iron oxide nanoparticles, *Advanced Powder Technology*, 24(1): 93-97.

Introduction générale

[9] Cuong, N. D., Khieu, D. Q., Hoa, T. T., Quang, D. T., Viet, P. H., Lam, T. D., Hoa, N. D., Hieu, N. V., 2015, Facile synthesis of α -Fe₂O₃ nanoparticles for high-performance CO gas sensor, Materials Research Bulletin, 68: 302-307.

[10] Fouda, M. F. R., El-Kholy, M. B., Moustafa, S. A., Hussien, A. I., Wahba, M. A., El-Shahat, M. F., 2012, Synthesis and characterization of nanosized Fe₂O₃ pigments, International Journal of Inorganic Chemistry, ID989281 (9p).

[11] TOUFIC J D," Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques", Thèse Doctorat, Université de Louis Pasteur -Strasbourg I, 2007.



Chapitre I

Généralités sur les couches minces



Introduction :

Dans ce chapitre nous étudierons les généralités des couches minces , le concept des couches minces et leurs principales caractéristique , ainsi que les technique utilisées dans la composition , les couches minces ont considérablement évolué et a couvert la plupart des domaines , dans notre recherche nous allons utiliser une méthode spray en préparation.

I.1.Définition des couches minces :

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques[1].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bi dimensionnalité sera important, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil ; l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [2].

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un substrat sur lequel elle est construite. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influe très fortement sur les propriétés structurales de la couche. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple. Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante : une couche mince est anisotrope par construction [2].

En pratique on peut distinguer deux grandes familles de méthodes, celles qui font appel à un gaz porteur pour déplacer le matériau à déposer d'un récipient au substrat et qui s'apparentent aux techniques de diffusion utilisées dans la fabrication des composants actifs,

et celles qui impliquent un environnement à pression très réduite et dans lesquelles le matériau à déposer sera véhiculé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique. [2].

I.2. Bref historique des couches minces:

Les couches minces sont utilisées depuis des centaines d'années. L'émaillage constitue un exemple de réalisation connu depuis l'antiquité. Elles sont utilisées dans des domaines d'applications, aussi variés que l'optique avec les couches réfléchissantes (miroirs), le domaine électrique avec les couches conductrices métalliques, la mécanique avec les couches résistantes à l'usure et la chimie avec les couches protectrices. Les couches minces ont connu un essor industriel important au milieu du 20^{ème} siècle, majoritairement dans les applications optiques, puis électroniques [3].

Le développement de la microélectronique a pour point de départ l'invention des premiers transistors à la fin des années 1940. Les premiers circuits intégrés sont apparus quelques années plus tard (1958) utilisant grandement les matériaux en couches minces tels que des couches métalliques, des couches semi-conductrices, des couches d'oxydes diélectriques. [3].

L'industrie microélectronique a largement exploité le silicium. Ce matériau a la particularité d'être semi-conducteur, d'être abondant dans la nature et d'avoir une liaison tétravalente. On peut citer l'alliage dérivé Si-Ge, semi-conducteur du groupe IV-IV, et les alliages In-As et Ga-As du groupe III-V comme étant grandement étudiés. En ce qui concerne les oxydes, les recherches sont moindres et surtout plus récentes. Cependant, on peut citer les avancées dans l'élaboration, la caractérisation microstructurale et la compréhension des propriétés des couches d'oxydes épitaxiaux semi conductrices, supraconductrices, ferroélectrique, ou ferromagnétique. [3].

Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique, la photonique, le magnétisme dans ses applications pour les capteurs, les micro-actionneurs ou encore l'enregistrement magnétique (stockage de grande densité). [3].

I.3.Types de couches minces :

Les couches minces peuvent être classées en fonction de la taille des espèces qui les constituent, mais aussi selon le nombre de couches (monocouche ou multicouches), selon le nombre de composés ou de phases (multi-phases), selon la composition des phases et selon que les composés sont uniformes ou non.

Dans ce qui suit, nous présenterons les définitions et les classifications utilisées pour les couches minces en fonction de la taille des espèces. On distingue trois types de dépôts [4]:

I.3.1.Dépôts massifs :

Sont constitués par des particules d'une taille supérieure à cent micromètres. Ils se caractérisent par une grande quantité de matière déposée en une seule fois. Leurs applications bien connues sont la peinture, l'impression, la projection thermique ou le soudage. [4].

I.3.2. Dépôts granulaires :

Sont constitués par des espèces dont les dimensions varient entre quelques dizaines et une centaine de micromètres. L'industrie concernée par ce type de dépôts est l'aéronautique ainsi que l'industrie automobile [4].

I.3.3. Dépôts atomistiques :

Sont les films minces dont l'épaisseur est inférieure à 10 μ m. Ils sont constitués par des molécules, des atomes ou des ions où leur source est un matériau appelé cible qui peut être un solide, un liquide ou un gaz. La cible peut prendre la configuration d'une poudre, un fil ou un barreau, c'est sa composition chimique et la distribution interne des éléments qui déterminent et influencent la composition du dépôt. Ces dépôts sont essentiellement employés dans l'industrie électronique, mécanique et les domaines esthétiques. . Leurs propriétés sont influencées par les propriétés physico-chimiques du matériau de dépôt, mais aussi par d'autres conditions technologiques et d'exploitation [4].

I.4. Propriétés des couches minces :

Une couche dite mince est un objet dont l'une des dimensions géométriques est très faible (de quelques dizaines nanomètres à quelques micromètres). Cela explique un rôle essentiel des interactions surfacique dans l'établissement des propriétés physique de ces objets .d'ailleurs c'est la raison principale pour laquelle les propriétés physique des couche mince différent de manière significative de celles des corps massique. L'aire totale des grains cristallins est supérieure à celle des deus faces d'une couche mince. Par conséquent, l'effet de frontières des grains cristallins sur les propriétés d'une couche mince prévaut généralement sur celui de ses faces. Ainsi, les propriétés physiques d'une couche mince dépendent essentiellement de sa morphologie interne.

En général, les couche mince utilisées dans les applications pratique sont poly cristallines; leur état est métastable, hors de l'équilibre et éloigné du minimum énergétique. D'un point de vue microscopique, elles se composent de grains cristallins enrichis par des défauts qui sont séparés par des zones enrichies par des impuretés (Figure. I .1) [5].

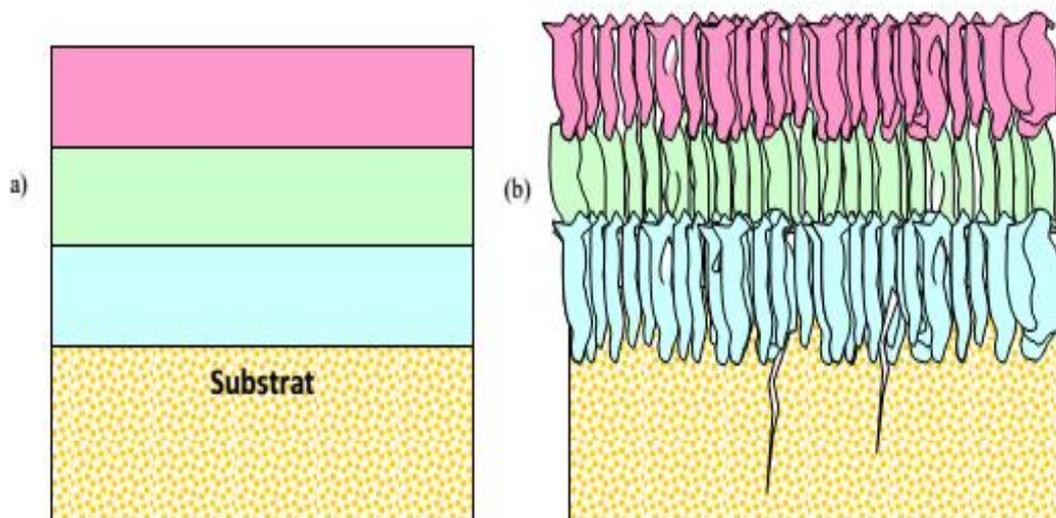


Figure I.1 : Structure des couches minces : a) théorique ; b) réelle [5].

I.5.Étapes de dépôt d'une couche mince :

Comme il est illustré sur la figure. I.2, le dépôt d'une couche mince se fait selon quatre étapes. [6]

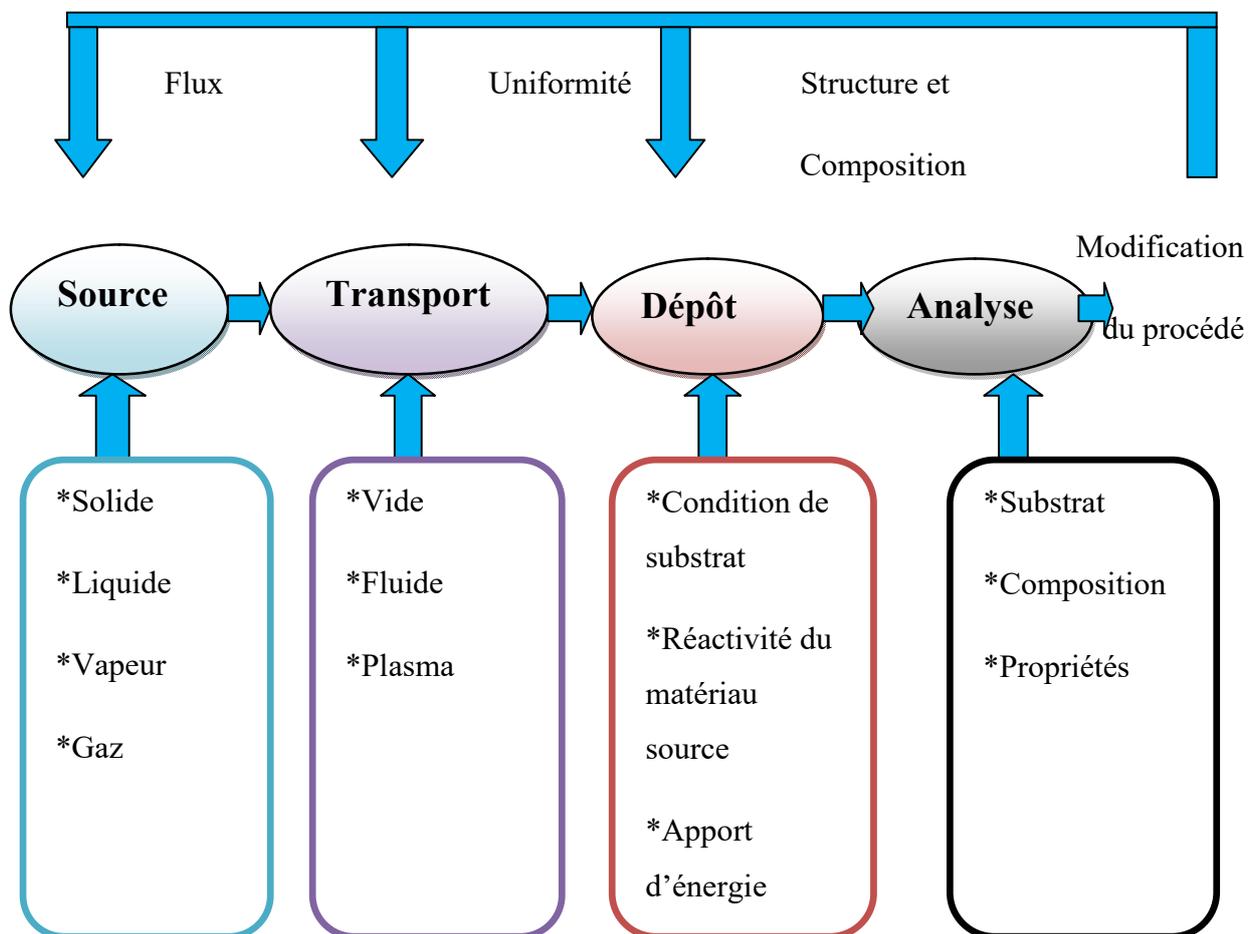


Figure I.2: Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces [7]

I.5.1.La source :

Elle constitue le matériau de base du film mince à déposer. Elle peut être sous forme solide, liquide, vapeur ou gazeuse. [6] Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs "pulvérisation". L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD "physicalvapordeposition".[8]

La source solide est occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique. Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées. " [8]

Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connues sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur, CVD " Chemicalvapor déposition " [8]

I.5.2.Le transport :

Dans l'étape de transport, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un élément important, plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport, un vide poussé ou un fluide "principalement des gaz ". Dans le cas d'un vide poussé, les molécules, provenant de la source et allant vers le substrat, traversent le milieu selon des lignes droites, tandis que dans un milieu fluide elles subissent plusieurs collisions au cours de leurs transports. Dans le vide, l'uniformité du flux qui arrive sur le substrat est déterminée par la géométrie, tandis que dans un fluide il est déterminé par le débit du gaz et par la diffusion des molécules de la source dans les autres gaz présents. [9]

Souvent, les procédés qui utilisent un vide poussé sont équivalents aux procédés PVD alors que ceux qui utilisent un débit fluide sont des procédés CVD. Cette définition n'est pas toujours confirmée. Il existe plusieurs procédés de dépôt physique en phase vapeur qui opèrent dans un vide poussé, d'autres, comme l'ablation laser et la pulvérisation opèrent souvent à des grandes pressions caractéristiques du fluide. De la même manière on trouve que la majorité des procédés de dépôts par CVD opèrent à des pressions modérées. [9]

Plusieurs procédés de dépôt de couches minces utilisent un milieu plasma. En effet, la grande quantité d'énergie contenue dans ce milieu permet, à faible température, l'activation de la formation des couches. La pression de travail d'un plasma peut être celle d'un fluide. [9]

I.5.3.Le dépôt :

La troisième étape dans les procédés d'élaboration des films minces est le dépôt du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence. Le comportement de déposition est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les trois principales conditions de la surface du substrat. Ces dernières sont l'état

de surface "Rugosité, niveau de contamination, potentiel chimique avec le matériau qui arrive", la réactivité du matériau arrivant sur cette surface " Coefficient de collage" et l'énergie déposée sur la surface " Température de substrat, Photons, Ions positifs"[10].

I.5.4.L'analyse :

La dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de l'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes.

Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné. [11].

I.6.Mécanisme de croissance des couches minces :

La croissance d'une couche mince s'effectue en plusieurs étapes :

- L'arrivée ou l'adsorption des atomes (ou molécules) sur la surface du substrat.
- La diffusion en surface des atomes.
- L'interaction entre les atomes déposés et/ou ceux du substrat pour la formation de liaisons stable
- La nucléation de la couche.
- La croissance en volume.

- La diffusion des atomes en volume dans la couche et/ou dans le substrat. Divers processus physico-chimiques et plusieurs modes de croissance peuvent intervenir lors de ces étapes de croissance. Ils dépendent en particulier des paramètres concernant le procédé d'élaboration de la couche (énergie des espèces, température de dépôt,...) et des matériaux mis en jeu (atomes déposés et substrat)

Il existe différentes approches pour décrire ces mécanismes, selon l'échelle considérée, depuis le macroscopique jusqu'au microscopique, et selon le stade de croissance envisagé[12].

I.6.1.La nucléation :

C'est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné, de points de transformation à partir

desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique.

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

Ces "clusters" appelés également nuclei, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie.[13]. L'étape de la nucléation est représentée sur la (figure I.3).

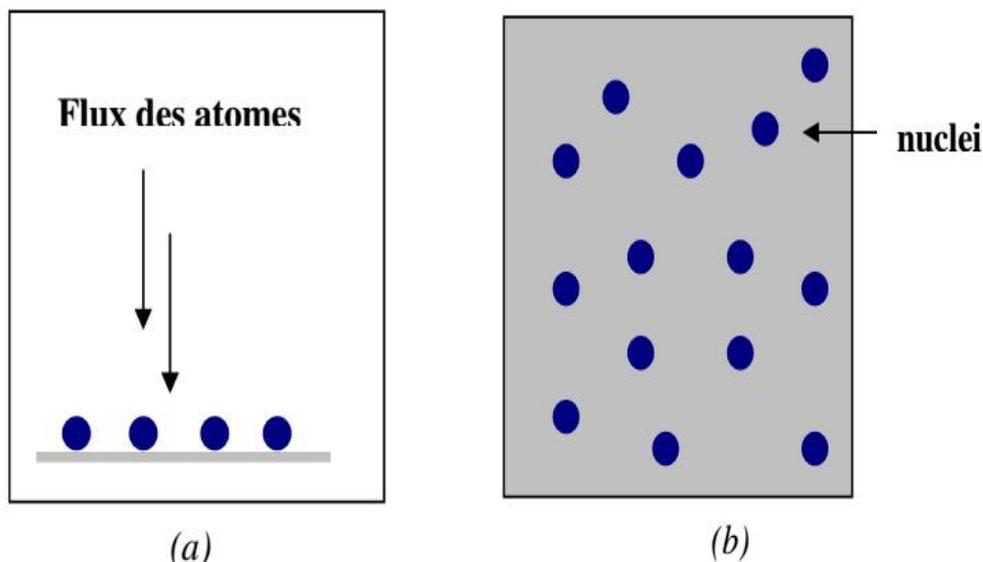


Figure I.3 : Schéma de la nucléation des couches minces.

(a) : l'arrivée des atomes sur un substrat.

(b) : la morphologie du substrat [13].

I.6.2. La coalescence :

Les nucleus croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Celle-ci ainsi que la taille moyenne de ces nucleus aussi appelés îlots dépendent d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, de la diffusion

thermique, de la température du substrat, de la topographie et de la nature chimique des substrats.

Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par apport d'espèces pulvérisées. En général la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire. [12]. La figure I.4 représente la phase de la coalescence.

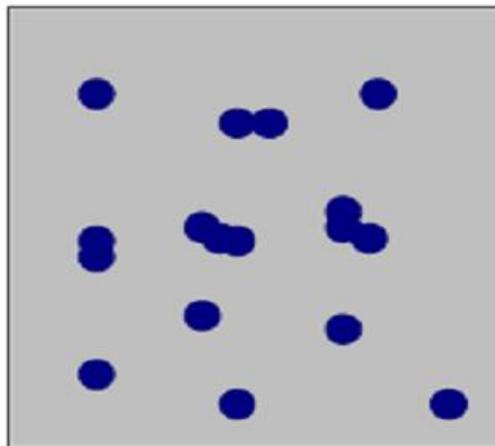


Figure I.4: un schéma qui représente la coalescence [12].

I.6.3.La croissance :

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

Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous. [14].

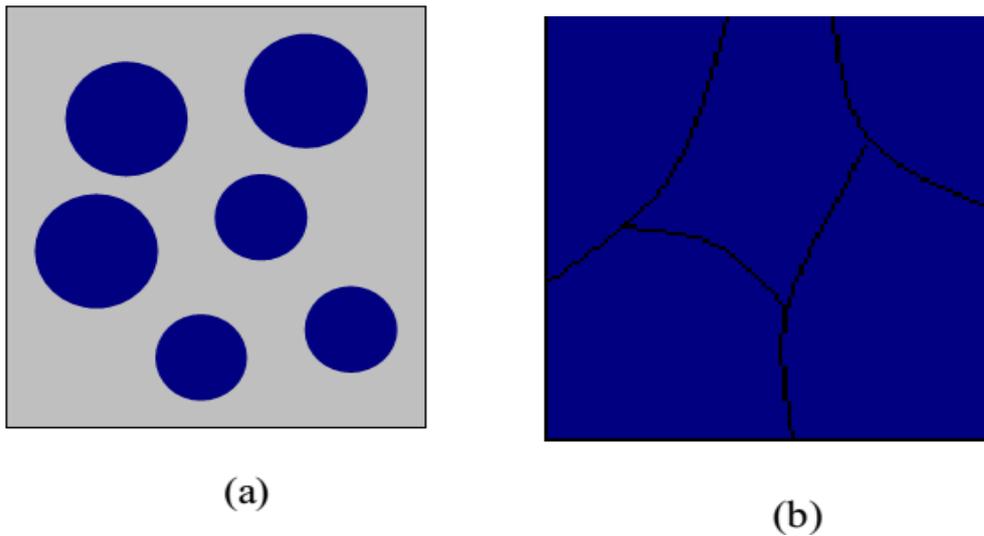


Figure I.5 : la croissance des couches minces

(a) : étape après coalescence.

(b): la croissance.[14].

I.7.Energie de surface, modes de croissance :

Lorsqu'on dépose un matériau B sur un support A, le matériau B ne va pas s'étaler obligatoirement pour recouvrir la surface de A. Expérimentalement, trois modes de croissance sont observables : le mode de croissance bidimensionnel (2D), où le matériau B se dépose couche atomique après couche atomique sur A, couramment appelé mode de croissance Frank-Van der Werwe, le mode de croissance tridimensionnel (3D), où le matériau B pousse en îlots 3D sur A, mode appelé Volmer-Weber, et un mode mixte qui commence par une croissance 2D puis devient 3D au bout d'une certaine épaisseur critique, appelé usuellement mode de croissance Stranski-Krastanov [14]. Tous ces modes sont présentés dans la figure I.6.

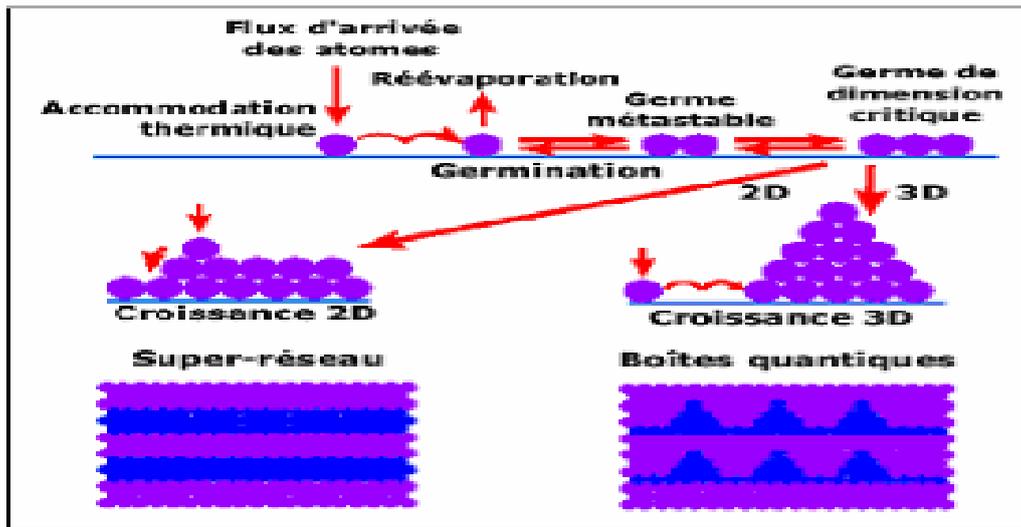


Figure I.6 : les modes de croissance de couches minces [14]

I.8.Méthodes d’élaboration des couches minces :

Il existe différentes techniques de dépôt des couches minces. Elles peuvent être divisées en deux catégories basées sur la nature du processus qui est soit physique ou chimique. La classification de ces méthodes de dépôts est présentée sur le schéma de la figure I.7.[15].

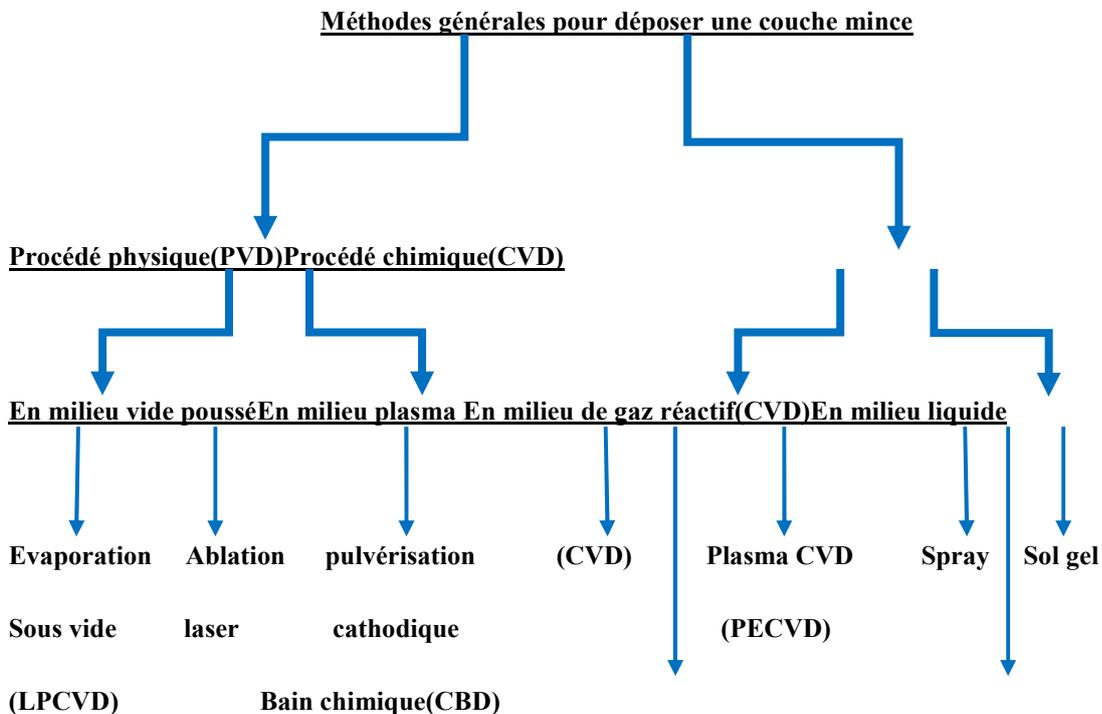


Figure I.7 : Schéma de la classification des procédés de dépôt de couches minces. [15].

I.8.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Les techniques de dépôt chimique en phase vapeur impliquent comme leur nom l'indique la formation d'un film sur un substrat à partir de réactions chimiques entre précurseurs mis sous leurs formes gazeuses au moyen d'une énergie d'activation. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte ou sont placés les substrats chauffés. Cette réaction chimique nécessite un apport de chaleur du substrat, réalisé soit par effet joule, induction, radiation thermique ou laser.

Dans cette technique, plusieurs paramètres entre en jeux, tel que la température, la pression, la présence d'un plasma, la nature des produits volatils...etc. Ceci a donné naissance à des variantes du CVD classique.

La technique CVD comprend donc une grande variété de procédé de dépôt, elle constitue un excellent moyen d'obtenir des films de bonne qualité en termes de morphologie et de propriétés électriques. Or elle présente beaucoup d'inconvénients, par exemple des difficultés matérielles et des dispositifs expérimentaux assez complexe et coûteux. [16].

I.8.1.1. La CVD assisté par plasma PECVD (Plasma Enhanced CVD) :

Le dépôt PECVD est fondé sur la réaction d'espèces ou d'éléments à déposer à basse température grâce à l'apport d'énergie sous forme électromagnétique (source radiofréquence en général). Cette technique évite donc des passages à haute température qui peut entraîner une redistribution des dopants par exemple. Toutefois, afin d'améliorer la qualité du matériau des couches déposées, il est nécessaire de chauffer « légèrement » les substrats (quelques centaines de degrés éventuellement).

Cependant, en raison des températures très basses, l'élimination des produits de réaction parasites est difficile, et on observe parfois leur incorporation dans les films en croissance. De plus, le bombardement du substrat par des particules énergétiques peut entraîner la création de défauts microstructuraux et de contraintes résiduelles importantes. [17].

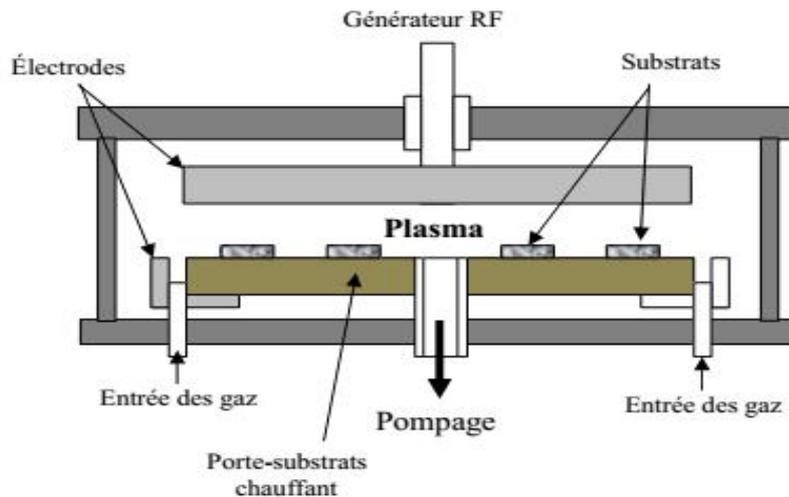


Figure I.8: Four à platine porte -substrat horizontal [17].

I.8.1.2. La CVD à basse pression ou LPCVD :

La technique LPCVD. Cette technique consiste à réaliser un dépôt chimique en phase vapeur à basse pression. Ce dépôt s'effectue normalement dans un four à mur chaud à des températures de l'ordre de 500 à 600 °C [17].

On peut injecter les gaz qui réagissent et qui synthétisent le matériau à déposer. Pour ce type de dépôt les paramètres les plus importants sont la pression et la température. De ces paramètres, dépendent la morphologie du matériau qui conditionne ainsi les propriétés électriques. L'utilisation du vide augmente le prix de la mise en œuvre globale de cette technique ; ceci peut être vu comme un inconvénient du fait qu'elle s'intègre plus difficilement dans une chaîne industrielle. [17].

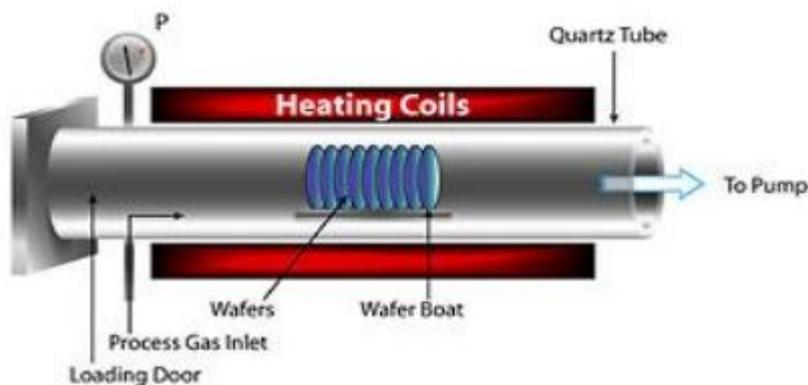


Figure I.9 : Méthode LPCVD. [18].

I.8.1.3.Méthode de spray pyrolyse :

(Spray pyrolyse) est le nom le plus courant donné à cette technique. Il compose de: spray et pyrolyse. [19].

Spray :

Est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur. [19].

Pyrolyse :

Vient de pyrolytique et indique le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. Pour déclencher la réaction chimique entre les composés. [19].

Principe :

Cette méthode repose sur la pulvérisation d'une solution contenant les atomes à déposer, généralement des chlorures ou des nitrates qui sont facilement solubles dans l'eau ou l'alcool. La solution est pulvérisée sur une surface chaude où il se produit une réaction chimique qui permet d'obtenir un film mince après évaporation des produits volatils de la réaction. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique en surface. L'avantage de cette technique est sa simplicité, elle ne nécessite pas de groupement de pompage comme la quasi-totalité des méthodes des dépôts de couche mince [20].

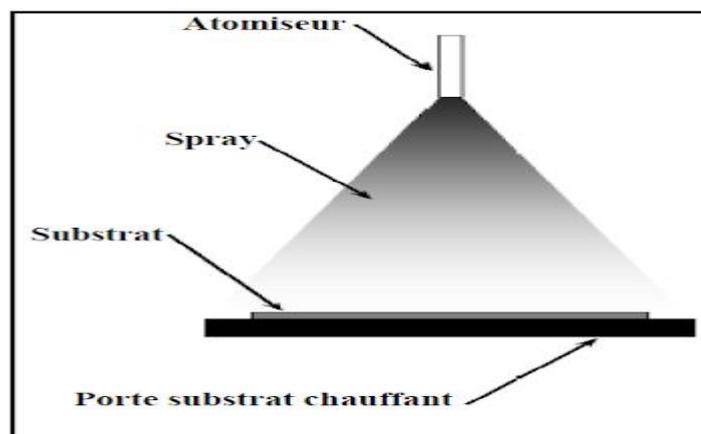


Figure I.10:Diagramme schématisé d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

[21].

I.8.1.4.Méthode de Sol-gel :

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxydes métallique, céramiques et verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces " sols" vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état " GEL ". Ces gels dits " humides " sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel). Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes [22].

I.8.1.4.1.La méthode de trempage ou "Dipcoating" :

Le principe est de plonger le substrat dans une solution contenant le précurseur. Après chaque trempage, le substrat est séché et recuit sous air ou sous atmosphère d'oxygène, ces deux opérations (trempage et recuit) sont répétées plusieurs fois afin d'obtenir des couches minces [22].

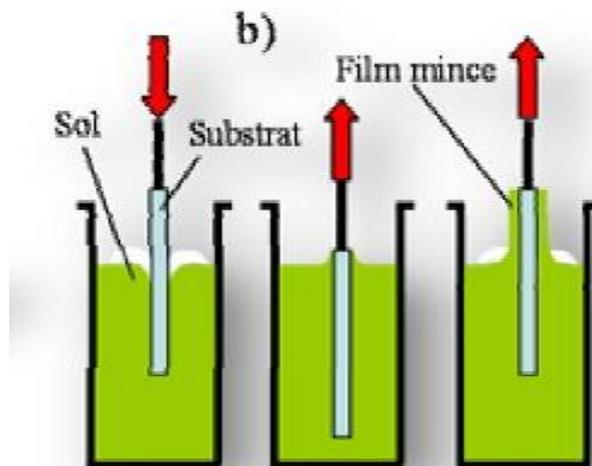


Figure I.11 : Etapes de dépôt par dip- coating [24].

I.8.1.4.2.La méthode de " spin-coating" :

Le spin-coating ou centrifugation consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge. [23]

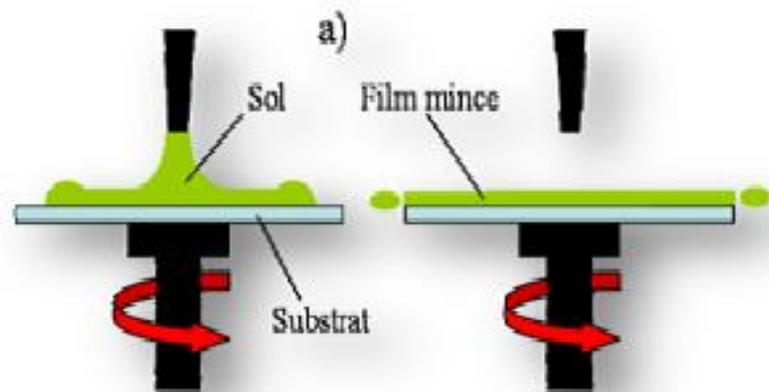


Figure I.12 : Schéma illustratif du dépôt par spin-coating [24]

I.8.1.5. Dépôt par bain chimique (CBD) :

Cette technique se base sur la précipitation du composé que l'on souhaite obtenir sur un substrat plongé dans la solution chimique contenant les précurseurs de la réaction de précipitation. Les réactions chimiques mettant en jeu les précurseurs dissous (solution aqueuse) a généralement lieu à température modérée ($T < 100^{\circ}\text{C}$). Les avantages de cette méthode de dépôt sont un faible coût de mise en œuvre, une bonne reproductibilité, une maîtrise aisée de l'épaisseur déposée par le contrôle de la température du bain, du pH de la solution chimique, ou encore de la concentration en précurseurs. [26]

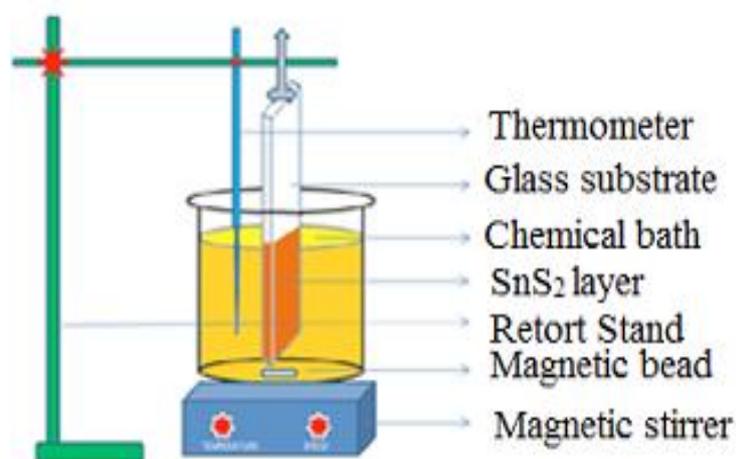


Figure I.13 : Dispositif expérimental utilisé pour la préparation de couches minces par CBD [27]

I.8.2. Dépôt en phase vapeur physique ("PVD") :

Les méthodes physiques sont, en général, caractérisées par la source d'atomes à déposer, qui est très localisée. Le libre parcours moyen des atomes émis, doit être supérieur aux dimensions de l'enceinte où se développe la déposition de la couche mince pour atteindre les substrats et réduire à zéro la probabilité de collision des atomes évaporés avec les atomes des gaz résiduels. Ces conditions imposent déjà une pression de travail très faible ($\leq 10^{-6}$ Torr). Parmi ces méthodes, nous citons l'évaporation sous vide, l'épitaxie par jet moléculaire, la pulvérisation cathodique, le dépôt par laser pulsé, Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique, par exemple les couches sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution. [28].

I.8.2.1. Évaporation sous vide:

L'évaporation sous vide est une technique qui consiste à évaporer le matériau à déposer en le chauffant à une température supérieure à sa température de fusion [29]. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir.

Les vapeurs du matériau à déposer sont obtenues en chauffant celui-ci par différents moyens : effet Joule, induction d'un champ magnétique, canon à électron, faisceau laser ou arc électrique. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa). [29].

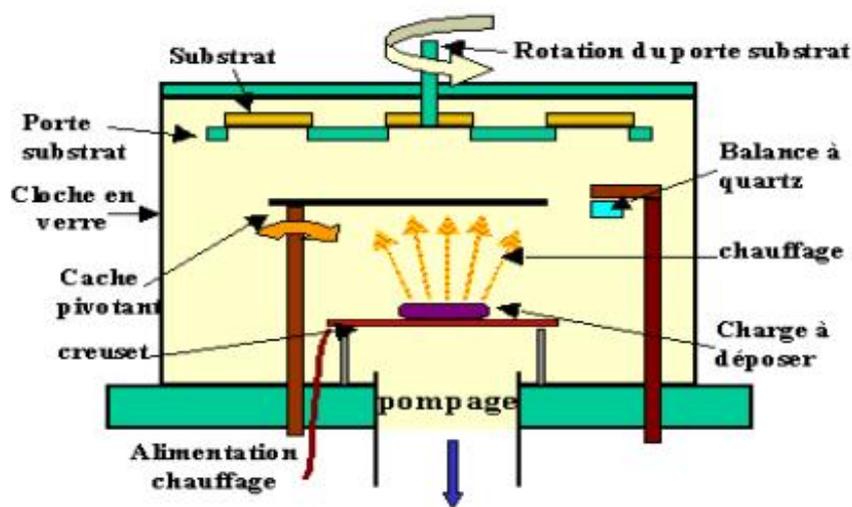


Figure I.14 : Bâti de dépôt par évaporation thermique sous vide. [30].

I.8.2.2. Dépôt par pulvérisation cathodique:

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible). Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [31].

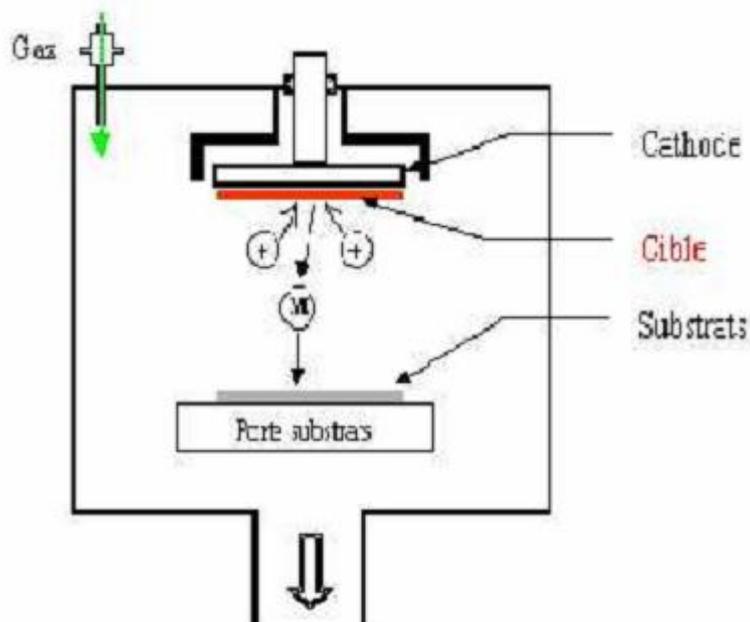


Figure I.15: Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [31].

I.8.2.3. Ablation laser :

L'ablation laser (PLD pour Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser, figure (I-16) puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts). La longueur d'onde du laser doit d'être compatible avec la bande d'absorption du matériau à évaporer [32]

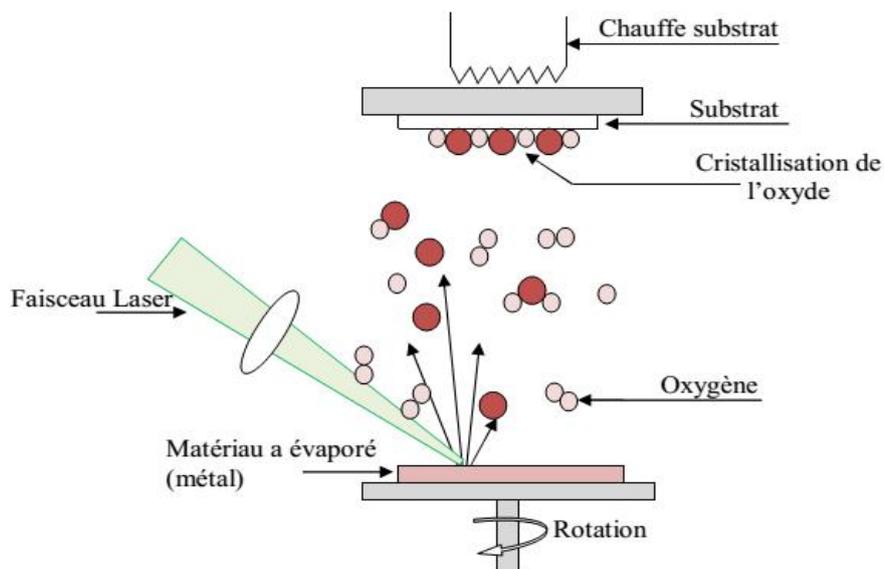


Figure I.16 : Présentation schématique de l'ablation laser [32]

I.8.2.4.Épitaxie par jet moléculaire :

L'épitaxie par jets moléculaires (ou MBE pour MolecularBeamEpitaxy) est une technique qui consiste à envoyer des molécules à la surface d'un substrat dans un vide très poussé afin d'éviter tout choc ou contamination sur le parcours.

Elle permet de faire croître des échantillons nanostructurés de plusieurs cm² à une vitesse d'environ 1nm par minute (voir la figure I.17).

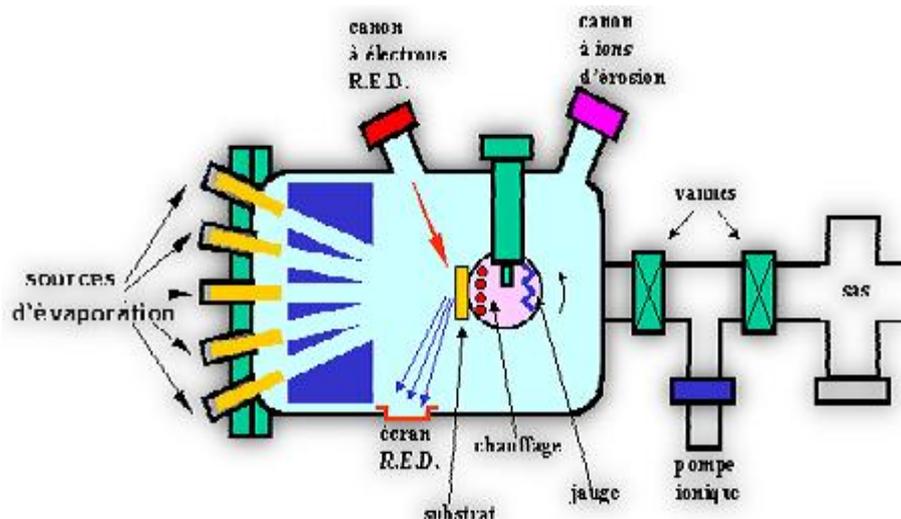


Figure I.17 : Bâti d'épitaxie par jet moléculaire, EJM, ou MolecularBeam Epitaxy, MBE [33].

Le principe consiste à évaporer une source sous vide par chauffage (Figure I.18). Les sources d'évaporation peuvent être de nature et de dopage différents ; pour chaque élément à évaporer, il faut adapter la puissance de chauffage des cellules.

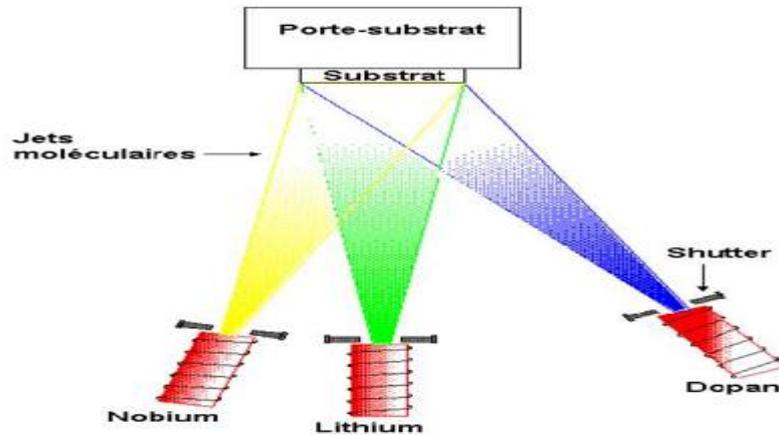


Figure I.18: Schéma de la méthode de dépôt par EJT [33].

I.9. Avantages et inconvénients de PVD et CVD :

Procède	Avantages	Inconvénients
PVD	<ul style="list-style-type: none"> -nombre élevé de matériaux a déposé y compris matériaux diélectriques . -densité des films élevée . -moins de contamination . -contrôle facile du processus. 	<ul style="list-style-type: none"> -faible vitesse de dépôt. -difficulté du traitement simultané des couches.
CVD	<ul style="list-style-type: none"> -réalisation des dépôts sélectifs. -bonne qualité des couches. 	<ul style="list-style-type: none"> -faible densité. -contamination. -difficulté de contrôle du processus.

Tableau I.1 : les avantages et les inconvénients de PVD et CVD. [34]

I.10.Applications des couches minces:

La modification de la surface d'un substrat permet de coupler les propriétés du matériau de cœur (ou substrat) et du matériau de surface : ce dernier peut être soit directement issu du substrat dans le cas d'un traitement de surface ou d'un matériau d'apport pour un revêtement de surface. La modification de la surface d'un substrat apporte une ou plusieurs propriétés physicochimiques supplémentaires à ce dernier (résistance à la corrosion, isolation électrique...) : l'utilisation d'un substrat à faible valeur ajoutée permet de déduire les coûts de fabrication tout en ayant les propriétés physico-chimiques de surface requises [35].

Les premières modifications de surface avaient un but esthétique (peinture, plaquage d'or, émaillage...) tandis que des applications plus techniques concernaient la métallurgie (cémentation, nitruration...).

Au cours du XXème siècle, les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants [35]:

I.10.1.Microélectronique:

Elle a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous types de couche passives (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur.[35].

I.10.2.Optique :

tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches anti-reflet dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement anti-reflet des objectifs d'appareil photo, photodetection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques, guide optiques (contrôles d'énergie – architecture, véhicules, conversion d'énergie...)[36].

I.10.3.Mécanique:

Revêtements tribologiques (lubrification sèche; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion; barrières de diffusion)... [36].

I.10.4. Chimie :

Les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion), capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices, [36].

I.10.5. Thermique :

L'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne), [36].

I.10.6. Magnétique :

Stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs. [36].

I.10.7. Décoration :

Un autre aspect de la technologie couche mince est son emploi dans l'industrie de luxe pour des applications de décoration. Nous citerons les dépôts de couches minces d'or sur les bouchons de certains flacons de parfum et de nombreux dispositifs similaires, tels les bijoux. [37].

Références du premier chapitre :

[1]Amel Djadai,L'effet de l'amplitude d'onde ultrasonique sur les propriétés optiques et électriques des couches minces de ZnO déposées par spray ultrasonique, Mémoire Magister, Université Med Khider Biskra, 2012

[2]Azizi Rahil , L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'indium (In_2O_3) déposées par spray Ultrasonique, Mémoire Master, Université Med Khider Biskra,2013

[3] Grine Amel, Elaboration et caractérisation par RX d'oxydes sous forme de couches minces, Mémoire Magister, Université des Freres Mentouri, 2015.

[4] Majda Mokhtari, Produits de pulvérisation cathodique magnétron d'alliages légers à base d'aluminium Caractérisations microstructurales et physico-chimiques, Université Badji Mokhtar Annaba, 2016

[5] Allag Abdel Krim, L'effet de la concentration du dopant sur les propriétés des couches minces de ZnO élaboré par spray, Mémoire Master, Université Med Khider Biskra, 2013

[6] Boulmelh Salah, Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse, Mémoire Magister, Université de Frères Mentouri Constantine, 2015

[7] Derbali Ammar, L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc (ZnO), Mémoire Magister, Université Med Khaider – Biskra, 2011

[8] Lamri Sabah, Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de ZnO Dopées par l'Indium, mémoire magister, Université Med kheider-Biskra, 2012

[9] Sana Hariéch, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique(CBD), Mémoire Magister, Université Mentouri-Constantine, 2009

[10] Benkhetta Youcef, L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique. Mémoire Master, Université Med Khider Biskra ,2013

[11] Samira Guitouni, Corrélation entre les propriétés thermo physiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray, Mémoire Magister, Université Mentouri Constantine, 2010

[12] Habiba Benamra , L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique, Mémoire Magister, Université Med Kheider-Biskra, 2013

[13] Daranfad Ouarda, Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique, Mémoire Magister, Université Mentouri-Constantine

[14] Abed Sihem, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par spray pyrolyse, Mémoire Magister, Université Mentouri-Constantine,

[15] Djelloul Abdelkader, Etude des propriétés morphologiques, structurales et optiques des couches de CdS, ZnS et CIS pour application cellules solaires de type métal/TCO/CdS/CIS, Thèse Doctorat ,Université d'Oran Mohamed Boudiaf,2017

[16] Ghomri Rim, Étude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et dopé,Thèse Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba,2017

[17] Boussoum Ouiza, Etude de l'effet d'une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium, Mémoire Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011

[18]Ronald Curley, Thomas McCormack, and Matthew Phipps, Low-pressure CVD and PlasmaEnhanced CVD

[19]LegouirehSouad , Élaboration et caractérisation des couches minces de ZnO par spray pyrolyse ultrasonique (effet de la pression),Mémoire Master , Université Med Khider Biskra,2012

[20]Medjdoub Sarra,Etude structurelle des cellules solaires deuxième et troisième génération, Mémoire Master, Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen,2016.

[21] Ammar Mosbah, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc, Thèse Doctorat, Université Mentouri Constantine, 2009

[22] Saker Fatima, Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) et de couple d'oxydes, Mémoire Magister, Université Constantine 1, 2014

[23]. Kenza Kamli, Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique: Effet des sources d'étain, Mémoire Magister, Université Med Khider-Biskra, 2013

[24] Aïcha Chennoufi, L'effet de molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'indium déposées par spray ultrasonique, Mémoire Magister, Université Med Khider-Biskra, 2012

[25] Kermiche Fouad, Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique, Thèse Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine, 2015

[26] Lekiket Hichem, Elaboration et caractérisation des films ZNS par bain chimique, Thèse Doctorat, Université Frères Mentouri, 2016

[27] Imane Bouhaf Kherkhachi, Study of Thin layers of Tin Sulfide (SnS) Elaborated by Chemical Means for technological applications, Thesis Doctorate, Med Khider University of Biskra, 2017

[28] Gahtar AbdElouahab, Elaboration et caractérisation de couches minces ZnO dopées en aluminium déposées par spray ultrasonique, Mémoire Magister, Universitaire El oued, 2010.

[29] Lachgueur Abdellah, Etude des couches minces de ZnO dopées. Simulation des dopages par TRIM (Transport of Ions in Matter), Mémoire Master, Université Abou Bekr Belkaid & Tlemcen, 2015

[30]. Kefif Kheira, Elaboration et caractérisation optique des semi conducteurs amorphes et nanocristallins de silicium de ($a\text{-Si:H}$, $nc\text{-Si:H}$) et de carbure de silicium ($a\text{-SiC:H}$, $nc\text{-SiC:H}$), Thèse Doctorat, Université d'Oran 1, 2015

[31]. Safa Besraet Soumia Afif, Elaboration Et caractérisation de couches minces De Sulfure De Zinc Obtenues Par Spray Pyrolyse, Mémoire Master Académique, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2017

[32] Goudjil Tawous, Etude de l'oxyde de titane en couches minces en hétérojonction avec le silicium, application photovoltaïque, Mémoire Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2013

[33].Fatima Bensmain, Etude théorique sur les applications actuelles du ZnO et les dopages possibles sur ce matériau, Mémoire Master, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2015

[34] Souhir Semmari, L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Etain (SnO_2) déposées par spray Ultrasonique, Mémoire Magister, Université Med Khider-Biskra, 2012

[35] Zerig Alkhadhir, Benamor Rakbia, Etude de procédé bain chimique et les réactions amenant au matériau CdS en couche minces, Mémoire Master, Université Hamma Lakhdhar d'El Oued, 2015

[36]. Djelloul Abdelkader, Elaboration et caractérisation d'une couche tampon ZnS Pour les applications cellules solaire, mémoire magister, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf –Oran, 2011

[37]FayssalYnineb, Contribution à l'élaboration de couches mince d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO), Mémoire Magister, Université Mentouri Constantine, 2010



Chapitre II

Techniques d'analyses



Introduction :

Dans ce chapitre, nous présenterons les différentes techniques de caractérisation des polycristaux en général et des couches minces en particulier.

L'analyse des diagrammes de diffraction conduit à l'interprétation des structures et des propriétés microstructurales des échantillons cristallisés. Mais il existe plusieurs facteurs influant sur la position, la largeur du pic et sur l'intensité diffractée dont la dispersion spectrale, la réfraction, le facteur d'absorption et le facteur de Lorentz.

II. Les paramètres de profil de raie :

II.1. Paramètre position :

II .1.1 . Position du maximum d'intensité :

La position $2\theta_{\max}$ d'une distribution, telle que le profil d'une raie de diffraction, est l'angle 2θ pour lequel l'intensité est maximale [1]:

II .1. 2. La position du centre gravité :

Le centroïde ou le centre de gravité de la surface du profil de raie s'utilise également pour définir la position d'une raie de diffraction. Le centroïde est défini par [1] :

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\int (2\theta) I(2\theta) d(2\theta)}{\int I(2\theta) d(2\theta)}. \quad (\text{II. 1})$$

II .2 .Largeur d'un pic de diffraction :

II .2 .1 . Largeur intégrale :

La largeur intégrale β : est égal au rapport de l'intensité intégrale de la distribution $I(2\theta)$ à la valeur de l'intensité I_{\max} . c'est à dire égal au rapport de la surface de profil à la valeur de l'intensité (Laue (1926) [2]:.

$$\beta = \frac{\int I(2\theta) d(2\theta)}{I_{\max}} \quad (\text{II. 2})$$

Si le profil est asymétrique on utilise β_1 et β_2 qui sont respectivement les largeurs intégrales à gauche et à droite de la position de I_{\max} .

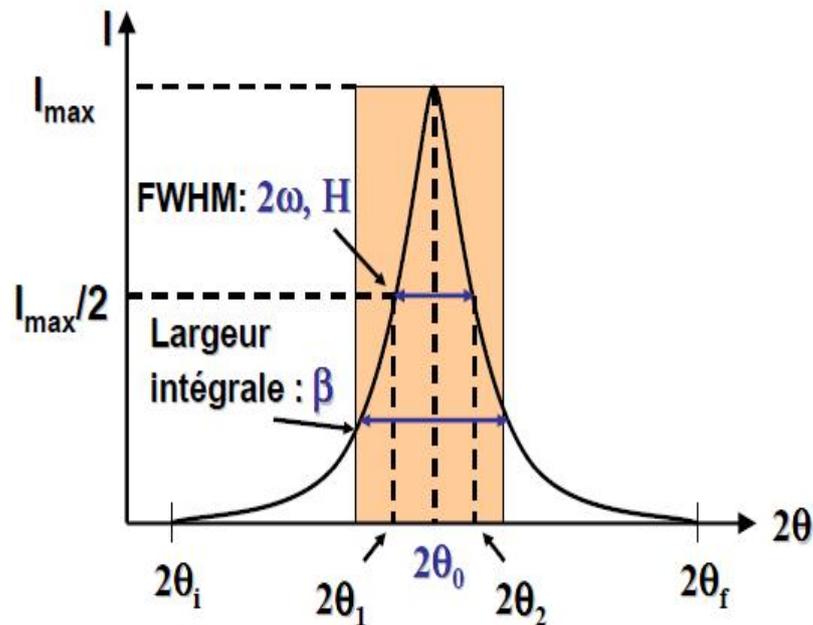


Figure II.1: Représentation des largeurs intégrale (notée β) et à mi-hauteur FWHM (notée 2ω ou H) d'un profil de raie. [3].

II .2. 2. La largeur à mi-hauteur (FWHM) :

La largeur à mi-hauteur est une distance angulaire entre deux points. La droite horizontale passant par la moitié de l'intensité maximale coupe le profil en deux points. La distance entre ces deux points est connue sous le nom de largeur à mi- hauteur et elle noté FWHM (Full of With at Hall Maximum). Ce paramètre est souvent noté par 2ω , (Scherrer (1918). [4])

$$\Delta (2\theta) = 2 \omega = 2\theta_2 - 2\theta_1 \quad (\text{II. 3})$$

Où $2\theta_2$ et $2\theta_1$ sont respectivement les deux angles pour lesquels l'intensité vaut la moitié de l'intensité maximale.

II. 2. 3. Le facteur de forme :

Le facteur de forme défini par $\phi = FWHM / \beta$, est généralement inférieure à l'unité pour les profils de raie. Il est utilisé pour caractériser le type du profil (en particulier, ϕ est compris entre 0.63 et 0.93 pour les profils de type voigtien) (Longford [5]).

Les grandes valeurs de ϕ indiquent une chute rapide des intensités en queue de courbe, les petites valeurs de ϕ indiquent une baisse lente des intensités au delà de l'angle où l'intensité est maximale.

II. 3. L'intensité d'un pic de diffraction :

II. 3. 1. L'intensité du fond continu :

. Cette intensité est la somme d'une contribution instrumentale et d'une contribution de l'échantillon [3].

II. 3.1.1. Fond continu instrumental :

Le fond continu instrumental est causé par le rayonnement utilisé, le détecteur, ou par l'environnement de l'échantillon ou du diffractomètre. [3].

II.3.1.2. Fond continu d'échantillon :

Le fond continu de l'échantillon trouve son origine dans l'interaction du rayonnement de diffraction avec l'échantillon telle que la fluorescence et la diffusion incohérente [3].

II.3.2. Facteur d'atténuation de l'intensité diffractée :

II.3.2.1. Facteur de multiplicité :

Le facteur de multiplicité est le nombre de plans dans la même famille et ayant la même distance interréticulaire, car les réflexions de ces plans se superposent pour donner un seul pic de diffraction pour le même angle θ ce qui fait augmenter l'intensité du pic. [6].

II.3.2.2. Facteur de température :

Lorsque la température augmente, il en résulte:

- une expansion de la maille primaire ce qui provoque des changements dans les distances interréticulaires d , donc dans les positions des raies de diffraction 2θ .

- une diminution de l'intensité du pic de diffraction.
- une augmentation de l'intensité du fond continu. [6]

II.3.2.3. L'orientation préférentielle :

Une condition essentielle pour l'étude de tout échantillon destiné à une expérience de diffraction est l'orientation aléatoire des cristallites les uns par rapport aux autres. Lorsqu'on s'écarte de cette règle, on parle alors de texture ou d'orientation préférentielle. La texture peut provenir soit de l'échantillon lui-même (alliage ou céramique massif texturé) soit de la méthode de préparation de l'échantillon pulvérulent. [6]

II.3.2. 4. L'extinction :

On peut distinguer deux types d'extinction :

II.3.2.4.1. Extinction primaire :

Lors de la diffraction, le faisceau primaire subit un changement de phase de $\pi/2$. Ce faisceau diffracté peut subir une nouvelle diffraction ce qui le mettra en opposition de-phase avec le faisceau primaire, avec lequel il va interférer de façon destructive, contribuant ainsi à réduire son intensité. Cet effet est surtout marqué pour les réflexions présentant un facteur de structure élevé. . [6]

II.3.2.4.2. Extinction secondaire :

Elle résulte de l'atténuation progressive du faisceau incident par les plans successifs qui diffractent. Les deux effets se rencontrent donc surtout pour les cristaux épais et parfaits. Mais cet effet importe généralement peu dans le cas des poudres, celle-ci étant broyée le plus finement possible. . [6]

II.3.2.5. Facteur de polarisation :

A sa sortie du tube cathodique, un faisceau de RX n'est pas polarisé. Mais lorsque ce faisceau est diffracté par un cristal, il devient partiellement polarisé. Il en résulte une atténuation que l'on peut représenter par le facteur P appelé facteur de polarisation et il est donné par. [7] :

$$P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) \quad (\text{II.4})$$

II.3.2.6. Facteur de Lorentz :

L'intensité du faisceau diffracté dépend de la vitesse avec laquelle le nœud du réseau réciproque traverse la sphère d'Ewald, l'augmentation de cette vitesse diminuera l'intensité diffractée d'un facteur L (Lebail [8]) :

$$L = \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (\text{II.5})$$

II. 3. 2. 7. Correction de Lorentz-polarisation des profils de raie :

II.3.2. 7.1. Expression du facteur Lorentz-polarisation :

Les deux effets précédents sont exprimés par terme unique appelé facteur de Lorentz polarisation LP .

Dans le cas où on utilise un monochromateur, ce facteur est donné par l'équation suivante (Warren [9]) :

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\alpha}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (\text{II.6})$$

La variation de ce facteur peut être négligée surtout lorsque les profils sont peu larges et dans des angles moyens car il comprend des fonctions trigonométrique de θ qui varient lentement dans la zone des angles moyens.

II.4. Origine des profils de raie :

Selon le théorème de superposition, le profil de diffraction observé expérimentalement est l'opération mathématique dite produit de convolution donnée par[7] :

$$h(x) = f(x) * g(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)g(x-y)dy \quad (\text{II.7})$$

où :

$f(x)$ est le profil de raie vrai ($f(x)$ ne dépend que des propriétés intrinsèques du cristal).

$g(x)$ représente la fonction instrumentale de l'appareil.

x et y définissent l'écart angulaire de chaque point à l'angle 2θ maximum dupic.

II.4.1. Fonction instrumental $g(x)$:

La fonction instrumentale représente l'ensemble des aberrations dues à l'appareillage. Le nombre des aberrations instrumentales étant élevé, une bonne solution pour décrire cette fonction est de l'établir expérimentalement.

Pour cela, on choisit un échantillon, de préférence du même type que le matériau analysé, dont les différents facteurs physiques (la taille des grains, contraintes) influençant le profil de raie ont été minimisés, voire annulés, par un choix approprié des caractéristiques du matériau (avec des grains d'une taille suffisante) et ayant subi des traitements thermiques appropriés pour annuler ou réduire l'ensemble des contraintes.

Une autre approche est d'utiliser un échantillon standard polycristallin (par exemple le feldspath orthose, le BaF_2 , le quartz, ...) avec des tailles de grains supérieures à $10\mu m$ et sans contraintes externes et internes [10].

Pour obtenir la fonction vraie du pic de diffraction X à partir de la fonction observée, il faut corriger celle-ci en utilisant la fonction instrumentale trouvée à partir du standard.

La figure II.2 montre le pic 1 d'un échantillon standard et le pic 2 de l'échantillon analysé [10].

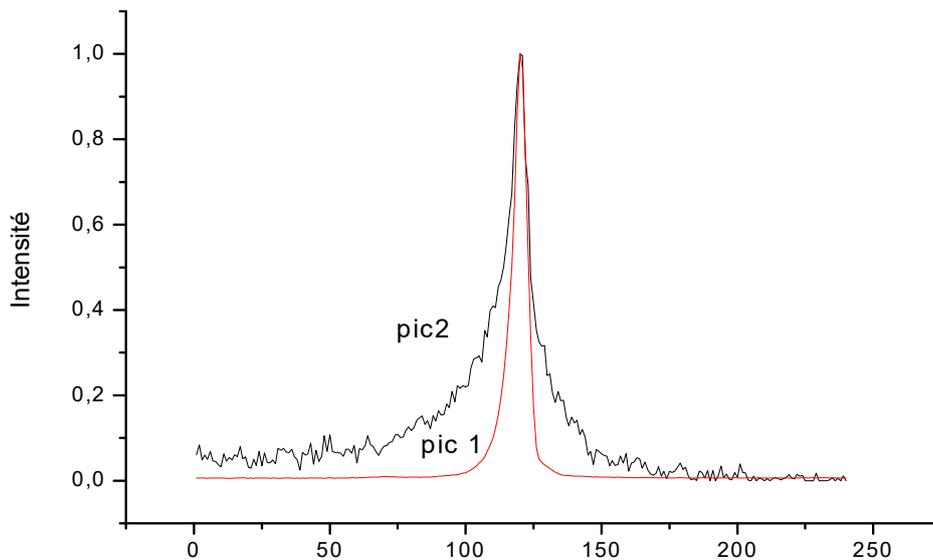


Figure II.2: pic du standard(1) et pic de l'échantillon(2) [7]

Nous remarquons, entre autre, l'élargissement du pic 2 par rapport au pic 1.

Cette élargissement supplémentaire est dû essentiellement aux effets intrinsèques de l'échantillon analysé : effet de taille de grains et éventuellement l'effet des contraintes internes (si elles existent).

Il y a lieu de remarquer aussi le profil irrégulier du pic 2 reflétant les différentes populations de grains et/ou les effets de contraintes. [7]

II. 4. 2. La fonction intrinsèque ou profil vrai $f(x)$:

Lors d'un enregistrement d'un diagramme de diffraction par les poudres, il est courant d'observer que les formes ou les largeurs des raies ne correspondent pas à la fonction de résolution instrumentale qui serait mesurée par exemple à l'aide d'un échantillon de référence. Cet élargissement intrinsèque supplémentaire est dû à la microstructure de l'échantillon et provient essentiellement de deux effets : effet de taille et effet de contraintes.

Pour trouver le profil vrai de l'échantillon ($f(x)$), on utilise ce qui est appelé une opération de déconvolution que nous allons décrire dans le prochain paragraphe. [7]

II.5. Les types de fonctions représentant le profil de raie :

Dans les méthodes utilisant la largeur intégrale β pour l'analyse des profils, des fonctions symétriques sont très souvent utilisées pour modéliser les profils. Les premières fonctions proposées ont été des fonctions de Gauss et de Cauchy-Lorentz. Plusieurs fonctions, combinaisons des deux formes limites Gaussienne et Lorentzienne, décrivent souvent mieux les profils de raies. Ces fonctions sont répertoriées dans le tableau 1 La fonction de Voigt est la convolution de deux distributions limites: une lorentzienne de largeur intégrale β_C et une gaussienne de largeur intégrale β_G . La fonction de Pseudo-Voigt est la sommation de composantes lorentzienne et gaussienne avec une proportion de mélange qui varie entre deux valeurs limites 0 et 1. La fonction de Pearson VII est dérivée d'une lorentzienne avec le facteur de forme m , elle devient une lorentzienne quand m est égal à 1 et une gaussienne quand m tend vers l'infini. Dans notre étude, nous avons utilisé les fonctions de Voigt et Pseudo-Voigt. [7]

Expression de la fonction	Type de fonction	Symbole	Paramètres
$I_0 \exp(-\pi x^2 / B_G^2)$	Gauss	G	2θ et B_G
$I_0 (1 + (\pi x / B_C)^2)^{-1}$	Cauchy Lorentz	C	2θ et B_C
$I_0 \int C(z)G(x-z)dz$	Voigt	V	$2\theta, B_C$ et B_G
$I_0 (\eta C(x) + (1-\eta)G(x))$	Pseudo Voigt)	PV	$2\theta, B_C$ et B_G
$I_0 (1 + x^2 / ma^2)^{-m}$ $1 \leq m \leq \infty$ $a = \frac{B\Gamma(m)}{((m\pi)^{\frac{1}{2}}\Gamma(m-\frac{1}{2}))}$	Pearson VII	PVII	$2\theta, B, m$ et Γ (Γ est la largeur à mi hauteur)

Tableau II.1 : Fonctions généralement utilisées pour modéliser les profils de diffraction. [1]

II.6. Méthode de convolution des profils de raie :

Comme nous l'avons dit avant, le profil observé $h(2\theta)$ d'une raie de diffraction est la convolution de deux fonctions : une fonction $f(2\theta)$ due à la microstructure de l'échantillon et une fonction $g(2\theta)$ qui caractérise l'élargissement instrumental[7] :

$$h(2\theta)=g(2\theta)*f(2\theta). \quad (\text{II.8})$$

La déconvolution est une opération qui permet de corriger les profils de raies observés $h(2\theta)$ de l'élargissement instrumental : à partir des valeurs de $h(2\theta)$ et $g(2\theta)$, la déconvolution fournit la fonction $f(2\theta)$.

II.6.1.Méthode L.W.L (Louër, Weigel et Louboutin) :

Dans cette méthode, on définit un domaine d'intégration en dehors duquel la fonction $g(x)$ sera considérée comme nulle. Pratiquement, les expériences de diffraction des rayons X satisfont généralement, en première approximation, à cette définition. La fonction $g(x)$ a alors pour valeurs celles du fond continu expérimental. Nous considérons donc la fonction $g(x - y)$ de l'équation (II.9), nulle pour [10]:

$$x - y < - a \quad \text{et} \quad x - y > +a,$$

C'est à dire pour:

$$y > x + a \quad \text{et} \quad y < x - a,$$

Le problème revient donc à résoudre l'équation suivante :

$$h(x) = \int_{x-a}^{x+a} f(y)g(x-y)dy \quad (\text{II.9})$$

où $h(x)$ et $g(x)$ sont des fonctions discrètes connues, c'est à dire des fonctions qui sont définies point par point à l'aide d'un pas de préférence constant. Il s'agit de déterminer $f(x)$. On arrive ainsi à remplacer l'équation (II.11) par un système d'équations linéaires comme nous allons le voir juste après.

Chapitre II Techniques d'analyses.

Dans la relation (II.11), si on suppose que $f(x)$ est connue en chaque point y_i , ce qui n'est pas le cas bien sûr, on peut utiliser une des méthode numérique d'intégration pour calculer le membre de droite. Dans ce membre, le terme $g(x-y)$ est connu et le résultat de l'intégration va être une forme linéaire de $f(y_i)$. Par exemple, si la méthode d'intégration utilisée est la méthode du trapèze, le second membre de l'équation (II.11) est[10]:

$$h(x) = \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{F(x_i) + F(x_{i+1})}{2} \right) \cdot pas \quad (\text{II. 10})$$

Avec

$$F(x) = f(x) \cdot g(x-y) \cdot pas \quad (\text{II. 11})$$

où pas:

est la valeur de discrétion angulaire de la mesure de l'intensité diffractée.

On voit bien, puisque $h(x)$ est connue, que l'équation (II.11) revient à un système d'équations linéaires dans lequel les inconnues sont les $f(y_i)$. On peut écrire :

$$h = Af \quad (\text{II. 12})$$

Dans le relation (II.12) :

A : est un opérateur linéaire qui dépend de g . Cet opérateur est instable .Il s'agit de la matrice qui exprime la relation (II.13) à l'aide d'une formule de quadrature ;

f : est le vecteur colonne des valeurs $f(y_i)$;

h : est le vecteur formé des valeurs $f(y_i)$.

La matrice A est donnée par :

$$A_{ij} = \int_{x_i-a}^{x_i+a} \frac{\sin(y_i - y) \frac{\pi}{\theta}}{(y_i - y) \frac{\pi}{\theta}} g(x-y) dy. \quad (\text{II. 13})$$

II.7. Diffraction des rayons-X (X-Rays Diffraction, XRD) :

En général, la structure cristalline est étudiée par la diffraction des ondes : rayons X ou électrons. La diffraction dépend de la structure étudiée ainsi que de la longueur d'onde des radiations utilisées. En effet, aux longueurs d'ondes optiques la superposition des ondes diffusées élastiquement par les atomes du cristal étudié produit la réfraction optique classique. Lorsque celle-ci est comparable aux paramètres du réseau cristallin, on observe plusieurs faisceaux diffusés dans des directions différentes de celle du faisceau incident. [11].

II.7.1. Principe de fonctionnement :

Parmi les interactions du rayonnement X avec la matière on peut citer l'importance de la diffusion cohérente. L'origine de ce phénomène est que le champ électromagnétique fait vibrer les atomes du cristal ; ainsi chaque atome va se comporter comme une source d'ondes de même longueur que celle du faisceau incident. Du fait du grand nombre d'atomes, on est en présence d'une infinité de sources cohérentes. Les interférences des ondes émises par ces sources peuvent conduire, par addition, dans certaines directions à un rayonnement intense pour qu'il puisse être observable. Ce phénomène est appelé diffraction.

Pour qu'il y ait diffraction, interférences additives, il faut que la différence de marche entre deux rayons diffractés par deux plans distants de d_{hkl} soit égale à un multiple entier de la longueur d'onde. Elle est donnée par la loi de Bragg [11]. :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{II. 14})$$

où :

θ : est l'angle de diffraction.

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayon X incident.

d_{hkl} : distance entre réticulaire caractérisant la famille de plans repérés par les indices h, k, l.

n : est un entier.

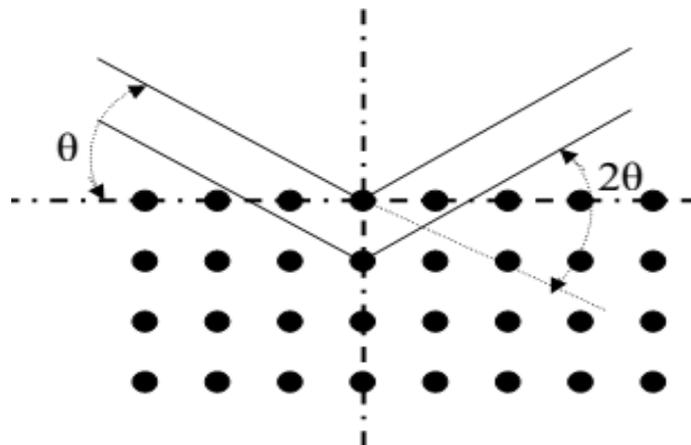


Figure II.3 : Représentation schématique de plans atomiques en positions de diffractions. [11].

II.8. La spectroscopie UV-visible:

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées.

On peut distinguer les domaines suivants : Ultraviolet-Visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à double faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la Figure II.4, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche de l'infrarouge (200-800nm). [12].

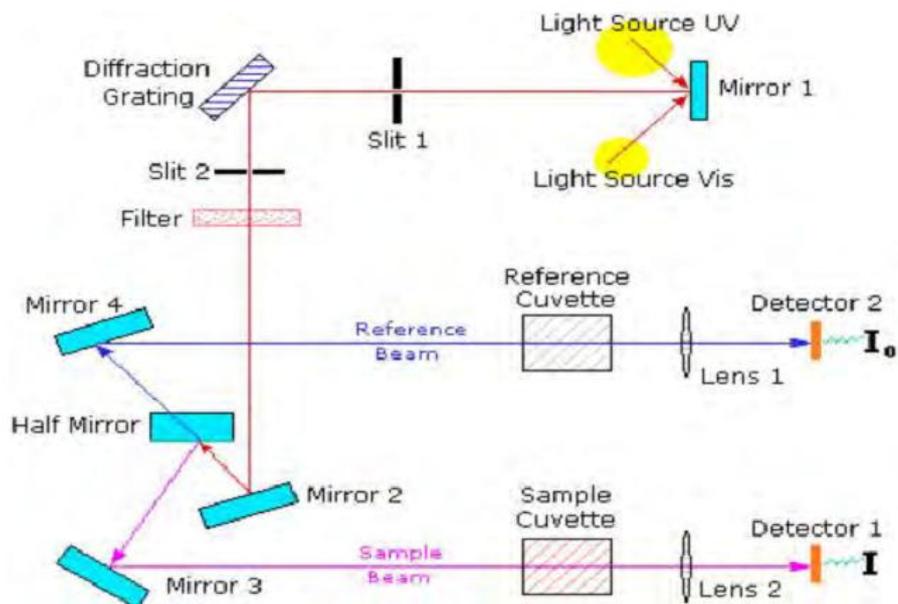


Figure II.4 : Représentation schématique du principe de fonctionnement du Spectrophotomètre UV-Visible [12].

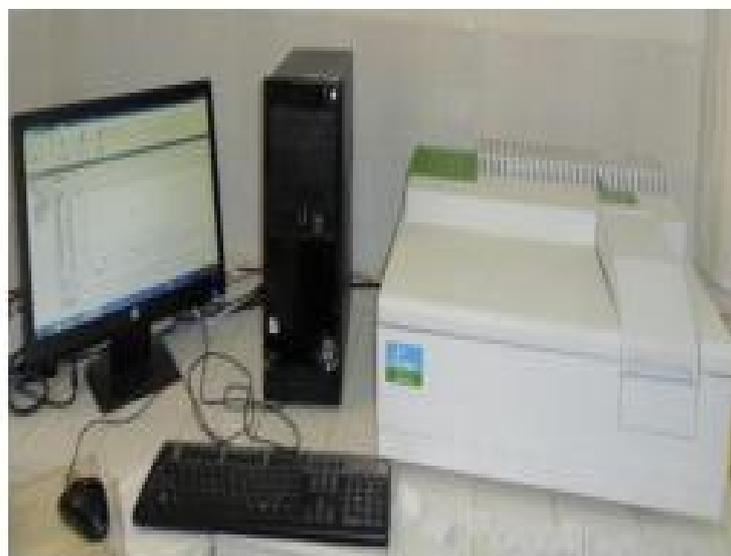


Figure II.5 : Spectrophotomètre UV-Visible. [13].

II.9.Spectroscopie infrarouge a transforme de Fourier(FTIR) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) permet d'analyser un très grand nombre de matériaux organiques ou Inorganiques ainsi que tout types d'échantillons tels que des couches déposées sur un substrat transparent ou compact, des films polymères, des poudres, ... Cette méthode d'analyse détermine la nature des liaisons chimiques présentes dans le matériau à partir d'un rayonnement infrarouge. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge, récolte le rayonnement réfléchi ou transmis et mesure les longueurs d'ondes auxquelles le matériau absorbe et les intensités de cette absorption [14].



Figure II.6 : Spectrophotomètre FTIR. [3].

II.10.Caractérisation électrique :

II.10.1.Technique quatre pointes :

Pour connaître directement la résistance surfacique R_s , nous avons employé un dispositif à quatre pointes représenté sur la figure II.7 :



Figure II.7: Dispositif quatre pointes [15].

La sonde est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés. Une source fournit un courant I circulant par les bornes extérieures. La tension U est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon.

Lorsque la distance a entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur d du film mince figure II.8, les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne la relation(II.15) [15] :

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{d} \quad (\text{II. 15})$$

Où :

ρ : la résistivité de la couche

d : l'épaisseur.

Le rapport ρ / d caractérisant la couche se note R_s et s'exprime en $[\Omega]$ à un coefficient K prêt, R_s est le rapport entre la tension U et le courant I . En considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient K vaut $(\ln 2/\pi)$. D'après la relation (II.15), nous avons la formule (II.16) pour déduire la résistivité de la mesure à quatre pointes en connaissant l'épaisseur [15]:

$$\rho = \left(\frac{\pi U}{\ln 2 I} \right) \cdot d = R_s d \quad (\text{II. 16})$$

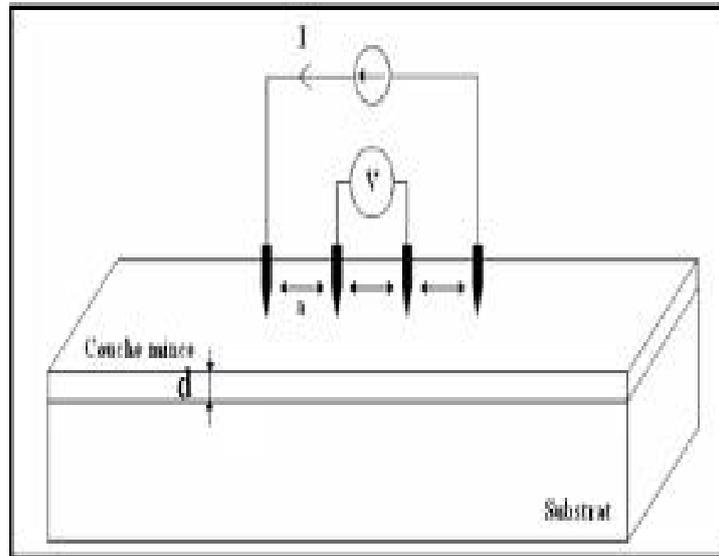


Figure II.8 : Schéma d'un dispositif quatre pointes alignées [15].

II.11. Détermination du gap optique :

Pour déterminer le gap optique. On trace $(\alpha h \nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ sachant que

$$E = h\nu(eV) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda(A^\circ)} \quad (\text{II. 17})$$

Et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g [16].

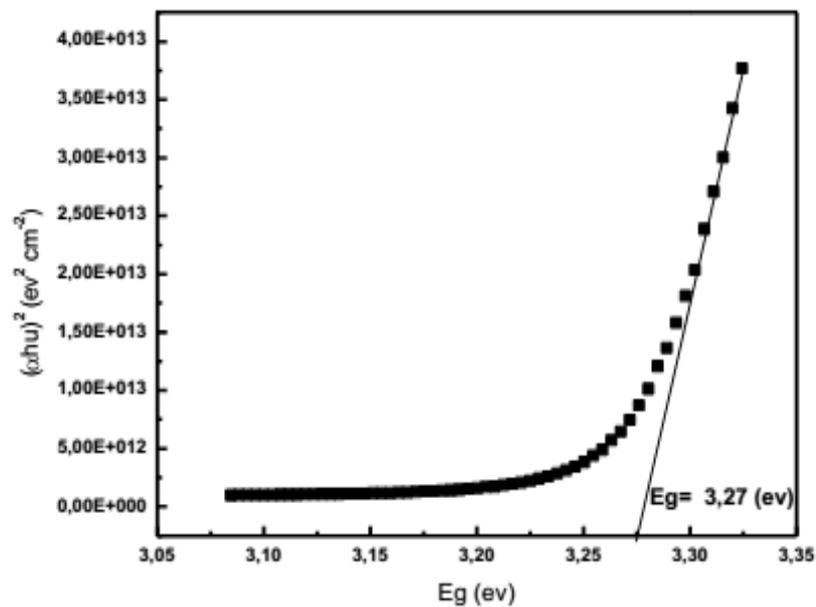


Figure II.9 : Détermination du gap d'énergie. [16].

II.12. Détermination de l'énergie d'Urbach :

Dans le domaine d'étude des propriétés optiques nous avons calculé l'énergie d'Urbach (E_U) pour déterminer l'état de désordre du matériau. En effet, le coefficient d'absorption, d'après la loi d'Urbach, est donné par la relation [17] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (\text{II. 18})$$

On peut aussi écrire :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_U} \quad (\text{II. 19})$$

Par conséquent, la valeur du paramètre E_U est déterminée à partir du traçage de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ (figure II.10) [17]

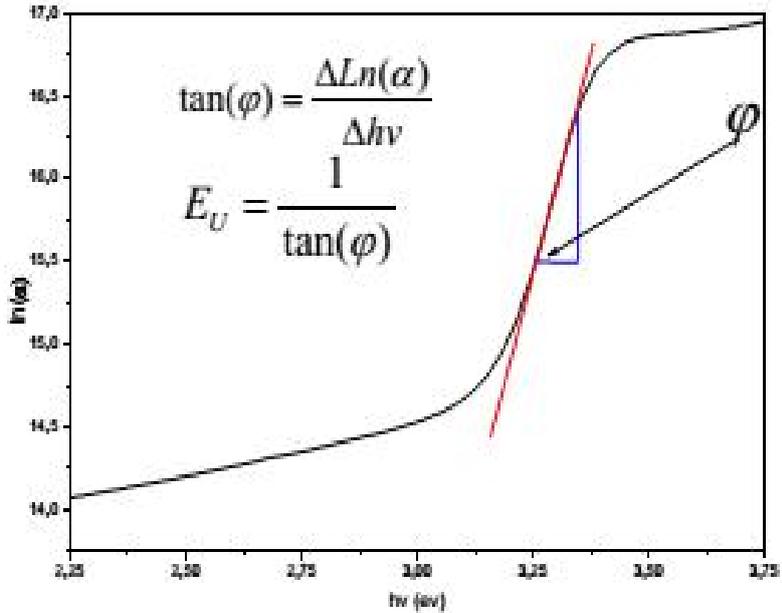


Figure II.10 : Variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$. [17]

Références du deuxième chapitre :

- [1] AbdElhakim Bedra, Approche d'un diagramme de diffraction par la méthode de Le Bail, Mémoire Magister, Université Mentouri – Constantine, 2012
- [2] M. Laue, F.Z.cristal.64, p.115(1926)
- [3] Grine Amel, Elaboration et caractérisation par RX d'oxydes sous forme de couches minces, Mémoire Magister, Université des Freres Mentouri, 2015.
- [4] P. Scherrer, G.Wiss, Nachr.Ges, P.98 (1918)
- [5] J.Ian.Longford , D. Louer,Rep.Prog.ph ys.59,131-234 (1996)
- [6] Lakel AbdElghani, Etudes microstructurales et propriétés thermodynamiques de quelques Kaolins locaux et d'un nanocomposites,Thèse Doctorat, Université Constantine 1,2014
- [7]Lakel AbdElghani, Etude de la microstructure de quelques kaolins avec la méthode de warren et averbach, Mémoire Magister, Université Mentouri – Constantine, 2009
- [8] A.Lebail, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Rennes (1976).
- [9] B.E Warren, X-ray diffraction Addison-Wesley, New York (1969)
- [10] Louër, Weigel et Louboutin,J.Appl.Cryst.5 p353_359 (1972).
- [11] Boussoum Ouiza, Etude de l'effet d'une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium, Mémoire Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011
- [12] Noua Bouhssira, Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés, Thèse Doctorat, Université Constantine 1,2013
- [13] Mohamed Jouili, Caractérisations Mécaniques et Microstructurales des Films de Zircone Obtenus Par MOCVD et Sol-Gel, Thèse Doctorat, Université de Paris-Sud, 2011

Chapitre II Techniques d'analyses.

[14]Mohamed Lamine Djeddou , Influence de la température de recuit sur les propriétés des couches minces d'oxyde de nickel dopé fer et élaboré par la technique spray pneumatique, Mémoire Master, Université Med Khider Biskra,2017

[15] Larbah Youssef, Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TCO/ZnS/CIS, Mémoire Magister, Université d'Oran Mohamed Boudiaf ,2011

[16]Goutel yazid, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de nickel(NiO),Mémoire Magister, Université de Labri Tébessa-Tébessa,2016.

[17] Boulmelh Salah, Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse, Mémoire Magister, Université de Frères Mentouri Constantine, 2015



Chapitre III

Résultats et discussion



Introduction :

Ce chapitre est consacré à la discussion et l'interprétation des résultats obtenus à partir des couches minces d'oxyde de fer (Fe_2O_3) qui a été préparé par la technique de Spray pyrolyse. Pour calculer l'épaisseur moyenne des grains et la contrainte et l'énergie de gap, résistance de la couche.

III.1. Préparation des solutions :

Les couches minces sont élaborées en milieu liquide par la voie spray pyrolyse. Au cours de ce travail, nous avons élaboré des couches minces de Fe_2O_3 . Nous nous limiterons, donc, à la description de cette solution. Les solutions des dépôts sont mélangées à l'aide d'un agitateur magnétique. Pour élaborer l'oxyde de fer (III) (Fe_2O_3) le procédé spray pyrolyse, nous avons utilisé les produits chimiques suivants :

1. le chlorure de fer III (FeCl_3).
2. l'acide chlorhydrique (HCl).
3. l'eau distillée.

III.2. Préparation de la solution de Fe_2O_3 :

Pour préparer des couches minces de Fe_2O_3 nous avons préparé 4 solutions, avec différentes concentrations (0.03, 0.06, 0.09, 0.1) mol/l.

La concentration C de solution :

$$n = C/V \tag{III. 1}$$

C : la concentration de la solution (mol/l).

n : Le nombre de moles.

V : le volume du solvant (l'eau distillée).

On a également

$$n = m/M \tag{III.2}$$

m : la masse chlorure de fer III (g) (FeCl_3).

M : la masse molaire de chlorure de fer III(FeCl_3)

$$M_{(\text{FeCl}_3)} = M_{(\text{Fe})} + 3 \cdot M_{(\text{Cl})} \quad (\text{III. 3})$$

$M(\text{FeCl}_3)$: la masse molaire de chlorure de fer III.

$M(\text{Fe})$: la masse molaire de fer.

$M(\text{Cl})$: la masse molaire de chlore.

En prenant une masse de chlorure de fer III(FeCl_3) approbation pour se concentration donnée et le mettre dans volume 20ml par l'eau distillée en fonction de la relation :

$$m_{(\text{FeCl}_3)} = C \cdot V \cdot M_{(\text{FeCl}_3)} \quad (\text{III. 4})$$

La solution est ensuite agitée magnétiquement à température ambiante avec l'ajout de gouttes de l'acide chlorhydrique (HCl).

III.3. Nettoyage des substrats :

Le choix et la préparation des substrats sont essentiels pour permettre l'élaboration de couches minces de bonne qualité. Leurs nettoyage est donc une étape très importante car la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées. Faut éliminer toute trace de graisse et de poussière, et vérifier l'état de la surface du substrat, qui ne doit comporter aucune rayure, ni défaut.

Pour déposer les couches minces, nous avons utilisé des substrats en verre. Il est indispensable de passer ces derniers au nettoyage car leurs caractérisations sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

Le nettoyage de la surface du substrat se fait comme suit :

- nettoyage dans le méthanol à température ambiante pour éliminer les traces de graisse et d'impuretés collées à la surface du substrat.
- nettoyage de l'eau distillée.

III.4. Dépôt des couches minces :

Le dépôt des couches minces de Fe_2O_3 sur des substrats de verre par la méthode spraypyrolyse, après la fixation du substrat sur la surface du porte substrat, en saupoudrant la solution que nous avons assisté à l'avance la surface du substrat de verre à la température 450C° plusieurs fois.

III.5. Caractérisations des échantillons et résultats :

III5.1. Analyse par diffraction RX :

Nous donnons, dans ce qui suit, les résultats de l'analyse par diffraction des RX concernant les couches minces élaborées à différentes concentration dans température 450C° . Cette étude a pour but de déterminer la structure cristalline des couches, la taille des grains et enfin l'état des contraintes.

III.5.2. Enregistrement des rayons X :

L'enregistrement des données s'effectue sur un domaine angulaire préalablement défini avec un pas de 0.02° (2θ) et un temps de comptage de trois secondes.

Les figures 1, 2, 3 et 4 illustrent les diffractogrammes des couches minces de Fe_2O_3 pour la température à 450C° pour différentes les concentrations.

Le spectre montre quelques pics de diffraction situés à 22.968 , 33.450 , 36.711 , 39.812 , 41.045 , 43.794 ($^\circ$) qui sont assignés à la structure de B-FeOOH. Pour la température à 450C° , les spectres présentent une série de pics de diffraction qui sont attribués à la structure rhomboédrique de Fe_2O_3 .

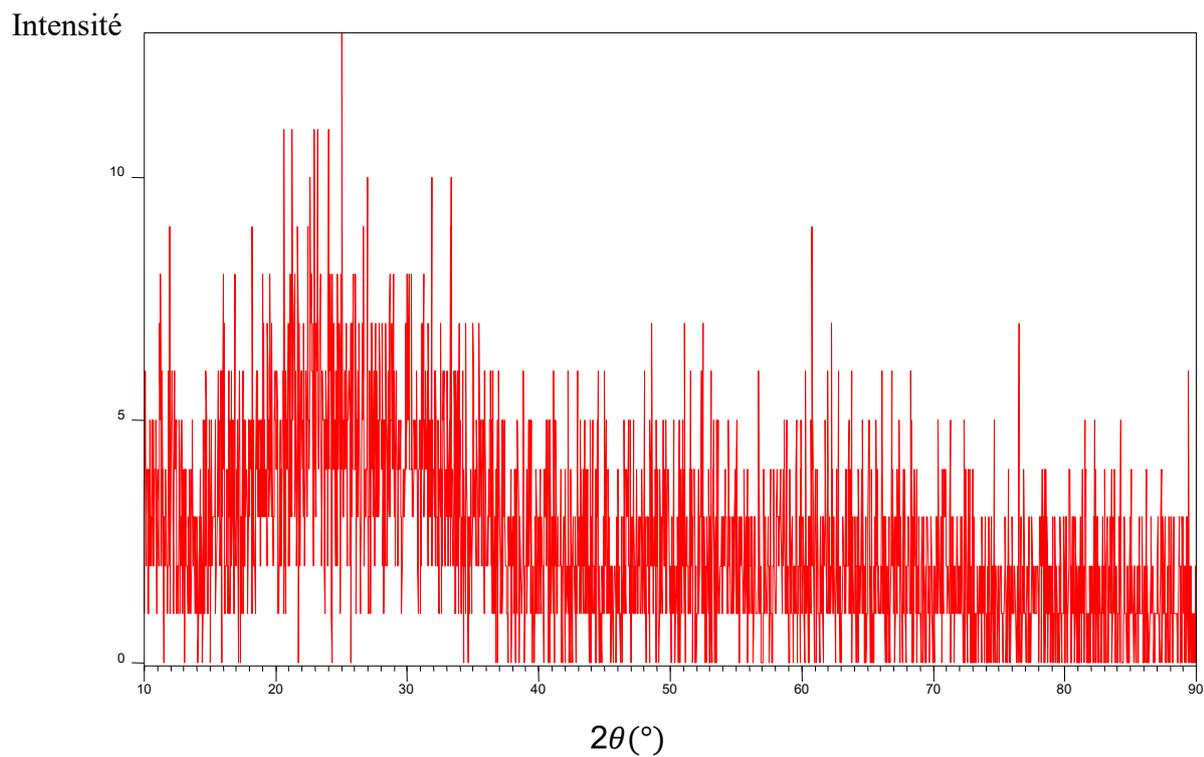


Figure III.1 : Diagramme de diffraction des rayons X pour l'échantillon à concentration
0.03 (mol/l)

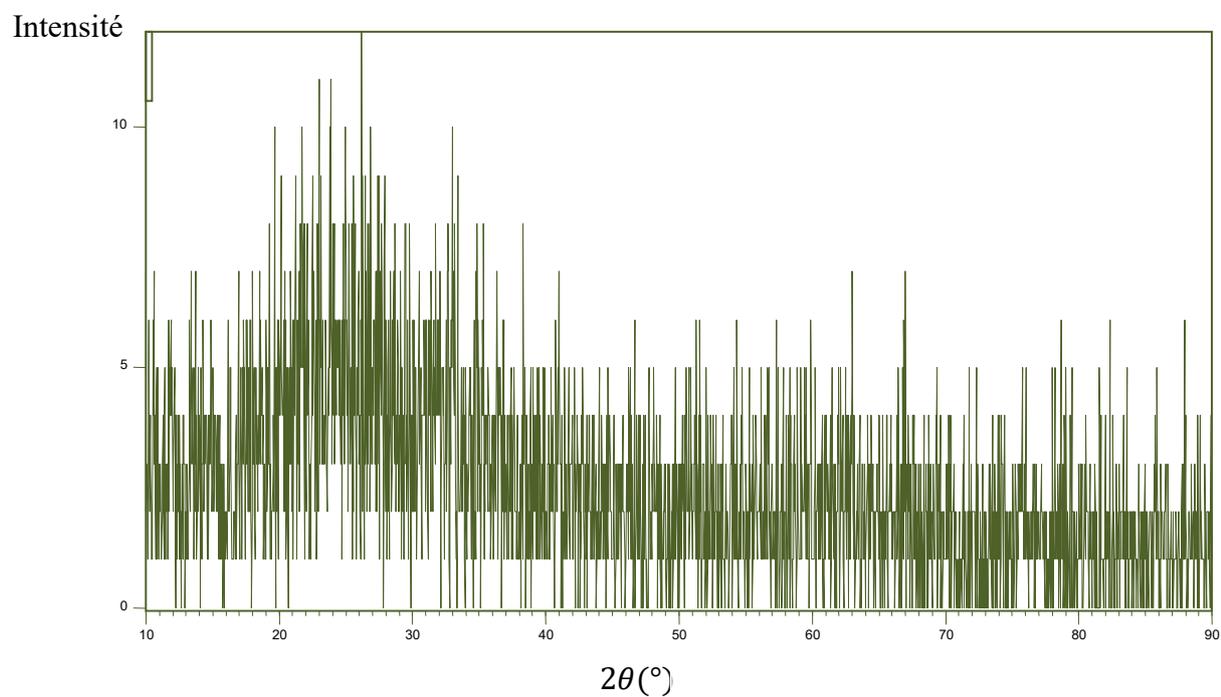


Figure III.2 : Diagramme de diffraction des rayons X pour l'échantillon à concentration
0.06 (mol/l)

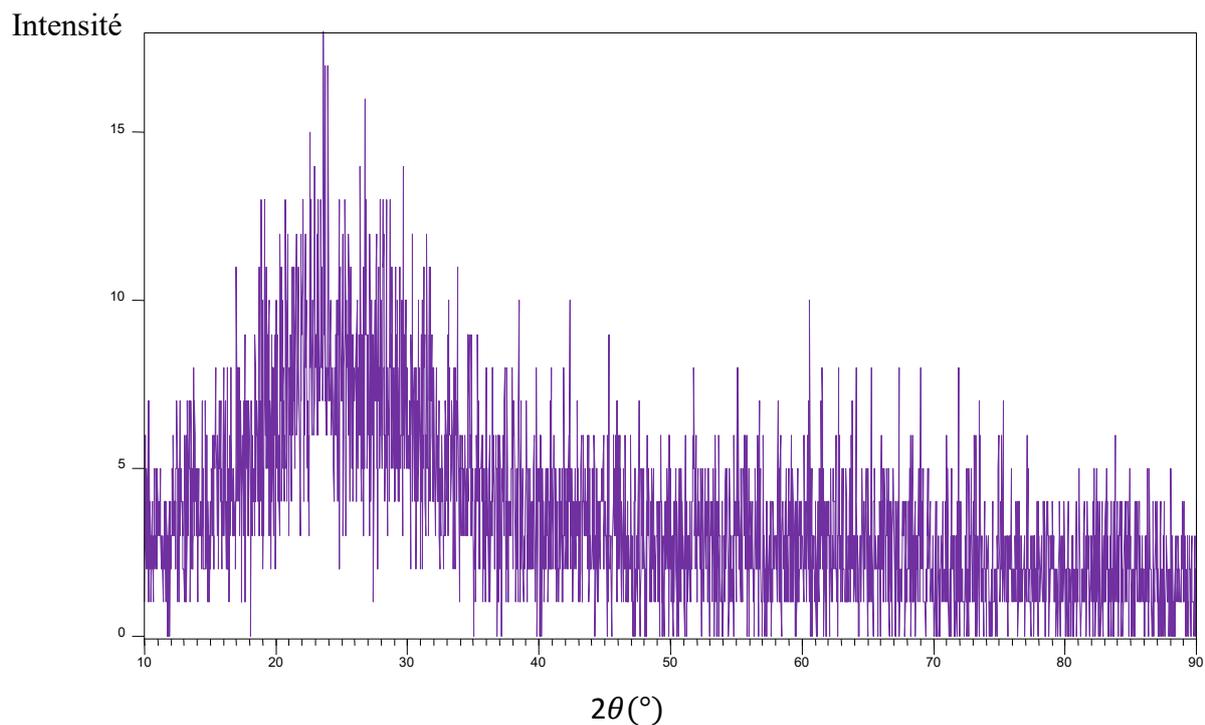


Figure III.3: Diagramme de diffraction des rayons X pour l'échantillon à concentration
0.09 (mol/l)

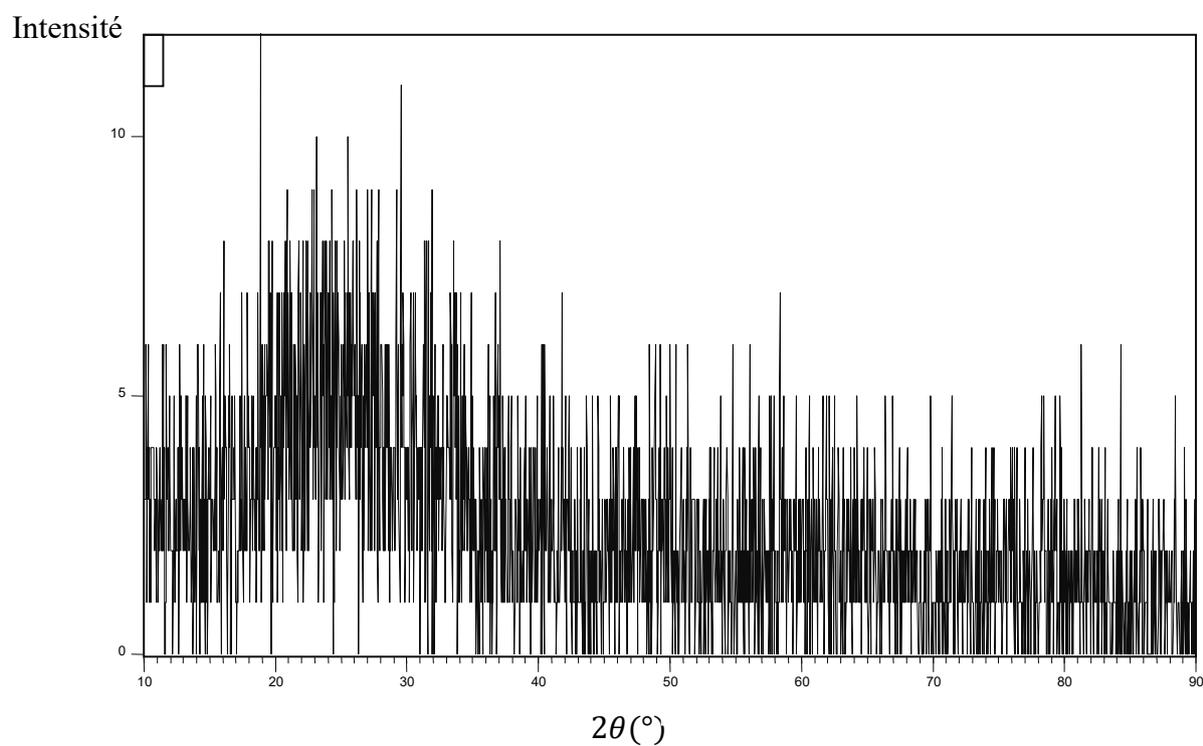


Figure III.4 : Diagramme de diffraction des rayons X pour l'échantillon à concentration
0.1 (mol/l)

III.6. Détermination la taille moyenne des grains et la contrainte:

Diagramme de Williamson - Hall

Cette méthode s'applique à des types de profils voightiens ou pseudo-voightiens. Elle utilise ce qui est communément appelé graphe de Williamson & Hall [1]. Ce graphe, devant être une droite, donne des indications précieuses sur la présence ou l'absence des microcontraintes dans l'échantillon. La pente de la droite témoigne de la présence de ces dernières (voir figure III.5).

Si les profils sont purement gaussiens ou purement voightiens, cette méthode fournit un moyen très simple et rapide pour évaluer les effets de contrainte et de taille. Pour les autres profils pseudo-voightiens, des approximations sont nécessaires pour la séparation de ces deux effets [2, 3,4].

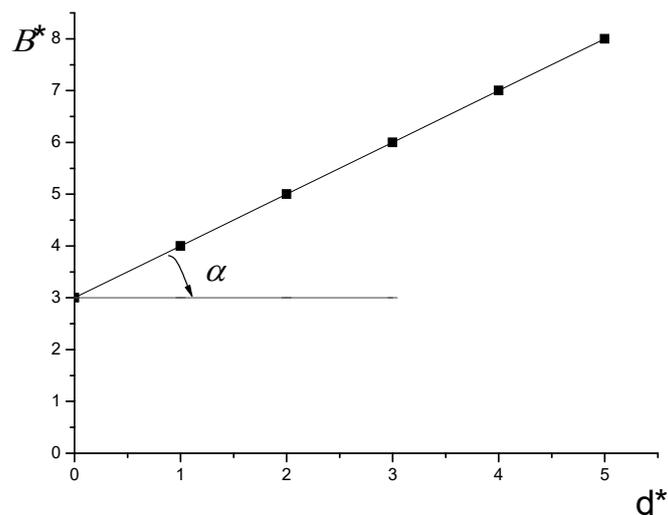


Figure III.5: forme du Diagramme de Williamson & Hall

$$\beta^* = 1/D^f + d^* \quad (\text{III. 5})$$

D^f : La taille moyenne des grains.

D'où :

$$1/D^f = \beta^* - d^* \quad (\text{III.6})$$

III.6.1. Détermination la taille moyenne des grains :

Pic	$2\theta(^{\circ})$	FWHM	D	Largeur intégrale β	h k l	$D^f(A^{\circ})$
1	23.959	0.1064	3.71115	0.897	2 1 0	1028
2	33.324	0.7398	2.68653	0.258	0 1 1	116
3	36.398	0.0900	2.46637	0.512	3 0 1	1327
4	39.194	0.0873	2.29667	0.582	5 0 0	1405
5	41.025	0.0846	2.19826	0.294	3 1 1	1462
6	44.165	0.0900	2.04899	0.467	3 2 0	1361

Tableau III.1 : Taille moyenne des couches minces à la concentration 0.09 (mol/l).

Pic	$2\theta(^{\circ})$	FWHM	d (A°)	Largeur intégrale β	h k l	$D^f(A^{\circ})$
1	24.085	0.0759	3.69208	0.602	4 0 0	1654
2	33.902	0.0900	2.64203	0.440	0 0 1	1317
3	36.475	0.1722	2.46139	0.698	6 0 0	577
4	39.164	0.0900	2.29834	0.448	1 1 1	1341
5	40.982	0.0900	2.20047	0.467	6 1 0	1346
6	44.265	0.3653	2.04460	0.423	4 2 0	253

Tableau III. 2 : Taille moyenne des couches minces à la concentration 0.1 (mol/l).

Dans le cas de la présence de micro-contraintes, nous utilisons la relation suivante (Williamson-Hall) qui permet d'obtenir la taille moyenne des cristallites et une estimation des micro-contraintes [5].

$$\beta (\cos \theta / \lambda) = (1/D^{\text{f}}) + \varepsilon (d \sin \theta / \lambda) \quad (\text{III. 7})$$

ε : La valeur associée à la contrainte.

III.6.2.Détermination la contrainte :

Pic	$2\theta(^{\circ})$	FWHM	d (Å)	h k l	$\varepsilon(^{\circ})$
1	23.959	0.1064	3.71115	210	0.211
2	33.324	0.7398	2.68653	011	1.062
3	36.398	0.0900	2.46637	301	0.114
4	39.194	0.0873	2.29667	500	0.102
5	41.025	0.0846	2.19826	311	0.094
6	44.165	0.0900	2.04899	320	0.092

Tableau III.3 : Valeur de la contrainte dans les couches minces à la concentration

0.09 (mol/l)

Pic	$2\theta(^{\circ})$	FWHM	$d (\text{Å}^{\circ})$	h k l	$\varepsilon(^{\circ})$
1	24.085	0.0759	3.69208	4 0 0	0.153
2	33.902	0.0900	2.64203	0 0 1	0.125
3	36.475	0.1722	2.46139	6 0 0	0.223
4	39.164	0.0900	2.29834	1 1 1	0.103
5	40.982	0.0900	2.20047	6 1 0	0.100
6	44.265	0.3653	2.04460	4 2 0	0.395

Tableau III. 4 : Valeur de la contrainte dans les couches minces à la concentration 0.1 (mol/l)

III.7.caractérisation optique par spectroscopie UV-Visible :

III.7.1. Absorbance :

L'absorbance, est défini comme la capacité d'un milieu à absorber la lumière passant à travers. Elles et définie par la loi de Beer-Lambert[6]. :

$$A = - \ln (T) \quad (\text{III. 8})$$

Les spectres d'absorption des échantillons de Fe_2O_3 à différentes concentrations de la solution une zone spectrale de 150 à 750 nm, à la température du substrat. 450 C°

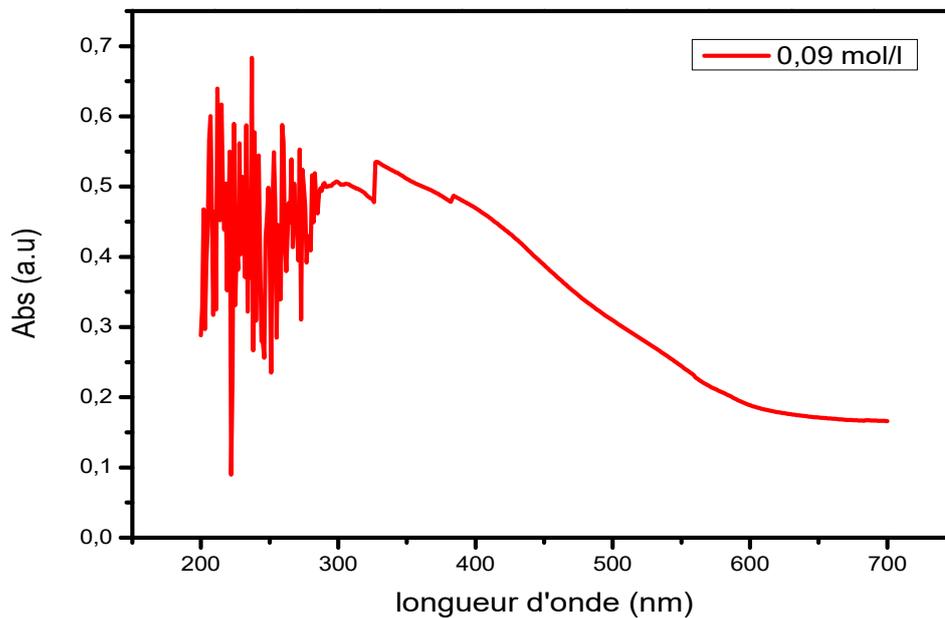


Figure III.6 : Spectres UV-Visible obtenus par les couches minces Fe₂O₃ pour concentration 0.09 (mol/l)

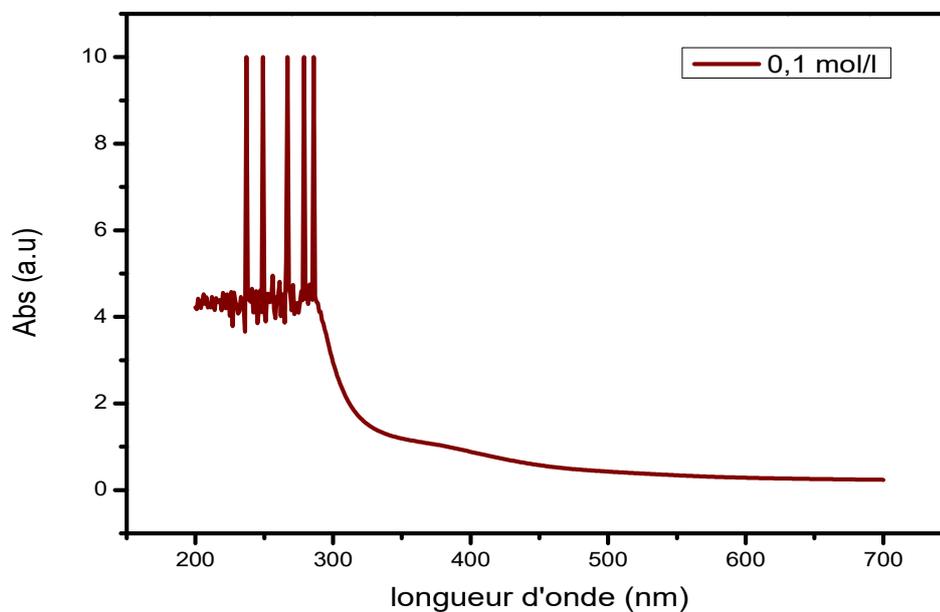


Figure III.7 : Spectres UV-Visible obtenus par les couches minces Fe₂O₃ pour Concentration 0.1 (mol/l)

On observe, une faible absorbance dans les régions du visible et proche de l'infrarouge. Toutefois, l'absorbance dans l'ultra violet est élevée. L'absorbance dans le visible diminue avec la croissance de la concentration.

III.7.2.Détermination de l'énergie du gap (E_g) :

L'absorption (A) est une fonction de l'énergie des photons incidents $h\nu$ et le gap optique E_g , cette relation est donnée par l'équation III.9 :

$$(Ah\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (\text{III. 9})$$

Où :

A : La valeur d'absorbance.

B : Constante.

h : L'énergie du photon incident.

E_g : l'énergie gap.

La variation de $(A h \nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$) fournit la valeur de l'énergie du gap E_g des films déposés. par extrapolation de la partie linéaire de $(A h \nu)^2$ en fonction de ($h\nu$) à l'axe de l'énergie ($h\nu$) en prenant $A=0$ comme représenté dans la figures [6]. :

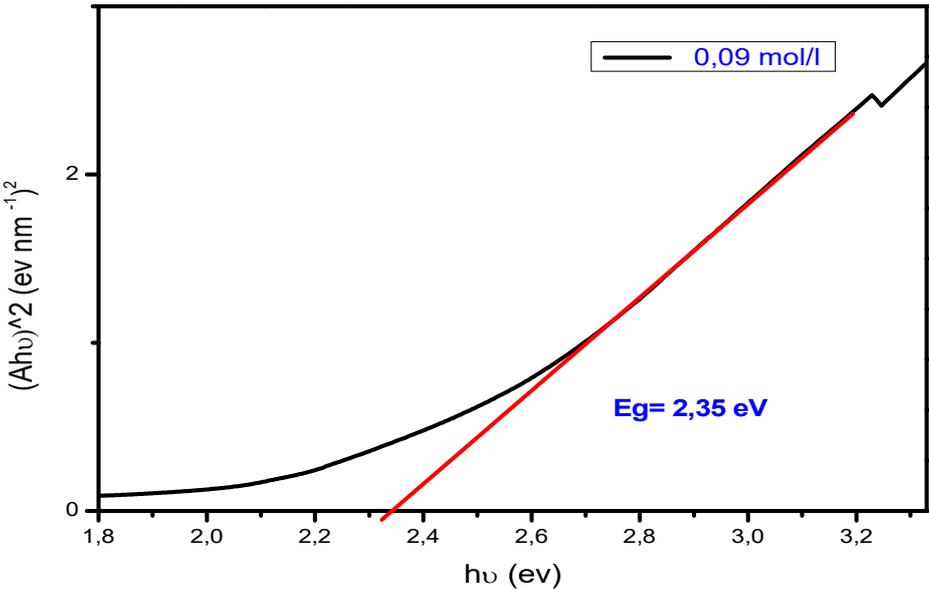


Figure III.8:L'énergie de gap (E_g) les couches minces d'oxyde fer (Fe_2O_3) pour concentration 0.09 (mol/l).

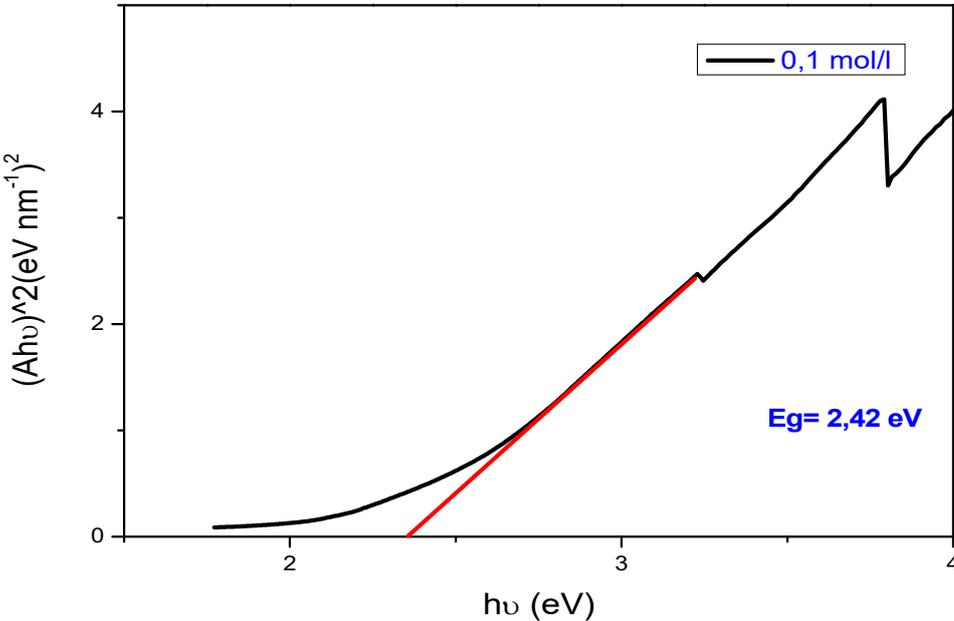


Figure III.9 :L'énergie de gap (E_g) les couches minces d'oxyde fer (Fe_2O_3) pour Concentration 0.1 (mol/l).

A partir de ces courbes, les valeurs d'énergie du gap en fonction de la concentration molaire. Les résultats sont illustrés dans le tableau III.5:

Concentration molaire (mol/l)	E_g (eV)
0.09	2.35
0.1	2.42

Tableau.III.5 :Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour l'énergie de gap[7].

D'après ces résultats on remarque que l'énergie du gap est plus grande lors d'une concentration de 0.1(mol/l) et plus faible lors d'une concentration de 0.09(mol/l).

On constate qu'il y a une augmentation de l'énergie de gap avec l'augmentation de la concentration de la solution. Comme il a été expliqué par « Burstein-Moss », ce phénomène est lié à l'augmentation du nombre de porteurs majoritaires (électrons libres). Ce qui est expliqué en remplissant la bande de transport la plus basse avec des électrons et donc en augmentant l'énergie de gap[8].

III.7.3.Détermination de l'énergie d'Urbach (E_U) :

L'énergie d'Urbach E_U est un paramètre important qui caractérise le désordre du matériau elle est déterminée en utilisant la relation III.10 :

$$A = A_0 \exp \left(\frac{h \nu}{E_U} \right) \quad (\text{III. 10})$$

En traçant $\ln A$ en fonction de $h \nu$, on peut accéder à la détermination de la valeur de E_U [6].

$$\ln A = \ln A_0 + \frac{h \nu}{E_U} \quad (\text{III. 11})$$

$h \nu$: L'énergie des photons.

A_0 : Constante.

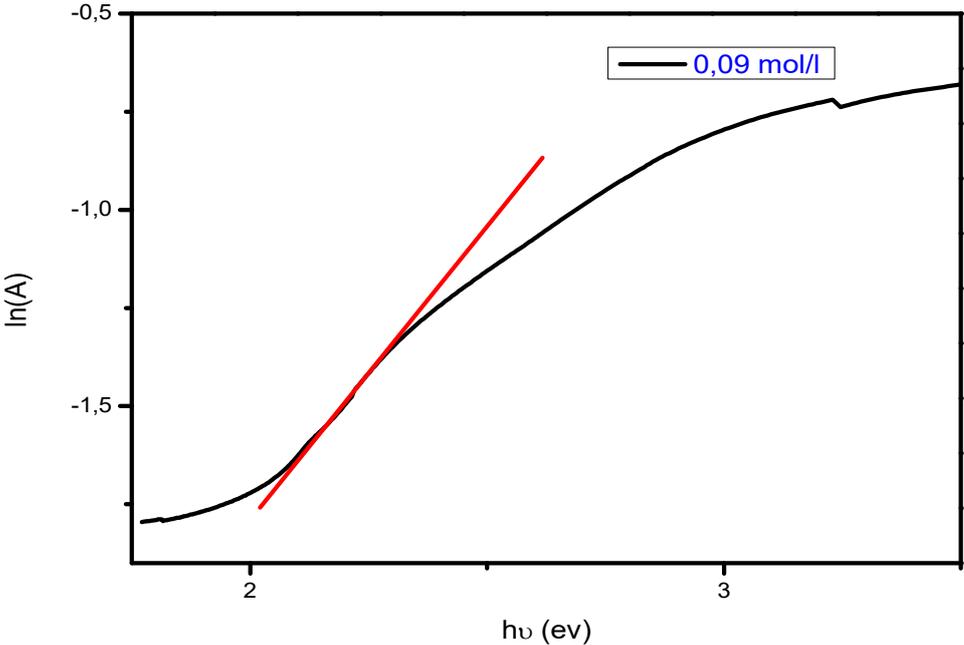


Figure III.10 :L'énergie de Urbach (E_U) les couches minces d'oxyde fer (Fe_2O_3) pour concentration 0.09 (mol/l).

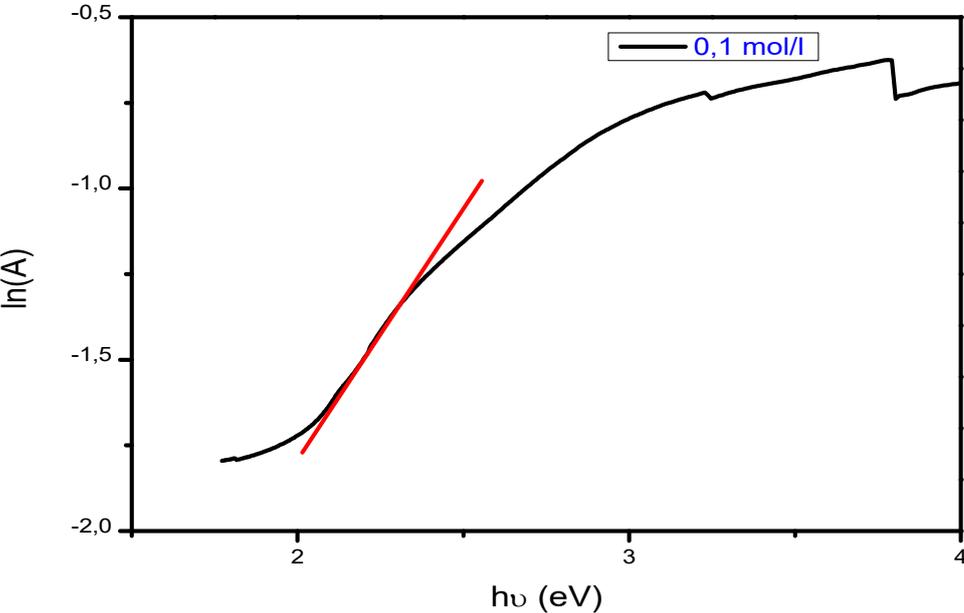


Figure III.11 :L'énergie de Urbach (E_U) les couches minces d'oxyde fer (Fe_2O_3) pour concentration 0.1 (mol/l)

A partir de ces courbes, les valeurs l'énergie d'Urbach en fonction de la concentration molaire. Les résultats sont illustrés dans le tableau III.6:

Concentration molaire (mol/l)	$E_U(\text{meV})$
0.09	681.66
0.1	667.64

Tableau III.6 :Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour l'énergie d'Urbach[7].

Nous remarquons par que tableau qu'il y a une diminution de l'énergie d'Urbach avec l'augmentation de concentration de la solution inverser l'énergie de gap qui augmentation avec l'augmentation de la concentration.

III.8.Les caractérisations par spectroscopie FT-IR:

Les figures suivant représentent les spectres infrarouges en mode absorption obtenus respectivement à partir d'une couche mince d'oxyde Fe_2O_3 . Le spectre IR, est une véritable carte d'identité de la molécule, extrêmement riche en informations. Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Notez la vibration des atomes de la liaison Fe-O dans l'échantillon avec concentration 0.09(mol/l) dans le domaine $[3445\text{cm}^{-1}-3940\text{ cm}^{-1}]$,etla vibration des atomes de la liaison Fe-O dans l'échantillon avec concentration 0.1(mol/l) dans le domaine $[3450\text{cm}^{-1} - 3950\text{cm}^{-1}]$.

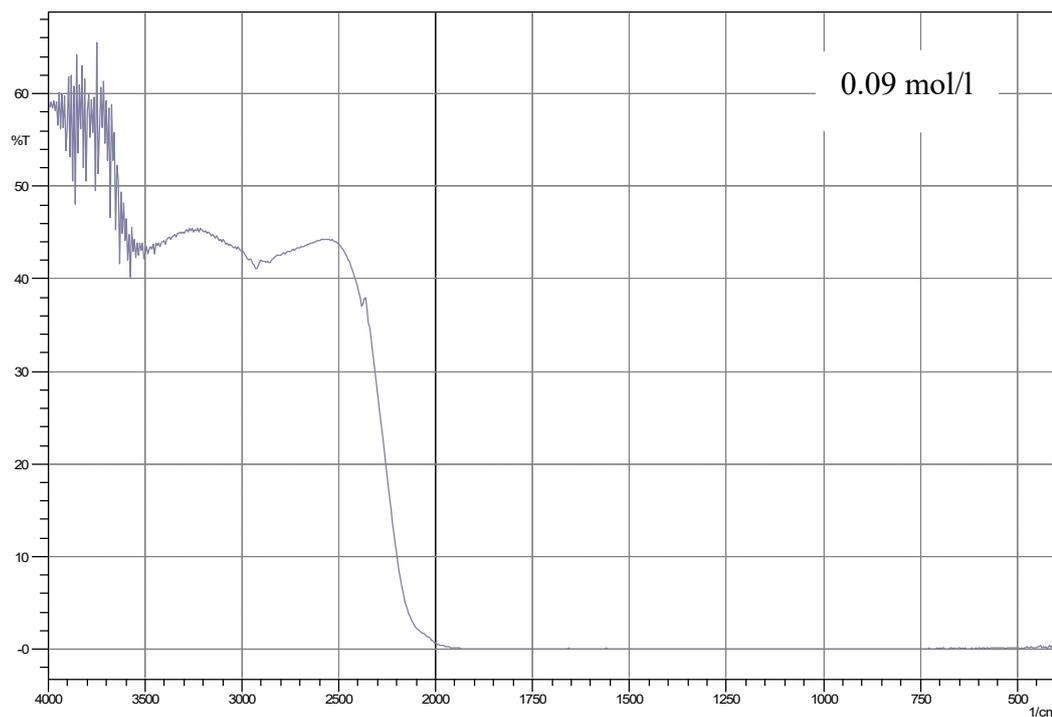


Figure III.12: Spectre Infrarouge des couches minces d'oxydes de fer (Fe_2O_3) pour concentration 0.09 (mol/l).

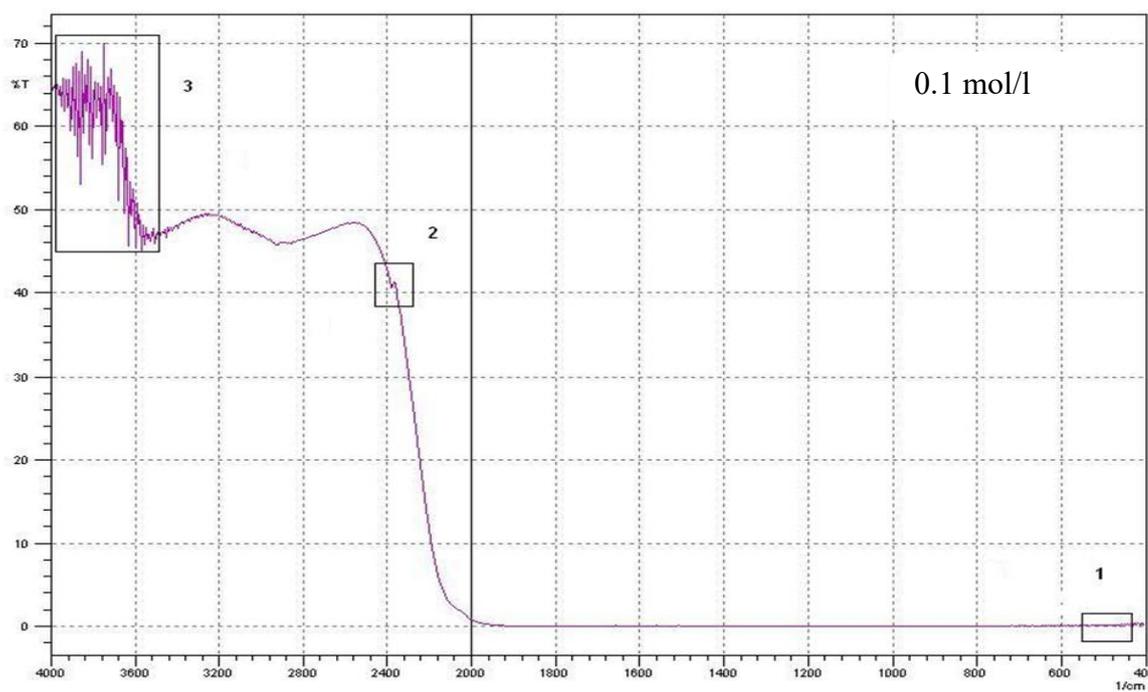
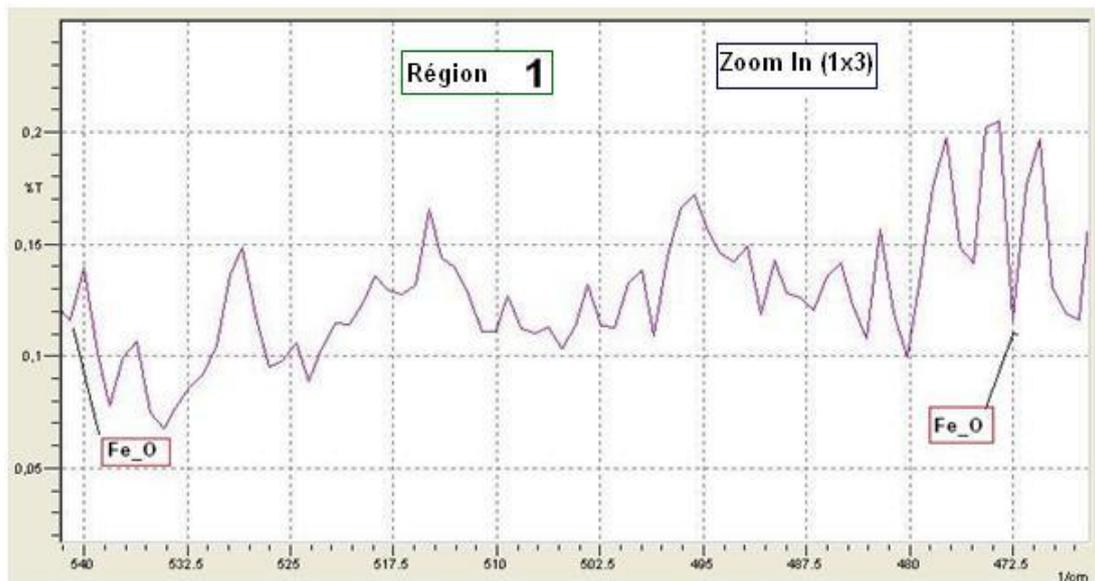


Figure III.13: Spectre Infrarouge des couches minces d'oxydes de fer (Fe_2O_3) pour concentration 0.1 (mol/l)

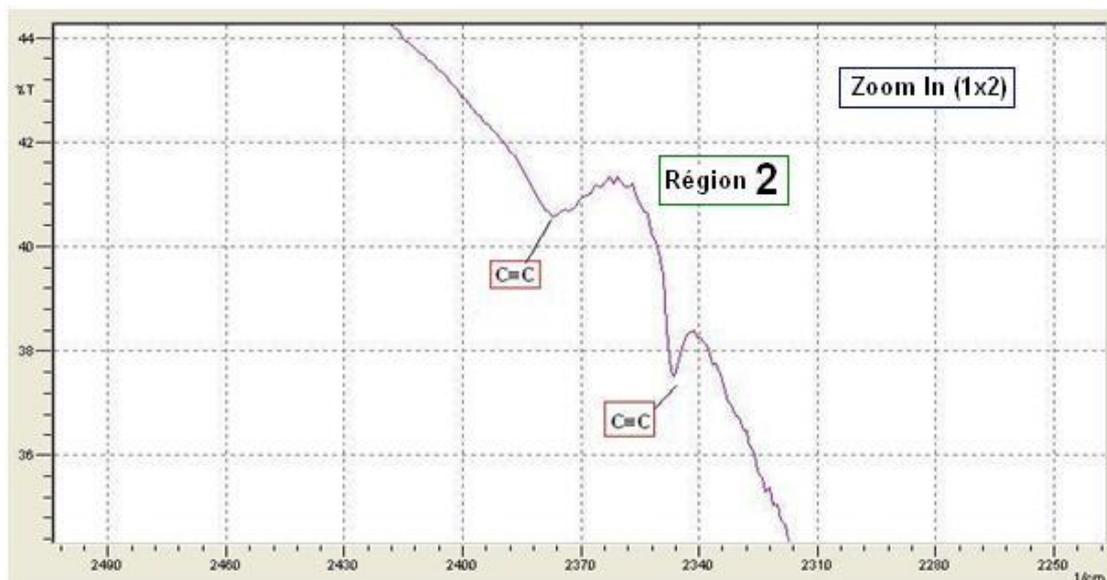
D'après la figure (III.13), on remarque trois régions ;

- ❖ La région (1) : Représente une zone de forte absorption puisque la transmittance est plus faible ($T=0.21\%$).



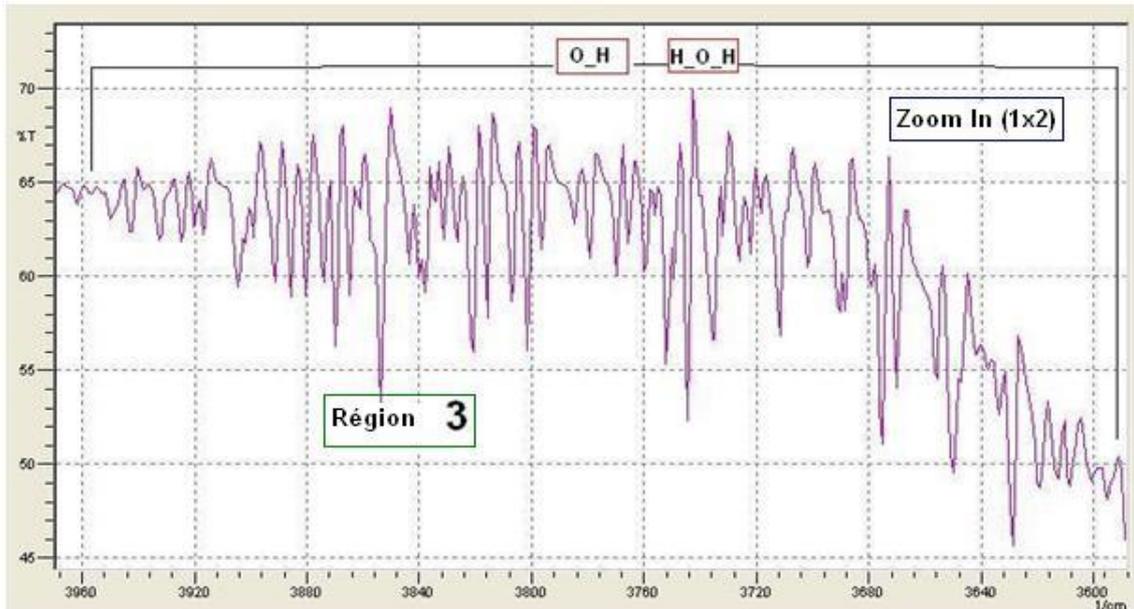
Les bandes et les spectres caractéristiques de l'hématite (Fe_2O_3) qui localisée vers (472.5cm^{-1} et 542cm^{-1}) corresponde uniquement à la vibration des liaisons (Fe-O), avec un simple décalage vers la gauche égale ($2 - 2.5$) cm^{-1} .

- ❖ La région (2) : Représente une zone intermédiaire ($T=44\%$).



Les bandes d'adsorption correspondantes à la vibration des liaisons des ($C\equiv C$) qui localisée vers (2346cm^{-1} et 2376cm^{-1}).

❖ La région (3) : Représente une zone de transmittance le plus fort ($T=70\%$).



Les bandes montrent des pics d'absorption intense aux nombres d'ondes aux environs de ($3600\text{cm}^{-1} - 3960\text{cm}^{-1}$), ces bandes caractéristiques de l'eau libre et des groupements hydroxyles.

III.9. Caractérisation électrique :

Pour cette étude, nous avons utilisé la méthode de quatre pointes pour la caractérisation électriques : Pour les mesures précises de la résistance R_{son} utilise la relation[6] :

$$R_s = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{V}{I} \quad (\text{III.12})$$

Où:

I: Le courant appliqué entre les deux extérieurs.

V: La différence de potentiel mesurée entre les deux sondes internes.

R_s : la résistance de la couche.

Concentration molaire (mol/l)	$R_s(\Omega).10^7$
0.09	74.5
0.1	69.5

Tableau.III.7 :Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour la résistance de la couche.

Nous observons à partir de ce tableau que l'augmentation de la concentration de la solution est suivie d'une diminution de la résistance de la couche, ce la est dû à une augmentation de la concentration qui fonctionne pour augmenter de nombre de porteurs majoritaires (électrons libres) .lorsque concentration 0.09(mol/l) la valeur de résistance de la couche est élevée en ce qui concerne la concentration de 0.1(mol/l) nous remarquons une diminution de la valeur de la résistance , en raison de la forte augmentation de nombre de porteurs majoritaires (électrons libres) due à son faible mouvement et collision[9].

Références du troisième chapitre :

[1] G. K. Williamson, W. H. Hall, Acta. Metall. 1, p. 22-33 (1953)

[2] J. I. Langford, NIST, Special Publ., 846, p. 110 (1992).

[3] J. I. Langford, J. Appl. Cryst., 11, p. 10 (1978).

[4] C. R. Wagner, Met. Soc. Conf., 36, p. 219 (1966).

[5] B. R. Rehani, P. B. Joshi, Kirit N. Lad & Arun Pratap Indian Journal of Pure & Applied Physics Vol 44, February 2006, pp. 157-161

[8] Mohamed Lamine Djeddou, Influence de la température de recuit sur les propriétés des couches minces d'oxyde de nickel dopé fer et élaboré par la technique spray pneumatique, Mémoire Master, Université Med Khider Biskra, 2017

[7] عباس مشجل دراسة تأثير درجة حرارة القاعدة على الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الحديد كخضير عباس مشجل

المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري (Fe_2O_3)

[8] مشري خولة, دراسة الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعمة باللانثانوم (La) و المرسبة بتقنية الرذاذ الانحلال الحراري, جامعة قاصدي مرباح ورقلة, 2016.

[9] العقون مريم, دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية, جامعة قاصدي مرباح - ورقلة, 2017.

Conclusion générale.

Conclusion générale :

L'objectif fixé dans ce travail de préparation du mémoire de Master, est de chercher à optimiser les conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde de fer(Fe_2O_3). Différentes analyses ont servi à la caractérisation des couches élaborées.

Ce travail a demandé plusieurs investigations expérimentales exprimées en termes de préparation de plusieurs séries d'échantillons en changeant les concentrations, la température $450\text{ }^\circ\text{C}$. Le but recherché ces paramètres étant la fabrication de films avec une meilleure cristallinité.

L'élaboration des couches minces étudiées a été réalisée par la méthode spray mise au point au laboratoire. Quatre types de solutions aqueuses ont été utilisés pour différentes concentrations. En prenant une masse de chlorure de fer III(FeCl_3) approbation pour se concentration donnée et le mettre dans volume 20ml par l'eau distillée avec l'ajout de gouttes de l'acide chlorhydrique (HCl).

Toutes les solutions ont donné une diffraction mais les solutions qui a permis, de poursuivre le travail du mémoire avec concentration 0.09 (mol/l) et 0.1 (mol/l), ont fait l'objet d'analyses aux Rayons X, à l'IR et aux UV – Vis et la technique quatre points.

L'analyse aux rayons X a permis d'évaluer la taille moyenne des cristallites constituant les couches. Ainsi, les tailles moyennes trouvées pour les cristallites diminuent avec l'augmentation de concentration. Les micros contraintes siégeant au sein des couches minces bien cristallisées ont été estimées par l'analyse des spectres de diffraction. Les valeurs des déformations des plans réticulaires varient entre 9/1000 et 10/1000.

Les spectres obtenus en spectroscopie UV- Vis montrent que la énergie de gap augmentation avec augmente de concentration et l'énergie d'Urbach diminution avec augmente de concentration. et les spectres de spectroscopie IR montrent des pics d'absorption intenses dans domaine $[3445\text{cm}^{-1}-3940\text{ cm}^{-1}]$ en se concentration 0.09 (mol/l) et dans domaine $[3450\text{cm}^{-1} - 3960\text{cm}^{-1}]$ pour concentration 0.1 (mol/l).

Et les résultats techniques quatre points a permis le compte la résistance de la couche où il diminue avec une concentration accrue.

Résumé

Dans ce travail nous avons élaboré des couches minces d'oxyde de fer(Fe_2O_3) par le technique spray pyrolyse sur des substrats en verre par température $450C^\circ$. l'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de la concentration sur les propriétés de ce matériau déposé. Pour se faire, nous avons varié la concentration (0.03, 0.06, 0.09, 0.1) mol/l.

Les résultats obtenus après les caractérisations par DRX, UV-Visibles, IR et méthode à quatre points. Elle montrée Les valeurs des déformations des plans réticulaires varient entre 9/1000 et 10/1000 et la énergie de gap augmentation avec augmente de concentration et l'énergie d'Urbach diminution avec augmente de concentration et la résistance de la couche où il diminue avec une concentration accrue. et les spectres de IR montrent des pics d'absorption intenses dans le domaine $[3445cm^{-1}-3940 cm^{-1}]$ en se concentration 0.09mol/l et dans le domaine $[3450cm^{-1} - 3960cm^{-1}]$ pour concentration 0.1 mol/l.

Mots clés :

Diffraction par poudre-couches minces- méthode spray pyrolyse -méthodes de déconvolution-RFI,profil de raies.

ملخص

قمنا في هذا العمل بتحضير شرائح رقيقة من أكسيد الحديد بتقنية الرذاذ الإنحلال الحراري على مساند من الزجاج, الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير التركيز على خصائص المادة المترسبة عند درجة الحرارة $450C^\circ$, للقيام بذلك قمنا بتغيير التركيز (0.1,0.09,0.06,0.03)مول/ل.

نتائج التوصيف بإستعمال إنعراج الأشعة السينية, طيف الأشعة فوق البنفسجية, طيف الأشعة تحت الحمراء, تقنية الأربع نقاط. أظهرت قيم الإجهادات تتغير بين 9/1000 و 10/1000 وفجوة الطاقة تتزايد مع زيادة التركيز و طاقة أورباخ تتناقص مع زيادة التركيز و مقاومة الطبقة أيضا تتناقص مع زيادة التركيز . و تظهر أطيف الأشعة تحت الحمراء قيم الإمتصاص في المجال $[3445cm^{-1}-3940 cm^{-1}]$ عند التركيز 0.09 مول/ل و في المجال $[3450cm^{-1} - 3960cm^{-1}]$ عند التركيز 0.1 مول/ل.

الكلمات المفتاحية :

الإنعراج على المسحوق – السطوح الرقيقة – طريقة الرذاذ الإنحلال الحراري – الدالة line profil-de deconvolution-RFI

summary

In this work we have developed thin layers of iron oxide (Fe_2O_3) by the pyrolysis spray technique on glass substrates at a temperature of $450^\circ C$. The objective of this work is to study the effect of concentration on properties of this deposited material. To do this, we varied the concentration (0.03, 0.06, 0.09, 0.1) mol / l.

The results obtained after the characterizations by XRD, UV-Visible, IR and four-point method. It showed the values of the deformations of the reticular planes vary between 9/1000 and 10/1000 and the gap energy increase with increase of concentration and the energy of Urbach decrease with increase of concentration and the resistance of the layer where it decreases with increased concentration. and the IR spectra show intense absorption peaks in the range $[3445cm^{-1}-3940 cm^{-1}]$ at 0.09 mol / l concentration and in the range $[3450cm^{-1} - 3960cm^{-1}]$ for 0.1 mol / l concentration.

Keywords :

Powder-thin layer diffraction - pyrolysis spray method - RFI deconvolution methods, line profile.