

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

UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Nd'ordre :

Série :

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en physique

Spécialité : Sciences des matériaux

Option : Cristallographie

Thème

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

Par :

M^{elle} GRINE Amel

Soutenu le 28/12/2015

Devant le jury :

Président :	BOUDJADA Ali	Prof. Université Frères Mentouri
Rapporteur :	BOULTIF Ali	Prof. Université Frères Mentouri
Examineurs :	CHEKOUR Lounis	Prof. Université Frères Mentouri
	CHAIEB Abderrahmane	Prof. Université Frères Mentouri

Dédicace

Je dédie ce travail aux personnes qui me sont les plus chères sur cette terre,

À L'esprit de mon père et ma tante Fatiha,

Ma maman, ma vie,

Mes chères frères Farés et Mohamed Amine,

Mes chères sœurs Houda, Samira, Rafida, Nabila, Donya et Fawzia,

À Rahma, Mohamed Iyes et Isaa Mayar,

À mes beaux frères Khiredine et Belkacem,

À toute ma famille,

À tous mes amis qui m'ont donné le courage de terminer ce travail.

Remerciements

Grâce au Dieu le tout puissant,

qui m'a donné la volonté et la capacité, et qui m'a éclairé vers le bon chemin, que nul ne peut se faire sans son désir.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de cristallographie, de l'université des Frères Mentouri – Constantine. Monsieur le Professeur Boultif Ali a dirigé ce travail avec efficacité. Ces quelques lignes sont insuffisantes pour lui exprimer ma reconnaissance pour l'aide qu'il m'a apportée et pour la confiance qu'il m'a témoignée.

Je profite de ces quelques lignes pour exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur Chekour Lounis pour sa disponibilité entière et pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences, ceci dans la bonne humeur continuelle.

Mes sincères remerciements vont à Monsieur Boudjada Ali, Professeur à l'université des Frères Mentouri pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

Monsieur Chaïeb Abderrahmane, Professeur à l'université des Frères Mentouri, a bien voulu faire partie du jury de ce mémoire. Qu'il trouve, ici, mes vifs remerciements.

Je remercie mes amis avec qui j'ai partagé tant de moments de vie, heureux ou difficiles, et qui m'ont aidé à traverser certaines épreuves au cours de cette période.

Enfin, et surtout, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à ma famille qui m'a toujours soutenu affectivement tout au long de la préparation de ce travail de Magister.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE02

CHAPITRE I : Généralités sur les couches minces

I – DEFINITION.....03

II - BREF HISTORIQUE SUR LES COUCHES MINCES

II – 1 - Formation d'une couche mince.....05

II – 2 - L'interface revêtement – substrat.....06

II – 3 - Les propriétés des couches minces.....07

II – 4 - Applications des couches minces.....08

II – 4 – 1 - Couches minces dans les composants et dispositifs électroniques.....08

II – 4 – 2 - Application pour l'électronique09

II – 4 – 3 - Couches minces pour l'optique.....10

II – 4 – 3 -1-Couches réfléchissantes.....10

II – 4 – 3 -2-Films antireflets.....10

II – 4 – 4 - Couches de protection contre la corrosion et l'usure.....11

II – 4 – 5 - Couches minces pour la décoration12

CHAPITRE II : Elaboration des couches minces

I – INTRODUCTION.....13

II - ELABORATION DES COUCHES MINCES

II – 1 - Principales voies de synthèse des couches minces.....13
Cristallines

II – 1 - 1 - Les méthodes physiques

II - 1 - 1 - 1 - *Dépôt par évaporation sous vide*.....14

II - 1 - 1 - 2 - *Dépôt par pulvérisation cathodique*.....14

II - 1 - 1 - 3 - *Dépôt par ablation laser pulsé (PLD)*.....14

II – 1 - 2 - Les méthodes chimiques

II - 1 - 2 - 1 - *Le procédé CVD (Chemical Vapour Deposition)*.....15

II - 1 - 2 - 2 - *Le Dépôt par bain chimique (CBD)*.....16

II - 1 - 2 - 3 - *Voie sol-gel*.....17

II - 1 - 2 - 4 - *Dépôt par spray pyrolyse*.....18

Chapitre III : techniques d'analyses

INTRODUCTION.....19

A – ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

I – PRELEMINAIRE.....19

II – LA RELATION DE BRAGG.....19

III - LE PROFIL DE RAIE DE DIFFRACTION

III - 1 - Définition.....	20
III - 2 - Origine de profil de raie.....	21
III - 2 - 1 - <i>Profil instrumental $g(x)$.....</i>	<i>21</i>
III - 2 - 2 - <i>Profil intrinsèque.....</i>	<i>23</i>
III - 2 - 2 - 1 - <i>L'élargissement dû à l'effet de taille.....</i>	<i>23</i>
III - 2 - 2 - 2 - <i>L'élargissement dû aux défauts.....</i>	<i>24</i>
III - 3 - Les paramètres définissant le profil de raie	
<u>III - 3 - 1 - Paramètres de position</u>	
III - 3 - 1 - 1 - <i>Position du maximum d'intensité.....</i>	<i>24</i>
III - 3 - 1 - 2 - <i>Position du centre de gravité.....</i>	<i>25</i>
<u>III - 3 - 2 - Les paramètres de dispersion</u>	
III - 3 - 2 - 1 - <i>La largeur moyenne ou a mi-hauteur.....</i>	<i>25</i>
III - 3 - 2 - 2 - <i>La largeur intégrale.....</i>	<i>25</i>
III - 3 - 2 - 3 - <i>La variance.....</i>	<i>25</i>
III - 4 - Le facteur de forme.....	26
IV - INTENSITE DU FOND CONTINU.....	26
IV - 1 - Fond continu instrumental.....	26
IV - 2 - Fond continu de l'échantillon.....	27
V - MODELISATION DES PROFILS DE RAIES DE DIFFRACTION.....	27
V - 1 - La décomposition des diagrammes de diffraction.....	27
V - 2 - Affinement de structure par la méthode de Rietveld.....	28
VI - METHODES DE DECONVOLUTION DES PROFILS DE RAIE.....	29

VI - 1 - Méthode de Stockes.....	29
VI - 2 - Méthode itérative.....	29
VI - 3 - Méthode <i>LWL</i> (Louër, Weigel et Louboutin).....	30
VI - 4 - Méthode de Williamson – Hall.....	30
VI - 5 - Méthode de Voigt.....	31
VII – AFFINEMENT RIETVELD.....	32
VII – 1 - Principe d'un affinement Rietveld.....	33
VII – 2 – Qualité de l'affinement.....	33
VIII – FACTEURS D'ACCORD CORRESPONDANT A UN AFFINEMENT.....	34
VIII – 1 – Facteur d'accord Rp (R profil).....	34
VIII – 2 – Facteur d'accord Rwp (R profil pondéré).....	34
VIII – 3 – Facteur d'accord R (R expected).....	34
VIII – 4 - Facteur GoF (<i>Goodness of Fit</i>).....	35
VIII – 5 - Chi carré réduit.....	35
IX - PRINCIPE DE DIFFRACTION.....	35
IX – 1 –Diffraction en mode symétrique.....	35
IX – 2 - Diffraction des Rayons X en Incidence Rasante (GIXRD).....	37
B - MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	40
C - SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR)...	43
D - LA SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE	43

Chapitre IV : Elaboration et caractérisation des couches minces des oxydes de fer résultats et discussions

Priliminaire.....	46
I –Elaboration des couches minces.....	46
I – 1 - Préparation de la solution de α -Fe ₂ O ₃ pur.....	46
I- 2 – Choix et nettoyage des substrats	47
I – 3 - Dépôt des couches minces.....	48
I – 4 - Recuit thermique des couches.....	48
CARACTERISATIONS DES ECHANTILLONS ET RESULTATS	
A - ANALYSE PAR DIFFRACTION RX.....	48
I - ENREGISTREMENT DES RAYONS X.....	49
II – MICROSTRUCTURE DES COUCHES.....	53
II -1 - Fonction <i>RFI</i> du diffractomètre Emperyan.....	48
II – 2 – Composantes gaussienne et lorentzienne des profils.....	54
II – 3 – Evaluation de la taille moyenne des cristallites.....	55
II – 4 – Evaluation des microcontraintes dans les couches.....	55
B – ANALYSE PAR MICROSCOPIE A BALAYAGE.....	57
C - CARACTERISATION OPTIQUE DES COUCHES MINCES DE FE ₂ O ₃	57
D – ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMETRIE FTIR.....	59

INTRODUCTION

Le présent travail concerne, en premier lieu, la recherche de paramètres optimaux d'élaboration de couches d'oxydes de fer cristallisés. 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 succinctement au chapitre II du mémoire.

Pour notre part, c'est le procédé sol-gel, lequel a été monté au laboratoire de Cristallographie, qui a servi à élaborer les couches minces d'oxyde de fer.

Le procédé sol-gel est facile à mettre en œuvre et permet un bon contrôle des paramètres d'élaboration, ceci à faible coût. Les traitements thermiques post-dépôt, à relativement basse température ($\sim 550^\circ\text{C}$), conduisent à la réalisation de matériaux cristallisés de taille nanométrique.

Ce mémoire est organisé en quatre 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.

Au deuxième chapitre, sont décrites les différentes techniques d'élaboration des couches minces.

Les différentes techniques de caractérisation sont décrites au chapitre III.

Le chapitre IV est consacré, dans une première étape, à l'élaboration des films des films $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Dans une seconde étape, on présente les différentes analyses effectuées sur les couches minces élaborées et les résultats obtenus ainsi que leur discussion.

Le but de ce travail est d'optimiser les paramètres d'élaboration qui permettent d'obtenir des couches minces d'oxydes bien cristallisées et d'étudier l'influence des paramètres de dépôt tel que l'effet du recuit à l'air libre sur les différents paramètres structuraux.

L'étude de la microstructure des films $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ comme la taille des cristallites et le niveau des microcontraintes, a été menée en fonction de la température de recuit. En outre, une telle étude permettrait de connaître l'évolution des paramètres

microstructuraux en fonction des conditions d'élaboration

Nous terminons ce travail par une conclusion générale qui permet de faire la synthèse des résultats obtenus et de présenter les perspectives de ce travail de recherche.

Chapitre I

Généralités sur les couches minces

I - DEFINITION

Une couche mince est un objet dont l'une des dimensions géométriques est très faible (de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres) déposée sur un autre matériau, appelé «substrat». Les interactions interfaciales entre les deux corps jouent un rôle important dans l'établissement des propriétés physiques de ces objets. Et les propriétés des couches minces diffèrent de manière significative de celles des corps massifs.

Le but des revêtements en couches minces est de doter les matériaux, de propriétés superficielles particulières de la pièce tout en bénéficiant des propriétés massives du cœur du substrat.

II - BREF HISTORIQUE SUR LES 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.

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.

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.

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).

A l'ère des nanotechnologies, les objectifs technologiques actuels convergent vers une structuration des couches minces à une échelle nanométrique de plus en plus petite.

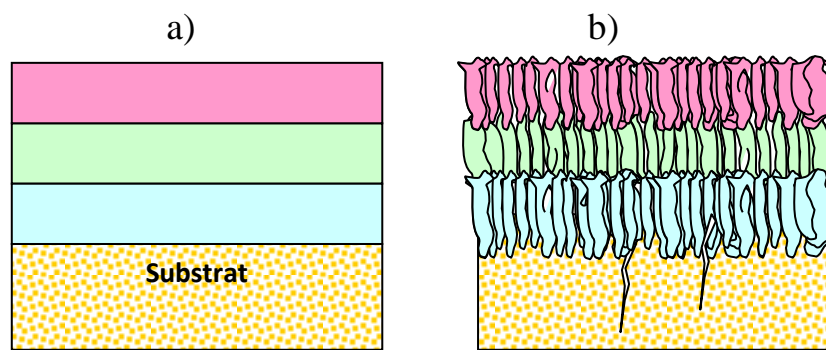


Figure 1: Structure des couches minces : a) théorique ; b) réelle

En général, les couches minces utilisées dans les applications optiques 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 des grains cristallins enrichis par des défauts, qui sont séparés par des zones enrichies par des impuretés (*fig.1*). Les dimensions des grains cristallins sont du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche mince [1]. Il ressort de l'étude bibliographique que les couches minces présentent une microstructure en forme de colonnes de diamètres variant de 10 à 30 nm. L'orientation des grains cristallins varie en fonction de l'angle entre le plan du substrat et le flux de molécules lors du dépôt.

Les propriétés chimiques et physiques des couches minces sont extrêmement sensibles aux conditions physiques de dépôt à chaque étape d'évolution de la couche mince (*Tableau 1*). En particulier, les propriétés d'une couche mince sont très sensibles à l'évolution de la microstructure lors de sa croissance, ainsi qu'à la nature du substrat sur lequel elle se situe. Cela explique, par exemple, pourquoi les couches d'un même matériau et d'une même épaisseur peuvent présenter des propriétés physiques différentes sur les substrats de natures différentes.

II – 1 - Formation d'une couche mince

L'élaboration de couches minces se fait par plusieurs procédés. Les méthodes PVD (physical vapor deposition) et CVD sont celles qui sont généralement utilisées.

L'épaisseur de percolation, au-delà de laquelle les îlots coalescent et donnent à la couche une continuité, varie suivant la nature du matériau, la vitesse du dépôt, la température du substrat, l'adhérence de sa surface etc., [1, 7]. Typiquement, elle vaut de 10 nm à 20 nm.

La formation d'un dépôt en couche mince se fait en trois étapes [1, 2, 3].

Etape n°1 : Synthèse des espèces

La synthèse ou la création des espèces à déposer, sous forme de vapeur ou plasma, se fait par évaporation ou par pulvérisation, respectivement.

Etape n°2 : Transport des espèces

Le transport de ces espèces de la source vers le substrat peut se dérouler sans collisions entre atomes et molécules si on est en régime de flux moléculaire où le libre parcours moyen est important [1]. En revanche, si la

pression partielle du matériau et/ou des gaz de l'enceinte est assez élevée, il y aura de nombreuses collisions dans le plasma pendant le transport vers le substrat.

Étape n° 3 : Dépôt sur le substrat et croissance de la couche

Lorsque les espèces (adatoms) arrivent un la surface des substrats, ils y perdent leur énergie graduellement [5,7]. Une condensation s'ensuit pour former des îlots de nucléation stables. Les adatoms ont un degré de mobilité sur la surface qui dépend de leur énergie cinétique et de leur interaction avec la surface. Les îlots vont croître et se rejoignent pour former une couche continue: c'est la coalescence.

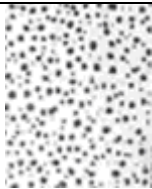
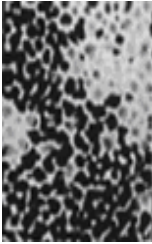
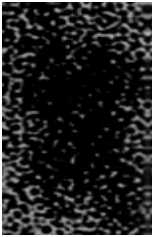
Étape	Processus	Structure	Épaisseur
Nucléation	Apparition sur la surface du substrat des petites îles d'adatoms.		<5 nm
Agrégation	Croissance des îles isolées ; la formation d'un réseau macroscopique continu (percolation). <u>Mécanisme</u> : un atome arrivé sur la surface du substrat transmet une partie de son énergie au réseau cristallin. Le reste de l'énergie incite la migration de l'atome sur la surface.		10-14 nm
Croissance	Agrandissement de l'épaisseur de la couche jusqu'à la valeur prédéterminée. ⇒ La structure finale de la couche est déterminée essentiellement par le rapport entre la température du substrat et la température de fusion du matériau à déposer.		>20 nm

Tableau 1 : Évolution d'une couche mince lors du dépôt.

II – 2 - L'interface revêtement - substrat

L'objectif d'un revêtement ou, d'une façon plus générale, d'un traitement de surface, est de conférer à une surface d'un matériau des propriétés fonctionnelles données. L'interface entre le revêtement et le substrat détermine l'adhérence du dépôt. Il existe quatre familles d'interface [2], définies comme suit.

1- L'interface abrupte : Elle correspond à un changement brutal de composition chimique entre le dépôt et le substrat qui se fait sur une distance de 0.2 à 0.5nm. Ce type d'interface présente une très faible adhérence car elle est assurée, seulement, par les forces de Van Der Walls [1-2].

2- L'interface de diffusion : elle est caractérisée par changement graduel de la composition chimique dans la zone d'interface. Une variation graduelle est aussi observée dans les propriétés mécaniques (module d'Young, coefficient de dilatation) ainsi qu'une diminution des contraintes résiduelles thermiques et mécaniques [2]. Ce type d'interface présente une bonne adhérence.

3- L'interface composée : elle résulte de la formation d'un composé chimique entre le dépôt et le substrat. Ce type d'interface nécessite une diffusion au préalable. La formation d'un nouveau composé peut provoquer des contraintes résiduelles mécaniques et éventuellement une formation de fissure à l'interface. Généralement, ce type d'interface présente une bonne adhérence [2].

4- L'interface pseudo diffusion : elle est définie par un changement graduel de la composition chimique durant le dépôt à la surface [2, 3]. L'adhérence est meilleure en cas de continuité dans la composition du revêtement et du substrat et dans les propriétés mécaniques.

Outre ces aspects, l'interface joue également un rôle thermique important. Le rôle de la microstructure formée lors du dépôt est considérable. L'interface est une couche de transition hétérogène, siège de défauts, dislocations, lacunes et composés d'interdiffusion. Elle provoque aussi de fortes chutes de conductivité. Il faut signaler que le procédé d'élaboration des dépôts influe considérablement sur les propriétés des couches [2, 4].

II – 3 - Les propriétés des couches minces

Les fonctions préalablement attribuées à un revêtement doivent en définitif se traduire par des objectifs opérationnels, en lien avec des propriétés physiques quantifiables. Ainsi, il est possible de demander au système « substrat + revêtement » de répondre au cahier des charges suivant :

- une bonne adhésion sur le substrat ;
- une grande résistance à la formation et à la progression des fissures ;
- une faible conductivité et diffusivité thermique ;
- une haute résistance à l'oxydation ;
- une épaisseur adéquate ;
- une fonction barrière de diffusion [5, 7].

II – 4 - Applications des couches minces

La mise en œuvre de technologies de fabrication de couches a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citons, sans prétendre être exhaustif, le domaine des composants électroniques,

celui des transducteurs pour capteurs, l’optique, la décoration et la protection des surfaces. Selon le type d’application, les procédés de fabrication sont plus ou moins complexes. Nous allons expliciter ci-dessous ces principaux domaines.

II – 4 – 1 - Couches minces dans les composants et dispositifs électroniques

Trois matériaux ont été principalement utilisés. En premier lieu, l’aluminium qui se présente comme matériau facile à déposer par évaporation thermique. Il est bon conducteur de l’électricité et facile à interconnecter. Il est, en outre, d’un coût modique. C’est le matériau type exploité dans des circuits tels que les amplificateurs opérationnels.

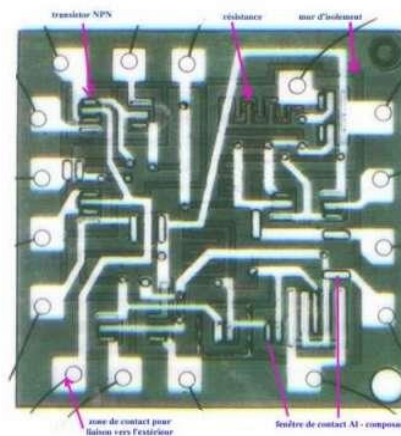


Figure 2 : En blanc, les couches d’aluminium.

L’or qui présente l’avantage d’une meilleure conductibilité et aucun risque d’oxydation va être employé aussi [4,3].

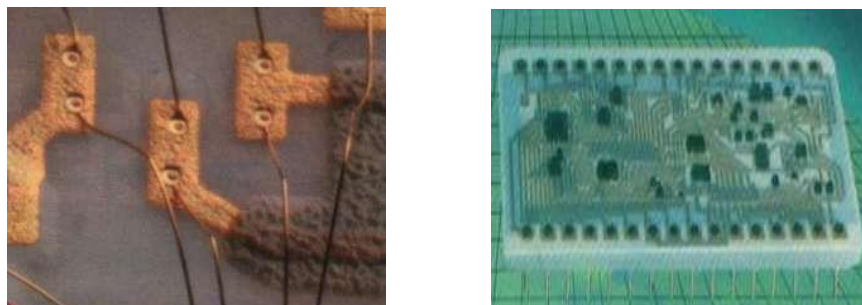


Figure 3 : Circuits avec liaison par couches d’or.

Depuis quelque temps, on a commencé à exploiter des couches de cuivre comme matériau d'interconnexion car le cuivre présente l'avantage d'avoir la plus faible résistivité [4, 5].

II - 4 - 2 - Application pour l'électronique

Les couches minces servent aussi beaucoup à la réalisation de dispositifs techniques très employés telles les têtes de lecture des disques durs (couche magnétique) de l'ordinateur et, bien entendu, les cellules solaires (constituées de couches de Si amorphe)[4, 5, 6].



Figure 4 : Cible de pulvérisation cathodique pour applications électroniques.

II - 4 - 3 - Couches minces pour l'optique

En optique, on va exploiter la technologie des couches minces pour plusieurs raisons. On citera les cas des couches « anti-rayures » et les couches « antireflet ».

II - 4 - 3 - 1 - Couches réflectrices

Dans le premier cas, on va trouver les applications de type miroir plan ou non (par ex : miroirs astronomiques) et surtout réflecteurs complexes telles les optiques de phare de véhicules automobile qui sont effectivement des dispositifs métallisés sous vide et comportant une couche d'aluminium qui est relativement fragile et supporte mal les conditions d'environnement sévère. Aussi, doit-on la protéger par une couche de silice, déposée par ion platine immédiatement après le dépôt d'aluminium, c'est-à-dire dans le même cycle de vide.

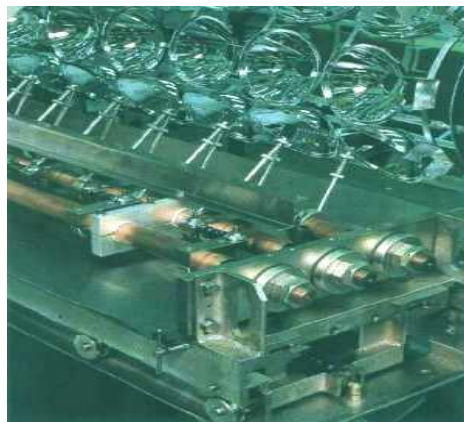


Figure 5 : Système de métallisation de phares.

II - 4 - 3 - 2 - Films antireflets

Les couches antireflets et anti-UV sont réellement des couches minces et souvent même très minces (<10nm) constituées d'empilement de divers matériaux. On les trouve en optique photographique, dans les traitements de surfaces de verres utilisés en ophtalmologie, et de dans les pare-brises en industrie automobile.

II - 4 - 4 - Couches de protection contre la corrosion et l'usure

Les dépôts en couches minces peuvent aussi être employés pour protéger ou renforcer une surface métallique de pièces qui travaillent dans des conditions sévères.



Figure 6 : Couches de protection contre la corrosion.

Parmi les méthodes d'élaboration de revêtements destinés à la protection des pièces contre la corrosion et l'usure, on peut citer :

- la cémentation ;
- la nitruration (ionique et gazeuse) ;
- la galvanisation ;
- PVD.

On va aussi trouver des applications de dépôt en surface pour assurer non seulement une protection contre la corrosion, mais aussi un renforcement de la dureté de la surface, c'est par exemple le cas des lames de rasoir dont la surface est recouverte d'une microcouche de platine ou de titane. Certains forets sont recouverts d'une couche de titane qui leur confère une bien plus grande dureté avec un coût de fabrication bien moindre que s'ils étaient usinés intégralement en titane. Les outils de tour sont ainsi recouverts d'une couche de l'ordre du micron de nitrure de molybdène ou de titane obtenu par dépôts PVD.

Inversement, dans le domaine de la tribologie, les techniques d'évaporation réactives ou « ion - plating » sont susceptibles de conduire à des états de surface améliorés garant d'une diminution des frottements et donc d'une augmentation de la durée de vie de dispositifs en état de frottement permanent tels que les engrenages.

II - 4 - 5 - Couches minces pour la décoration

Un autre aspect de la technologie des couches minces est son emploi dans l'industrie de la décoration. Nous citons l'exemple des dépôts de couches minces d'or sur les bouchons de certains flacons de parfum et de nombreux dispositifs similaires utilisés dans la bijouterie. En pratique, on aura le plus souvent une sous-couche de chrome pour assurer l'adhérence de l'or sur le plastique du bouchon, pré-déposée elle aussi par pulvérisation cathodique.

Microscope électronique à balayage

L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteurs appropriés : électrons secondaires, émission de rayons X, électrons rétro diffusés (fig. 12).

L'échantillon, balayé par la sonde électronique, est siège de divers phénomènes, entre autres : diffusion et diffraction des électrons ; émission d'électrons secondaires et d'électrons Auger ; émission de photons lumineux ; absorption d'électrons ; création de défauts et de photons ; formation de champs électrique ou champs magnétiques. Chacun de ces effets peut donner lieu à la formation d'une image si on dispose d'un détecteur correspondant, capable de transformer l'effet objet en signal électrique.

CHAPITRE II

Elaboration des couches minces

I – INTRODUCTION

La nécessité d’élaborer des matériaux nouveaux pour répondre aux besoins de l’évolution des sciences et des nouvelles technologies a stimulé le développement de diverses techniques de fabrication des matériaux. Ces dernières reposent sur des principes variés [8].

Dans ce chapitre, nous allons présenter des généralités sur les différentes méthodes de dépôt de couches minces.

III - ELABORATION DES COUCHES MINCES

III – 1 - Principales voies de synthèse des couches minces cristallines

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat), les particules du matériau du revêtement doivent traverser un milieu conducteur jusqu’à un contact intime avec le substrat. Les particules peuvent être des atomes, molécules, ions ou fragment de molécules. Le milieu de transport peut être solide, liquide, gaz, ou le vide [10].

On distingue deux grandes catégories de méthodes d’élaboration de couches minces, méthodes physiques et méthodes chimiques, comme les montre le schéma suivant (fig. 1).

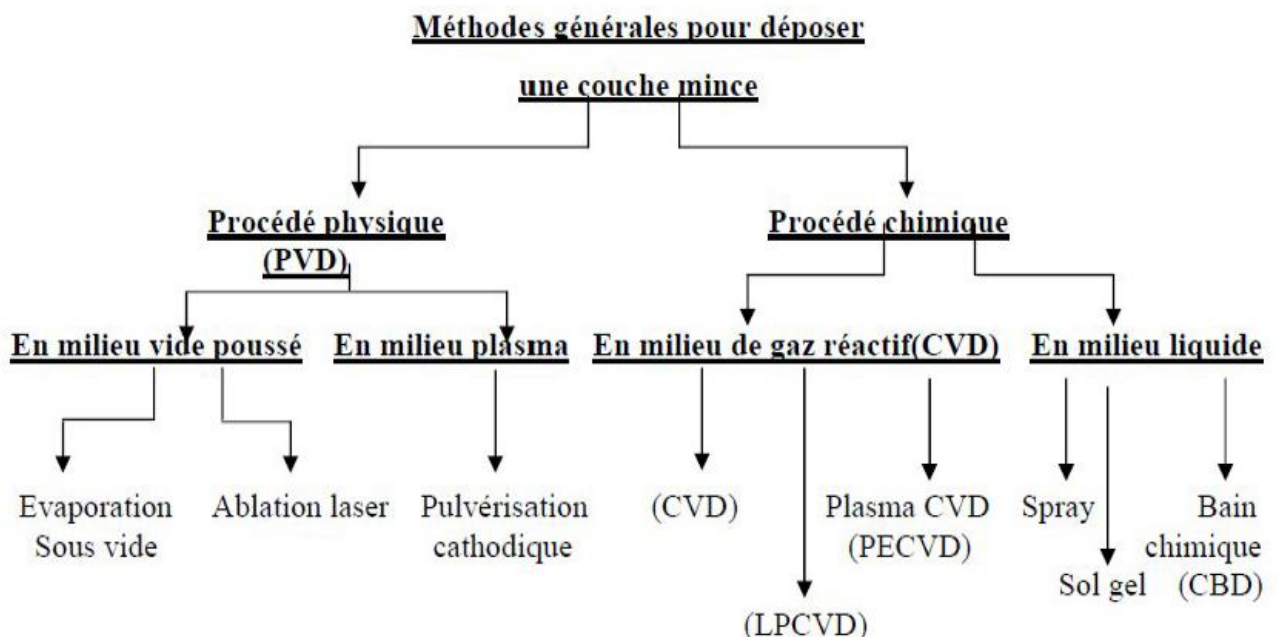


Figure 1 : *Techniques de dépôt des couches minces.*

III - 1 - 1 - Les méthodes physiques

III - 1 - 1 - 1 - *Dépôt par évaporation sous vide*

Cette méthode, la plus simple, est une technique d'obtention des films sous vide qui consiste à évaporer ou sublimer un matériau. Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat. La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état liquide [11]. Ces vapeurs sont obtenues en chauffant le matériau par différents moyens : effet Joule, induction (couplage d'une génératrice haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé de pression qui est de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa.

III - 1 - 1 - 2 - *Dépôt par pulvérisation cathodique*

Cette méthode consiste à bombarder une cible servant de cathode avec des ions en argon d'énergie suffisante pour lui arracher ses atomes (fig. 2). On introduit l'argon dans l'enceinte de dépôt sous une faible pression, la cathode sur laquelle est montée la cible de pulvérisation constituée du matériau à déposer est polarisée négativement. Une décharge électrique se forme entre la cathode et les substrats, et le milieu gazeux devient ionisé. Il s'ensuit la coexistence d'ions positifs, négatifs et d'espèces neutres ce qu'on appelle un plasma. Sous l'effet de différence de potentiel, les ions argon attirés par la cathode bombardent la cible de pulvérisation. Des atomes de la cible sont alors éjectés et vont se déposer sur les substrats [12].

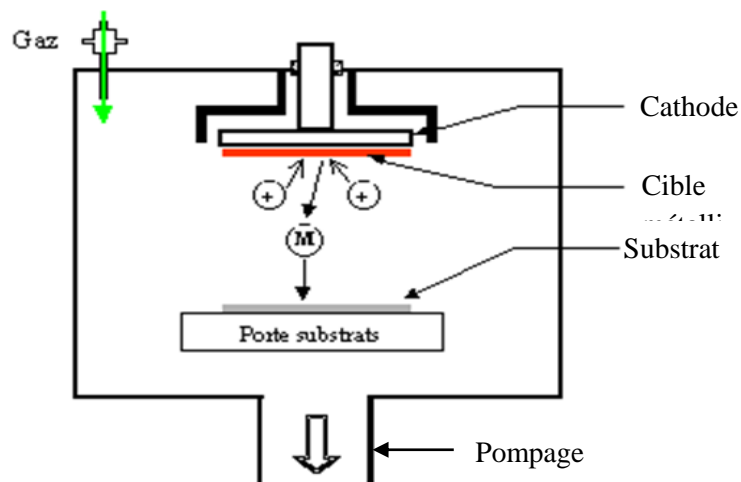


Figure 2 : Principe de dépôt par pulvérisation cathodique.

III - 1 - 1 - 3 - Dépôt par ablation laser pulsé (PLD)

Apparenté à la méthode *Sputtering*, la cible contenant le(s) précurseur(s) est, cette fois-ci, pulvérisée par l'utilisation d'un faisceau laser pulsé de haute énergie focalisé sur cette dernière. Par suite, les atomes sont projetés et condensés sur le substrat chauffé dont la faible température est régulée. Cet avantage de travailler à faible température provient de la pression interne de la chambre réactionnelle (environ 10^{-5} mbar). Cette technique dégage quelques avantages comme la possibilité de déposer des matériaux complexes, une bonne reproductibilité et une rapidité d'élaboration de la couche mince. En revanche, elle fait appel, une fois de plus, aux technologies du vide et, donc, apparaît comme onéreuse [13].

III - 1 - 2 - Les méthodes chimiques

III - 1 - 2 - 1 - Le procédé CVD (Chemical Vapour Deposition)

C'est une technique utilisée depuis plus d'un siècle dans l'industrie céramique. Le procédé (fig. 3) de dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse consiste à mettre en contact un ou plusieurs composés volatils précurseurs du matériau à déposer, soit avec la surface à recouvrir, soit avec un autre gaz au voisinage de cette surface, de façon à provoquer, directement sur le substrat, une réaction chimique donnant au moins un produit solide défini et stable.

Les sous-produits de la réaction doivent être gazeux afin d'être facilement éliminés du réacteur. Ce procédé nécessite systématiquement un apport d'énergie pour activer la réaction chimique et favoriser l'adhérence du dépôt. C'est la température du substrat qui fournit l'énergie nécessaire à l'activation de la réaction ainsi qu'à la diffusion des atomes apportés à sa surface. Cette température, nécessaire, peut être obtenue de plusieurs façons :

- chauffage direct par passage d'un courant électrique dans le substrat ;
- chauffage par induction haute fréquence (HF) ;
- chauffage par radiation thermique. Cette méthode peut s'appliquer aux substrats mauvais conducteurs électriques.

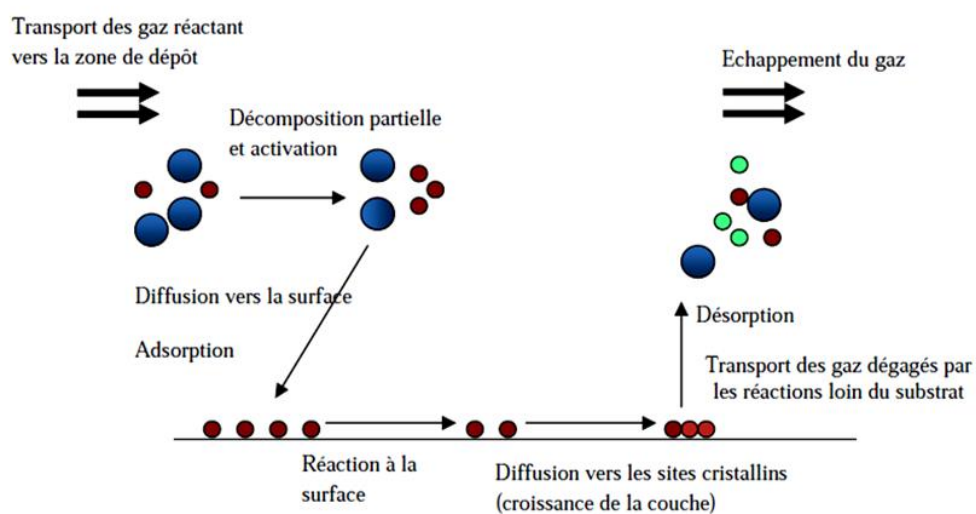


Figure 3 : Représentation schématique du processus CVD.

Les étapes individuelles du procédé CVD sont résumées dans la séquence de dépôt suivante :

- transport des réactifs à proximité du substrat ;
- diffusion des réactifs vers la surface du substrat ;
- adsorption des réactifs sur la surface ;
- réaction chimique sur la surface ;
- migration sur la surface pour former des germes stables ;
- désorption des produits de réaction ;
- diffusion des produits volatils loin de la surface ;
- transport des produits volatils hors de la zone de dépôt [14].

III - 1 - 2 - 2 - Le 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) ont 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. L'inconvénient de cette méthode provient du fait qu'elle n'est pas adaptée, industriellement parlant, pour le dépôt de couches tampons pour les cellules solaires cristallines comme les technologies à base de CIGS [13].

III - 1 - 2 - 3 - Voie sol-gel

Le principe du procédé sol-gel consiste à gélifier une suspension stable que l'on appelle sol, par extraction d'un solvant à température modérée ($<100^{\circ}\text{C}$). Les réactifs de départ sont généralement des alcoxydes métalliques [15]. 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.

- Le spin-coating ou centrifugation :

Consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette.

-
-
-

- **Le dip-coating ou trempé :**

Le principe de cette technique consiste à plonger le substrat dans la solution et à le retirer à vitesse constante et contrôlée. La figure 4 représente les trois étapes de dépôt par dip-coating à savoir le trempage, le tirage et l'évaporation du solvant à température ambiante.

Cette technique offre la possibilité d'obtenir des couches épaisses en contrôlant la concentration de la solution, la vitesse de dépôt, le nombre de couches déposées et le traitement thermique adéquat.

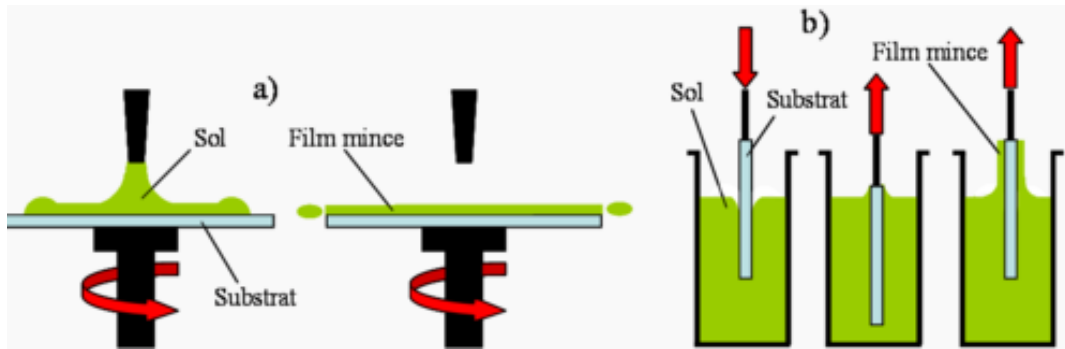


Figure 4 : a) Spin – coating ; b) Dip – coating.

Les avantages de la méthode sol-gel :

- Elle demande moins d'équipements, et est donc moins coûteuse.
- La déposition d'un mélange d'oxyde est relativement facile.
- On peut déposer les couches sur une grande surface.
- Facilité de dopage en grande quantité.
- Possibilité de réaliser des matériaux sous différentes formes (couches minces, fibres, poudres, monolithes...).

Les inconvénients de la méthode sol-gel :

- Manipulation d'une quantité importante de solvants.
- Maîtrise du procédé souvent délicat.
- Temps du processus long [16].

III - 1 - 2 - 4 - Dépôt par spray pyrolyse

Une solution de deux ou plusieurs composés réactifs est vaporisée puis projetée à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation thermique de la réaction chimique entre les composés réactifs et le substrat. L'expérience peut être réalisée soit à l'air soit sous atmosphère contrôlée.

CHAPITRE III

Techniques d'analyses

INTRODUCTION

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

Les techniques d'analyses présentées sont celles qui ont été utilisées dans le travail de ce mémoire. Ce sont : La diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie infrarouge et ultraviolet visible.

A – ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

I – PRELEMINAIRE

En cristallographie, en particulier en diffraction de rayonnements par les polycristaux, des notions communes sont utilisées aussi bien dans les analyses structurales que dans les analyses microstructurales.

Pour mieux guider le lecteur de ce mémoire, il est opportun de donner ces diverses notions tout au début de ce mémoire. Il s'agit de définitions importantes et aussi de descriptions de méthodes d'analyse employées en diffraction. Ces généralités constituent le contenu de cette première partie.

II – LA RELATION DE BRAGG

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses désignés par leurs indices de Miller (hkl). Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d) selon la nature du cristal ou du minéral. Exposés à un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit tels que les rayons X, les neutrons ou encore les électrons, ces plans permettent d'obtenir des diffractions. Ces diffractions sont d'autant plus intenses que les plans qui en sont la cause sont denses, c'est-à-dire riches en atomes [17].

La direction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \vartheta = n \lambda \quad (\text{III -1}).$$

avec :

d_{hkl} , la distance interréticulaire ;

n , l'ordre de la diffraction ;

λ , la longueur d'onde du faisceau de rayons X ;

θ , angle d'incidence des rayons X.

La loi de Bragg est illustrée sur la figure suivante.

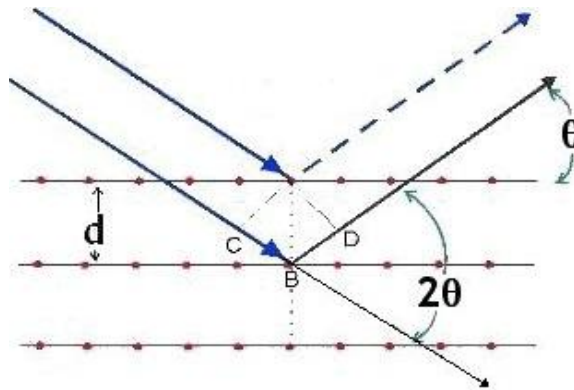


Figure 1 : Schéma de diffraction de rayon X par une famille de plan (hkl).

III - LE PROFIL DE RAIE DE DIFFRACTION

III - 1 - Définition

Un profil de raie est la forme de la courbe représentant l'intensité diffractée par un polycristal en fonction de 2θ . La forme globale d'un profil tient d'une courbe gaussienne, mais, comme nous le verrons plus loin, la courbe gaussienne n'en constitue qu'une allure particulière.

III - 2 - Origine de profil de raie

Selon le théorème de superposition, le profil de diffraction observé expérimentalement est l'opération mathématique dite produit de composition d'une fonction représentant un effet d'instrument, souvent noté $g(x)$ et d'une autre fonction traduisant un effet intrinsèque à l'échantillon, communément notée $f(x)$. Ce produit de composition est donné par [18] :

$$h(x) = f(x) * g(x) = \int_{+\infty}^{-\infty} f(y)g(x - y) dy \quad (\text{III -2}).$$

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 du pic.

III - 2 - 1 - Profil instrumental $g(x)$

La fonction instrumentale $g(x)$ représente l'ensemble des aberrations dues à l'appareillage (les sources d'aberrations diffèrent d'une technique de DRX à l'autre). Après la recherche sur les aberrations du diffractomètre, Alexandre [19-21] et Wilson [22] ont montré que $g(x)$ est le produit de convolution des fonctions suivantes :

$$g(x) = g_I \otimes g_{II} \otimes g_{III} \otimes g_{IV} \otimes g_V \quad (\text{III -3})$$

où :

g_I : représente l'effet de la fente de la source du faisceau des RX de dimension non nul ;

g_{II} : représente l'effet de la surface plane de l'échantillon ; cette fonction a pour effet de déplacer le profil dans la direction de l'axe des abscisses (2θ) aux petits angles de Bragg ;

g_{III} : représente la fonction de la divergence axiale du diffractomètre de poudre ;

g_{IV} : représente la transparence de l'échantillon ;

g_V : représente l'effet de la fente de réception ; pour les diffractomètre automatiques, elle doit être de même largeur que la source des RX pour éviter la perte d'intensité ;

g_{VI} : est la fonction qui représente le désalignement existant dans le diffractomètre.

On peut obtenir la fonction instrumentale expérimentalement, par l'enregistrement d'un échantillon de poudre s'approchant le plus possible du composé étudié par ces caractéristiques physiques et sans défauts (les standard comme le quartz, le *LaB6*, etc.). Pour éliminer tous les types des défauts et l'effet de taille, il est conseillé, dans la mesure du possible, de travailler sur le composé qu'on aura préalablement chauffé à haute température.

L'élargissement angulaire des raies dû à l'instrument est souvent décrit par la fonction de résolution de Cagliotti [23] :

$$FWHM^2 = U\lg^2\theta + V\lg\theta + W \quad (\text{III -4}).$$

(*FWHM*) représente la largeur à mi-hauteur de la réflexion de Bragg située à l'angle 2θ . Elle dépend de la fonction instrumentale $g(x)$. Les profils de raies sont en général décrits par un mélange de fonctions lorentzienne et gaussienne dont les allures sont représentées sur la figure 2.

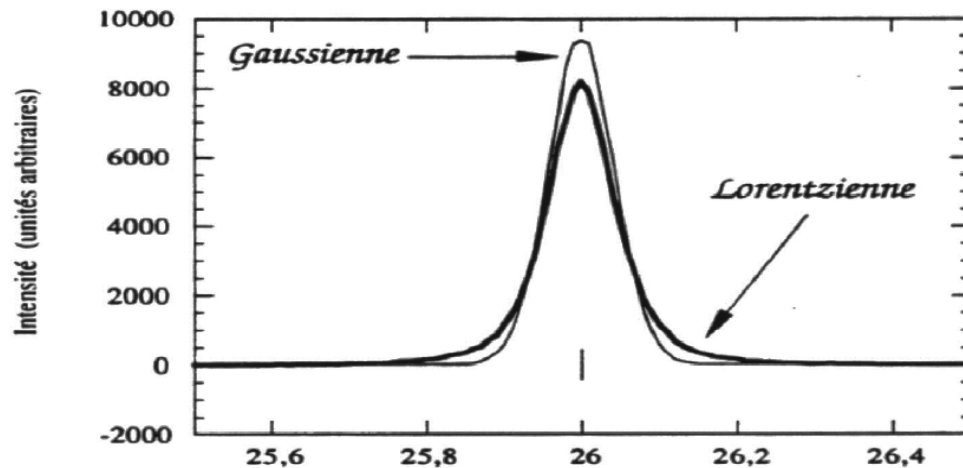


Figure 2 : Comparaison de profils gaussien et lorentzien.

III - 2 - 2- Profil intrinsèque

Ce profil est la composition de deux effets : l'effet dû à la taille finie des petits cristaux constituant le polycristal concerné par la diffraction et l'effet provenant de défauts éventuellement présents dans le composé.

III - 2 - 2 - 1 - L'élargissement dû à l'effet de taille

Cet élargissement résulte de la taille finie des domaines cohérents. Pour des petits cristallites, le réseau ne peut plus être supposé infini, et les taches de diffraction s'élargissent, comme nous l'avons dit précédemment. Une analyse de cet élargissement dû à Scherrer donne la relation suivante entre la largeur intégrale du profil et la taille moyenne de l'échantillon :

$$T = K\lambda/\beta \cos \theta \quad (\text{III - 5}).$$

où :

- T est l'épaisseur du domaine cohérent ;

- K est une constante dite constante de Scherrer qui dépend de la forme des cristallites. Elle est sans dimension et sa valeur est voisine de [24].

III – 2 – 2 – 2 - L'élargissement dû aux défauts

Les défauts intervenant dans ce type d'élargissement sont d'origine multiples : défauts de distorsion appelés microcontraintes ou contraintes, défauts plans (empilements), défauts linéaires (dislocations).

Pour les microcontraintes, l'élargissement est produit par les distorsions cristallines non uniformes telles que générées par les contraintes externes, par les défauts cristallins (déformation de réseau) ou par les fluctuations locales de composition (solution solide).

On peut montrer que :

$$\xi = \beta^*/2d^* \quad \text{(III -6).}$$

où

ξ est la déformation relative et β^* est l'élargissement, dans le réseau réciproque, dû aux distorsions. d^* est la distance interreticulaire.

La variation de la largeur des raies avec l'angle est plus importante que dans le cas d'un effet de taille, surtout aux grands angles de diffraction.

Pour précision, les deux effets de taille et de distorsions peuvent exister simultanément dans un même échantillon [25].

III - 3 - Les paramètres définissant le profil de raie

Plusieurs paramètres de nature mathématique servent à caractériser un profil de raie de diffraction.

III - 3 - 1 - Paramètres de position

III - 3 - 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.

3 - 1 – 2 - Position du centre de gravité

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

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\int 2\theta I(2\theta) d(2\theta)}{\int I(2\theta) d(2\theta)} \quad (\text{III -7}).$$

III - 3 - 2 - Les paramètres de dispersion

III - 3 - 2 - 1 - La largeur moyenne ou à mi-hauteur

La largeur à mi-hauteur notée 2ω ou plus souvent *FWHM* (*Full of With at Half Maximum*) est une distance angulaire entre deux points pour lesquelles l'intensité vaut la moitié de l'intensité maximale. La droite horizontale passant par la moitié de l'intensité maximale coupe le profil en deux points d'angle respectifs $2\theta_1$ et $2\theta_2$ et on a:

$$2\omega = \Delta(2\theta) = 2\theta_2 - 2\theta_1 \quad (\text{III -8}).$$

où

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

III - 3 - 2 - 2 - La largeur intégrale

La largeur intégrale est le rapport de la surface de la distribution $I(2\theta)$ à la valeur maximale de l'intensité (I_{\max}):

$$\beta = \frac{\int I(2\theta) d(2\theta)}{I_{\max}} \quad (\text{III -9}).$$

III - 3 - 2 - 3 - La variance

C'est la moyenne quadratique de la déviation par rapport au centre de gravité :

$$W = \frac{\int (2\theta - \langle 2\theta \rangle)^2 I(2\theta) d(2\theta)}{\int I(2\theta) d(2\theta)} \quad (\text{III -10}).$$

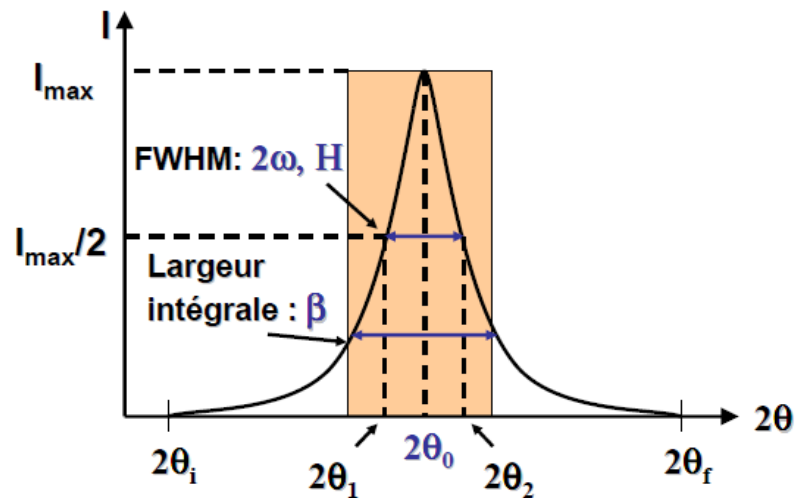


Figure 3 : Représentation des largeurs intégrale (notée β) et à mi-hauteur FWHM (notée 2ω ou H) d'un profil de raie.

III – 4 - Le facteur de forme

Le facteur de forme est utilisé uniquement pour les profils de type Voigt ou pseudo-Voigt. Il est défini par [19] :

$$\phi = FWHM / \beta \quad (\text{III -11}).$$

IV- INTENSITE DU FOND CONTINU

L'intensité du fond continu est la somme d'une contribution instrumentale et d'une contribution de l'échantillon.

IV - 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.

IV – 2 - Fond continu de l'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.

V - MODELISATION DES PROFILS DE RAIES DE DIFFRACTION

La modélisation d'un profil de raie est l'opération qui permet d'approcher le profil expérimental par une fonction analytique. Cette opération nécessite la prise en compte des facteurs suivants :

- La forme de la raie que l'on modélise par la fonction mathématique qui simule le mieux la distribution d'intensité autour de la position de diffraction.
- L'asymétrie du pic par rapport à sa position de diffraction [26].

V – 1 – La décomposition des diagrammes de diffraction

Le propos de cette méthode est d'ajuster une fonction analytique simple sur chacun des pics de diffraction d'un diagramme. Elle est employée lorsque l'information cristallographique recherchée est totalement manquante et que cette information peut être obtenue à partir de la position, de l'intensité et de la forme d'un nombre limité de raies. Par souci de facilité, il est courant de diviser plus ou moins aléatoirement le diagramme en sous domaines qui sont analysés séparément.

L'ajustement se fait généralement, par la méthode des moindres carrés. Le seul problème affronté par cette méthode réside dans le choix de la fonction mathématique décrivant chaque profil individuel dont il en existe plusieurs. Les plus simples sont la lorentzienne et la gaussienne [27,28] et la plus employée est la fonction de Voigt [29]. Les fonctions essentielles rencontrées sont regroupées dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1 : Les fonctions les plus utilisées dans la décomposition de profils de raie de diffraction

Expression de la fonction	Type de fonction	Symbole	Paramètre
$I_0 \exp \chi(-\pi\chi^2/B_G^2)$	Gauss	G	2θ et B_G
$I_0[1 + (\pi\chi/B_L)^2]^{-1}$	Cauchy Lorentz	L	2θ et B_L
$I_0 \int L(Z) G(\chi - Z) dZ$	Voigt	V	2θ , B_L et B_G
$I_0(\eta C(\chi) + (1 - \eta)G(\chi))$	Pseudo Voigt	PV	2θ , B_L et B_G
$I_0(1 + \chi^2/ma^2)^{-m}$ $1 \leq m \leq \infty$ $a = \frac{B\Gamma(m)}{[(m\pi)^{\frac{1}{2}}\Gamma(m - \frac{1}{2})]}$	Pearson VII	PVII	2θ , B , m et Γ (Γ est la largeur à mi hauteur)

V - 2 - Affinement de structure par la méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld est une méthode d'affinement des spectres de rayons X permettant :

- d'affiner la structure d'un minéral ;
- de faire une analyse quantitative des différents minéraux présents ;

Pour l'analyse quantitative, cette méthode présente comme avantages par rapport à la méthode du comptage de points :

- une plus grande rapidité,
- une meilleure précision,
- une possibilité de dosage de l'amorphe[17].

Une description plus détaillée est donné ou paragraphe VII.

VI - METHODES DE DECONVOLUTION DES PROFILS DE RAIE

La déconvolution est l'opération qui permet d'obtenir une fonction inconnue dans une équation contenant un produit de composition telle que l'équation $h = f * g$ qui traduit la relation entre les trois fonctions f , g et h représentant, respectivement, le profil vrai, le profil instrumental et le profil expérimental.

Il ya plusieurs méthodes pour réaliser cette opération. Nous allons en présenter les plus importantes.

VI - 1 - Méthode de Stockes

La méthode de Stockes est utilisée largement dans les problèmes de déconvolution mais aussi dans les analyses de microstructure telle que la méthode de Warren et Averbach. Cette méthode est basée sur les transformées de Fourier des trois fonctions f , g et h . La propriété principalement appliquée est la suivante. Si h est le produit de composition de g et f , la transformée de fourier H de h est alors le produit des transformées F et G respectivement de f et g . On peut donc aisément avoir la transformée F de la fonction vraie f [30] :

$$F = H/G \quad \text{(III -12).}$$

VI - 2 - Méthode itérative

Ergun (1968) utilisait une formule de récurrence pour calculer f par itérations successives, selon la formule suivante :

$$f_{n+1} - f_n = h - g^*f_n \quad (\text{III -13}).$$

Le calcul est arrêté lorsque le premier terme atteint une valeur minimale jugée suffisamment petite. Comme on le voit, cette méthode utilise une convolution, donc une intégrale qui est calculée numériquement à partir d'un certain nombre de points. Un inconvénient important handicape cependant cette méthode, c'est le fait que le nombre de points diminue à chaque itération [18]. De plus, la convergence n'est pas démontrée.

VI - 3 - Méthode *LWL* (Louër, Weigel et Louboutin)

La méthode *LWL* a été mise au point par Louër, Weigel et Louboutin (Louër et *al.*, 1969). Cette méthode est fondée sur la linéarisation du problème de déconvolution. Dans cette méthode, la relation entre les trois fonctions telle que celle donnée par (III -2) est utilisée en linéarisant le deuxième terme par une méthode numérique d'intégration. La convolution revient alors à résoudre un système d'équations linéaires dont la solution est trouvée par l'inversion d'une matrice de grande dimension ce qui, par conséquent, fait appel à un procédé de stabilisation puisque, dans ce cas, le système d'équations est instable [31].

VI - 4 - Méthode de Williamson - Hall

Cette méthode, classée parmi les méthodes simplifiées de déconvolution, s'applique à des types de profils voightiens ou pseudo-voightiens (voir tableau 1, § V-I).

Si les profils sont purement gaussiens ou purement voightiens, cette méthode permet une déconvolution simple et rapide des profils et aussi une évaluation des effets de contrainte et de taille, lorsqu'ils coexistent dans le composé étudié. Pour les autres profils, des approximations sont nécessaires pour la séparation de ces deux effets (Williamson et Hall, 1953 ; Langford 1978 ; Wagner, 1963). Ainsi, on a les relations entre les largeurs β dans les trois cas envisageables suivants :

$$f \text{ et } g \text{ gaussiennes :} \quad \beta_h^2 = \beta_f^2 + \beta_g^2$$

$$f \text{ et } g \text{ Lorentziennes :} \quad \beta_h = \beta_f + \beta_g$$

$$f \text{ et } g \text{ de type différents} \quad \beta_h^2 = \beta_f\beta_g + \beta_g^2.$$

Les deux premières relations sont rigoureuses, tandis que la troisième est approximative et a été proposée par Wagner (1969).

En ce qui concerne la séparation des effets de taille et de contraintes, la courbe $\beta(d^*)$ fournit la taille moyenne des cristallites et la contrainte perpendiculairement aux plans diffractant. Cette courbe est

théoriquement une droite dont l'équation varie avec le type de profil des deux fonctions f et g (Williamson et Hall, 1953) [32] :

$$\text{fonctions gaussiennes :} \quad \beta^{2*} = (1/\langle M \rangle)^2 + 4\xi^2 d^{*2}$$

$$\text{fontions lorentziennes :} \quad \varepsilon^* = 1/\langle M \rangle + 2\xi d^*$$

$$\text{fonctions mixtes :} \quad \beta^{2*} = (1/\langle M \rangle)\beta + 4\xi^2 d^{*2}$$

où $\langle M \rangle$ est la taille moyenne des cristallites, ξ représente la déformation sur la distance interréticulaire d et β^* la largeur intégral.

VI - 5 - Méthode de Voigt

L'utilisation de la fonction de Voigt dans l'analyse des profils de raies de diffraction a été proposée par Longford (1978, 1992). Rappelons qu'une fonction de Voigt peut prendre une forme pouvant aller d'une gaussienne à une lorentzienne. Pour un tel type de profil, la largeur intégrale de la fonction vraie en fonction des largeurs de ses deux composantes gaussienne et lorentzienne β_{fG} et β_{fL} respectivement, peut s'exprimer par la relation générale suivante :

$$\beta_f = \beta_G \exp(-y^2) / [1 - \text{erf}(y)]$$

ou $y = \beta_L / (\pi^{1/2} \beta_G)$ et $\text{erf}(y)$ est la fonction erreur, ou par l'approximation ci-dessous (de Keijsers *et al.* 1982) :

$$\beta_f = \beta_G / [-0.5(\pi)^{1/2} + 0.5(\pi y^2 + 4)^{1/2} - 0.234 y \exp(-2.176y)]$$

Quant aux largeurs β_{fG} et β_{fL} , elles s'obtiennent à l'aide des formules (Warren, 1969) :

$$\beta_{fL} = \beta_{hL} - \beta_{gL}$$

$$\beta_{fG}^2 = \beta_{hG}^2 - \beta_{gG}^2$$

β_{hL} , β_{hG} , β_{gL} et β_{gG} sont données en fonction du facteur de forme $\phi = 2\omega / \beta$ des profils de g et h par les relations suivantes (de Keijsers, 1982) :

$$\beta_L = \beta [2.0207 - 0.4803 (2\omega / \beta) - 1.7756(2\omega / \beta)^2],$$

$$\beta_G = \beta [0.6420 + 1.4187(2\omega / \beta) - 2/\pi)^{1/2} - 2.2043(2\omega / \beta) + 1.8706(2\omega / \beta)^2].$$

Le facteur de forme $\phi (= 2\omega / \beta)$ est calculé par la formule empirique (de Keijsers *et al.*, 1982) :

$$\phi = [(1 + y^2)/\pi]^{1/2} [-y\pi^{1/2} + (\pi y^2 + 4)^{1/2} - 0.1889 \exp(-3.5y)],$$

ou par la relation (Ahtee *et al.*, 1984) :

$$\varphi = 2(\log 2/\pi)^{1/2}(1+a\gamma +by^2)/(1+c\gamma+dy^2),$$

avec

$$a = 0.9039645, b = 0.7699548, c = 1.364216 \text{ et } d = 1.136195.$$

Si une seule réflexion est disponible, une hypothèse sur la forme du profil des composantes «taille» et «contraintes» est nécessaire. C'est une approximation assez grossière qui suppose que β_{fl} représente la composante de taille et β_{IG} l'effet de contraintes. Dès lors, la dimension apparente des cristallites dans la direction normale aux plans diffractants, de distance interréticulaire d , est déterminée, comme mentionné ci-dessus, par la relation de Scherrer :

$$\varepsilon_{\beta} = \lambda / (\beta \cos \theta) \quad (\text{III -14}).$$

Pour sa part, la contrainte, dans la même direction et au sens de Stokes et Wilson, est exprimée par la relation :

$$\xi = \beta^* / 2d^* \quad (\text{III -15}).$$

ξ indique la pression qui s'exerce perpendiculairement aux plans diffractant lorsque la distance interréticulaire d entre ces plans varie de $\pm \xi d$.

VII – AFFINEMENT RIETVELD

Parmi les méthodes de décomposition des profils de raies, existe la méthode de Rietveld (1967, 1969) qui est une méthode très largement utilisée de nos jours. L'apparition de cette méthode a constitué un tournant historique dans le domaine de la diffraction par les polycristaux et plus particulièrement par les poudres.

Dans cette méthode, une hypothèse de structure est nécessaire. L'affinement concerne les paramètres des positions des atomes en plus des paramètres du profil et de conditions d'enregistrement ainsi que des paramètres associés à l'état et à la constitution du composé objet de l'affinement [33].

VII – 1 - Principe d'un affinement Rietveld

Le principe consiste à minimiser la grandeur R suivante appelé résidu :

$$R = \sum_i (y_{i \text{ cal}} - y_{i \text{ obs}})^2 \quad (\text{III -16}).$$

$$y_{i \text{ cal}} = b_i + \sum_j P_j I_j G_j (2\theta_i - 2\theta_j) \quad (\text{III -17}).$$

P_j est un terme qui sert à corriger l'effet des orientations préférentielles,

I_j est l'intensité intégrée,

G_j est une fonction analytique qui sert à modéliser les profils de raies

$$I_j = M_j S L_j |F_j|^2 \quad (\text{III -18}).$$

M_j est la multiplicité de la réflexion, S est le facteur d'échelle, L_j est le facteur de Lorentz-polarisation

F_j est le facteur de structure, il s'obtient par la relation :

$$F_j = \sum_m N_m f_m \exp[2\pi i(hx_m + ky_m + lz_m)] \exp(-B_m) \quad (\text{III -19}).$$

N_m est le taux d'occupation de l'atome m , f_m son facteur de diffusion, x_m, y_m, z_m ses coordonnées et B_m son facteur d'agitation thermique [34].

VII - 2 - Qualité de l'affinement

La qualité de l'affinement est quantifiée par des facteurs d'accord. Ces facteurs sont utilisés dans tout type d'affinement et pas spécifiquement un affinement Rietveld. Pour cette raison, ces facteurs font l'objet d'un paragraphe distinct qui va suivre.

VIII – FACTEURS D'ACCORD CORRESPONDANT A UN AFFINEMENT

Plusieurs facteurs d'accord entre les profils observé et calculé sont définis dans le but de quantifier la validité du modèle trouvé par un affinement.

Un affinement est d'autant plus correcte que la valeur de chacun de ses facteurs d'accord est petite [35].

VIII - 1 - Facteur d'accord R_p (R profil)

R_p décrit l'accord du modèle global instrumental et structural avec le diagramme expérimental :

$$R_p = 100. \frac{\sum_i |y_i^{obs} - y_i^{calc}|}{\sum_i |y_i^{obs}|} \quad (\text{III -20}).$$

VIII - 2 - Facteur d'accord Rwp (R profil pondéré)

Tout comme R_p , R_{wp} décrit l'accord entre le diagramme expérimental et le modèle structural et instrumental avec, en différence, la prise en compte des pondérations attribuées à chaque mesure d'intensité.

$$R_{wp} = 100. \left[\frac{\sum_i w_i |y_i^{obs} - y_i^{calc}|^2}{\sum_i w_i |y_i^{obs}|^2} \right]^{1/2} \quad (\text{III -21}).$$

VIII - 3 - Facteur d'accord R (R expected)

$$R_{exp} = 100. \left[\frac{N-P+C}{\sum_i w_i |y_i^{obs}|^2} \right]^{1/2} \quad (\text{III -22}).$$

N : nombre de points dans le diagramme ;

P : nombre de paramètres affinés ;

C : nombre de contraintes entre les paramètres affinés.

VIII - 4 - Facteur GoF (*Goodness of Fit*)

$$GoF = \left[\frac{\sum_N w_i [y_{iobs} - y_{ical}]^2}{N-P} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III -23}).$$

VIII - 5 - Chi carré réduit

$$\chi_v^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (\text{III -24}).$$

$$\chi_v^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 = \frac{\left[\frac{\sum_i w_i |y_i^{obs} - y_i^{calc}|^2}{\sum_i w_i |y_i^{obs}|^2} \right]}{\left[\frac{N-P+C}{\sum_i w_i |y_i^{obs}|^2} \right]} = \frac{\sum_i w_i |y_i^{obs} - y_i^{calc}|^2}{N-P+C} = \frac{\chi^2}{N-P+C} \quad (\text{III -25}).$$

IX - PRINCIPE DE DIFFRACTION

Dans ce paragraphe, nous donnons d'abord le principe de diffraction par les composés en poudre et, ensuite, nous parlerons de la diffraction rasante puisque nos échantillons, lesquels sont sous forme de couches minces, ont été analysés à partir de spectres de diffraction RX effectuée sous incidence rasante.

IX – 1 – Diffraction sur couche épaisse (mode symétrique)

Une telle diffraction des rayons X (DRX) permet l'analyse qualitative et quantitative de la matière à l'état condensé. La forme des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure cristalline. La connaissance des positions des pics de diffraction et leur intensité permet, entre autres, la détermination :

- des phases présentes,
- des contraintes résiduelles,
- des paramètres de maille,
- de la taille des grains.

En diffractométrie X (fig. 4), le mode symétrique, qui correspond à la configuration telle que l'angle d'incidence ϑ séparant le faisceau incident de rayons X et la surface de l'échantillon est égale à l'angle de mesure entre le détecteur et la surface de l'échantillon, est le plus utilisé. Cela signifie que les plans qui sont dans la situation de réflexion de Bragg sont toujours parallèles à la surface de l'échantillon.

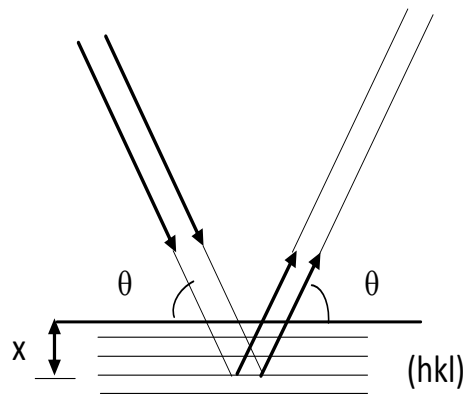


Figure. 4 : Configuration standard θ / θ ou $\theta/2\theta$.

En diffraction des Rayons X par une poudre ou, plus généralement un polycristal, le faisceau de RX est émis par un tube de RX (fig. 5). Ce faisceau RX vient frapper l'échantillon dont la surface plane fait un angle θ avec le faisceau.

Lorsqu'un plan réticulaire présente un angle adéquat avec le faisceau, c'est-à-dire si l'angle θ vérifie la loi de Bragg, il va permettre l'obtention d'une diffraction dont l'intensité sera mesurée par un détecteur.

Par la variation progressive de l'angle d'incidence θ entre le faisceau des rayons X et la surface de l'échantillon, on permet, généralement, à l'ensemble des plans réticulaires de diffracter. On obtient ainsi un ensemble de couples de valeurs (2θ , Intensité). La représentation graphique de l'intensité en fonction de l'angle θ (ou 2θ) est appelée diagramme de diffraction ou diffractogramme.

L'exploitation d'un diffractogramme de poudre permet de trouver les caractéristiques cristallographiques structurales et micro structurales du composé étudié.

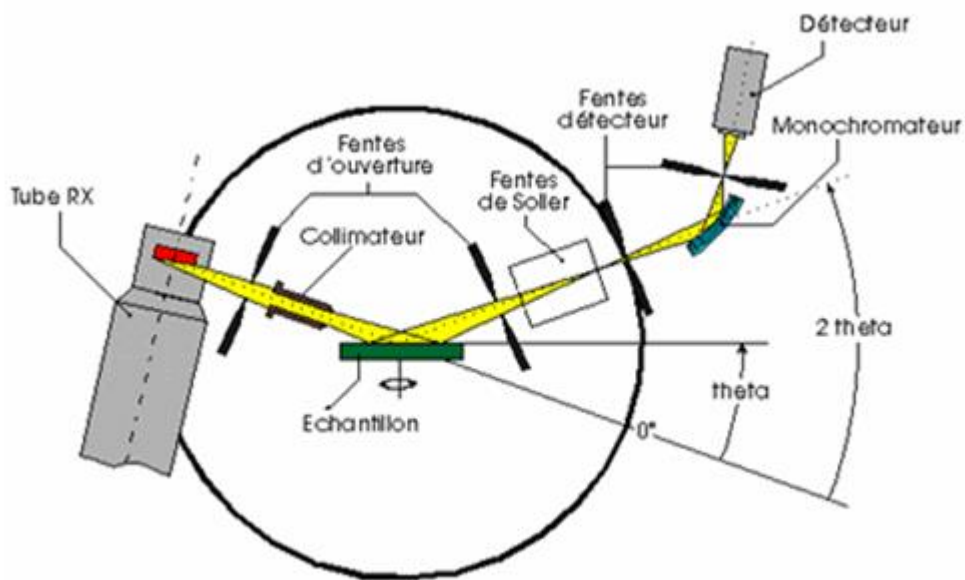


Figure 5 : Schéma d'un diffractomètre automatique RX de poudre.

IX - 2 - Diffraction des Rayons X en Incidence Rasante (GIXRD)

La diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXD) est une technique qui permet de déterminer la distribution des différentes phases cristallines composant la surface d'un solide, et ceci en faisant varier la pénétration des rayons X avec l'angle d'incidence. Aussi, l'échantillon et le tube des RX, faisant un faible angle θ variant de 1 à 10° (selon l'épaisseur du film analysé), sont laissés fixes et on réalise le balayage 2θ par le mouvement du détecteur (fig. 6).

Cette configuration permet l'analyse de couches très minces car la profondeur analysée est beaucoup plus mince que dans la configuration symétrique ($\theta - 2\theta$, ou $\theta - \theta$) [36].

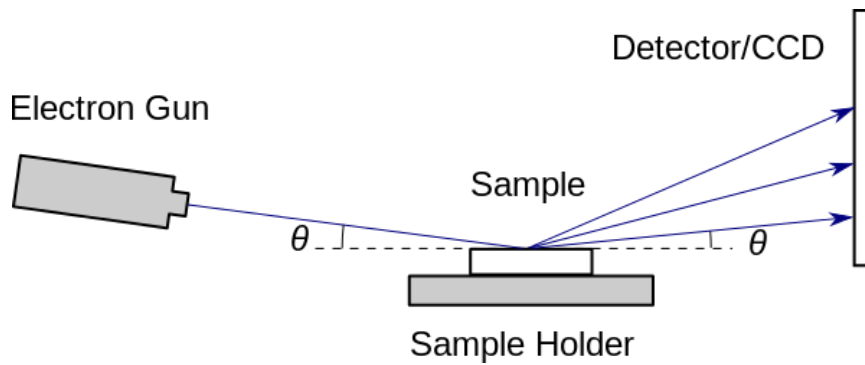


Figure 6 : Schéma de la configuration incidence rasante.

Des photos correspondant au diffractomètre utilisé pour l'enregistrement sous incidence rasante de nos échantillons sous forme de couches minces sont montrées ci-dessous (fig 7, 8 et 9).



Figure 7 : Diffractomètre Emperyan – Laboratoire LMDM (Microstructures et défauts dans les Matériaux), Université Constantine.

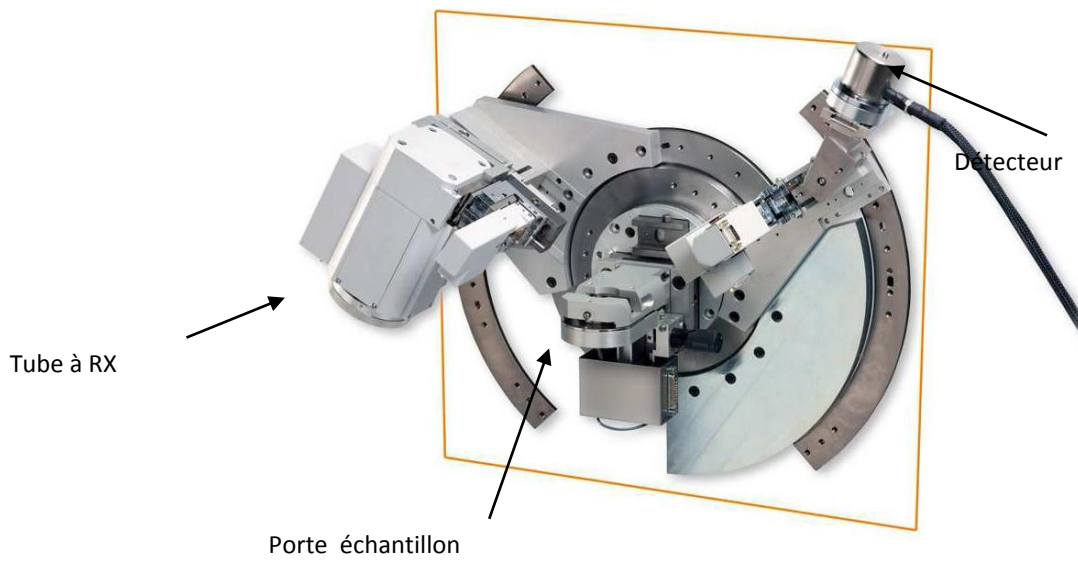


Figure 8 : Tête goniométrique du diffractomètre Emperyan.

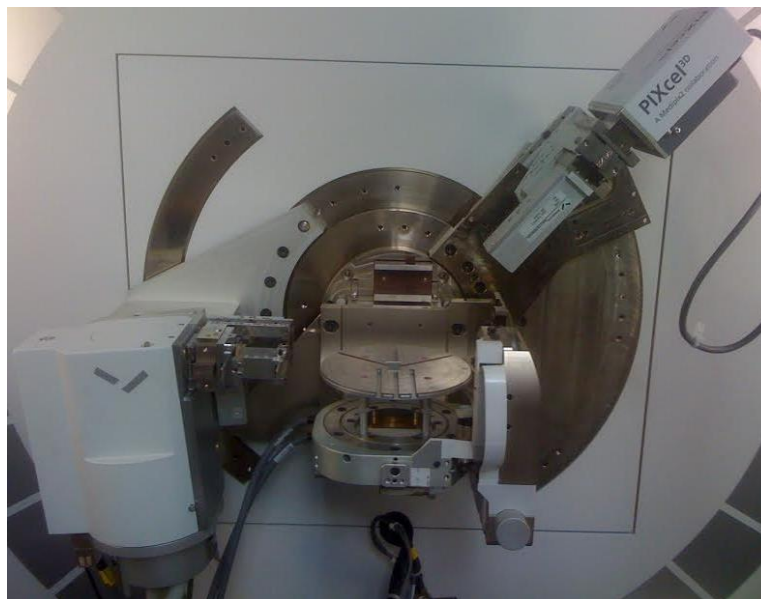


Figure 9 : Configuration incidence rasante.

B - MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Le pouvoir séparateur d'un microscope optique (c'est-à-dire son grossissement) est limité par la longueur d'onde de la lumière visible ; aucun détail de dimension inférieure à $0.2 \mu\text{m}$ ne peut être observé avec de plus courte longueur d'onde. En microscopie électronique à balayage (fig. 10 et 11), le choix des électrons accélérés pour produire un rayonnement de courte longueur d'onde est déterminé par plusieurs critères.

La masse de ces particules est faible, elles peuvent donc être accélérées et focalisées au moyen d'un champ électrique ou magnétique. Les électrons sont plus facilement focalisés que les autres particules plus lourdes.

Une source d'électrons est aisée à mettre en œuvre.

L'interaction des électrons avec la matière est plus faible que pour des particules plus lourdes.

Il existe deux types de microscopes électroniques :

En transmission : ils ne permettent d'observer que des échantillons d'épaisseur suffisamment faible pour être transparents aux électrons (quelques dizaines de nm).

En réflexion : ils opèrent à la surface d'objets massifs. Ces microscopes sont dits à **balayage** lorsque l'image est obtenue point par point (6 à 10 nm)

Principe : Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau incident (Duval, 1993).



Figure 10 : Microscope électronique à balayage (Laboratoire LMDM, Microstructures et défauts dans les Matériaux), Université Mentouri – Constantine 1.

Dans le MEB, la plus grande importance est donnée au système de formation des images, grâce à un faisceau d'électrons plus fin, un dispositif de balayage complet et des détecteurs variés.

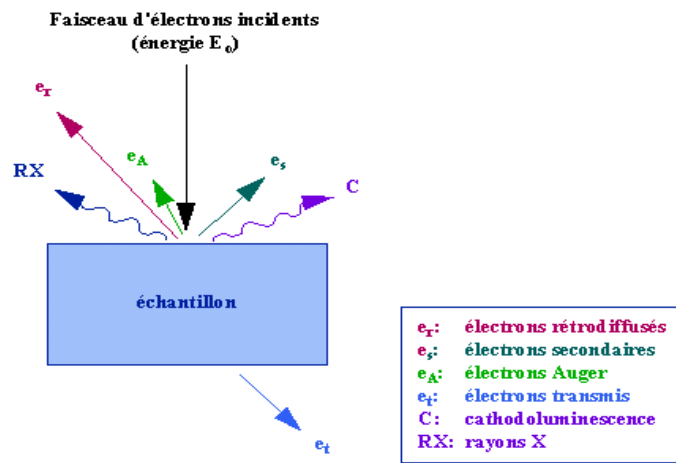


Figure 11 : Différentes émissions et particules produites par l'interaction du faisceau d'électrons avec la surface de l'échantillon.

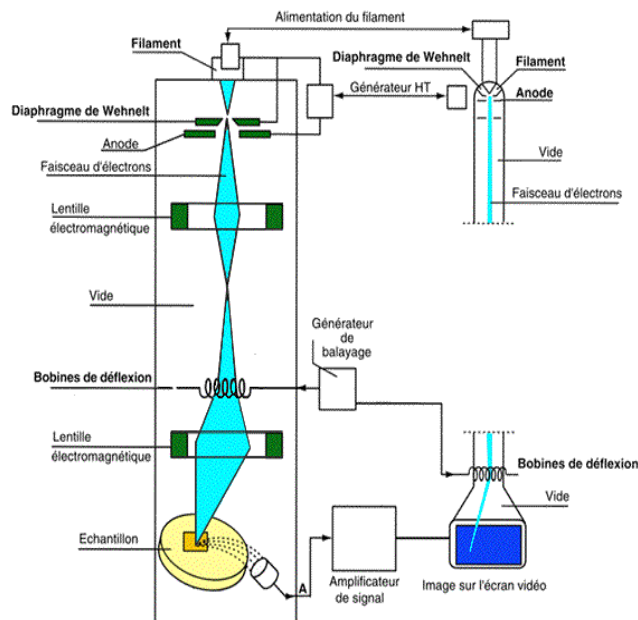


Figure 12 : Schéma de principe du MEB.

L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteurs appropriés : électrons secondaires, émission de rayons X, électrons rétro diffusés (fig. 12).

L'échantillon, balayé par la sonde électronique, est le siège de divers phénomènes, entre autres : diffusion et diffraction des électrons ; émission d'électrons secondaires et d'électrons Auger ; émission de photons lumineux ; absorption d'électrons ; création de défauts et de photons ; formation de champs électrique ou champs magnétiques. Chacun de ces effets peut donner lieu à la formation d'une image si on dispose d'un détecteur correspondant, capable de transformer l'effet objet en signal électrique.

C - SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORME DE FOURIER (FTIR)

Cette technique (fig. 13) non destructive de spectroscopie moléculaire vibrationnelle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau. Elle met en évidence les bandes d'absorption relatives aux liaisons moléculaires, ce qui permet leur identification. Les mesures FTIR sont réalisées après les différents traitements thermiques subis par les échantillons.



Figure 13 : Spectrophotomètre FTIR.

D - LA SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

C'est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique, dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, domaine qualifié de UV-Visible. Les longueurs d'onde concernées sont comprises entre 180 *nm* et 1100 *nm*.

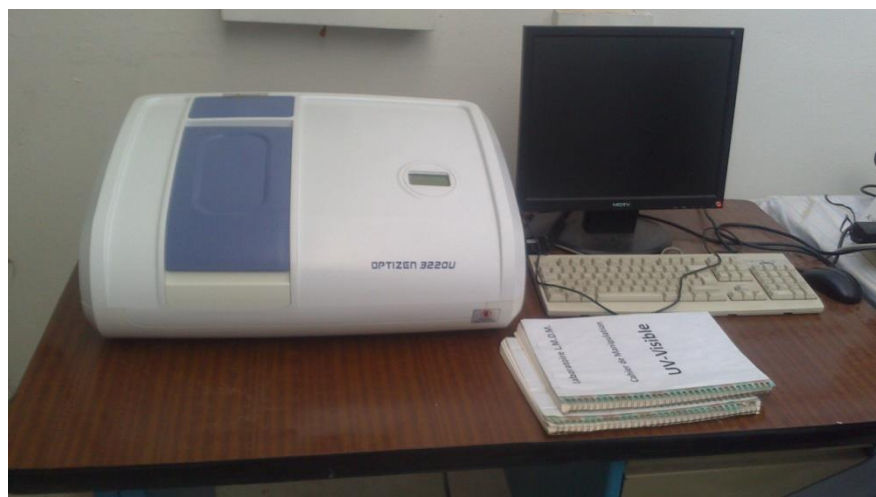


Figure 14 : Spectrophotomètre UV-Visible.

Le principe (fig. 15) du spectrophotomètre (fig. 14) consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continu d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV Visible. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission.

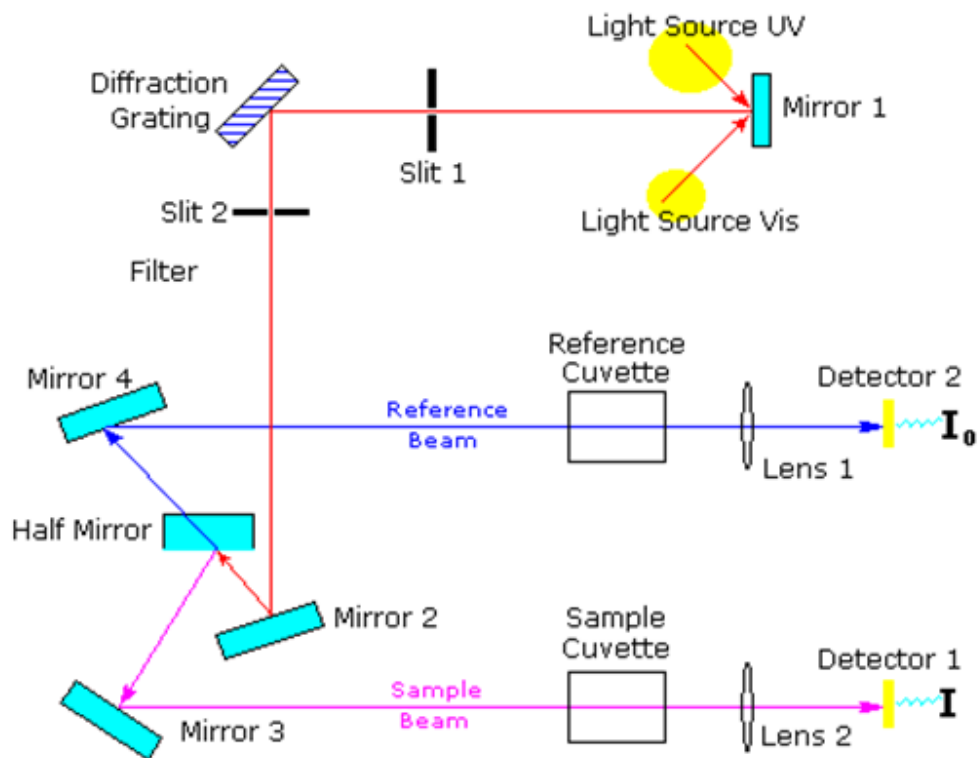


Figure. 15 : Représentation schématique d'un spectrophotomètre.

Chapitre IV

**Elaboration et caractérisation des couches
de l'oxyde de fer – résultats et discussion**

PRELIMINAIRE

Dans ce chapitre, nous allons présenter la méthode expérimentale des dépôts de couches minces d'hématite Fe_2O_3 . Ensuite, nous donnerons et discuterons les résultats obtenus.

ELABORATION DES COUCHES MINCES DE Fe_2O_3

L'élaboration d'une couche mince est une étape très importante et délicate, elle consiste dans notre cas en une succession d'étapes d'où résulte la formation de Fe_2O_3 en couches minces. Les méthodes utilisées imposent de préparer une solution dite précurseur, et de la déposer par une technique de dépôt appropriée sur un substrat adéquat et préalablement choisi et nettoyé et, enfin, d'appliquer des traitements thermiques pour cristalliser la couche et former le Fe_2O_3 .

I - PREPARATION DES SOLUTIONS

Les couches minces sont élaborées en milieu liquide par la voie sol-gel. Le processus que nous avons retenu est le dip-coating.

Au cours de ce travail, nous avons élaboré des couches minces de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pur. 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) ou l'hématite pure par le procédé sol-gel, nous avons utilisé les produits chimiques suivants :

1. un précurseur (source de Fe), qui est le chlorure de fer III hexahydraté $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
2. l'acide chlorhydrique (HCl) est utilisé pour stabiliser le précurseur précédent ;
3. l'eau distillée.

I – 1 - Préparation de la solution de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pur

Pour élaborer les couches minces de Fe_2O_3 pur, deux types de solutions aqueuses ont été préparées : le premier type de solutions est constitué d'un mélange de 10 ml de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 30 ml de HCl, alors que le second type de solutions est un mélange de 30 ml de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec 10 ml de HCl. La solution est portée sous agitation magnétique à la température ambiante pendant 25 °C. La solution finale est transparente et homogène. Elle est laissée au repos à l'air libre pendant 24 h.

Chaque solution a permis l'élaboration de plusieurs séries de couches minces. Chacune de ces séries correspond à une concentration donnée de $[\text{Fe}^{3+}]$ et elle est formée de plusieurs couches minces élaborées à différentes températures de recuit.

Chapitre IV Elaboration et caractérisation des couches de l'oxyde de fer – résultats et discussion

Les séries obtenues avec le premier type de solutions n'ont donné lieu à aucune diffraction RX cohérente pouvant permettre une étude de leur diffractogramme. L'absence de pics de diffraction pour ces séries traduit la mauvaise cristallinité des couches minces correspondantes.

Les couches minces fabriquées à partir du deuxième type de solutions ont, elles aussi, montré une cristallisation insuffisante sauf dans le cas de la série qui a découlé de la concentration 0.05 de $[Fe^{3+}]$. C'est cette série de couches qui a permis, par conséquent, de poursuivre le travail du mémoire par leur analyse. De plus, une autre série de couches obtenue sur la base de la concentration de 0.06 s'est montrée bien cristallisée. Cette dernière série n'a pas été étudiée.

I - 2 - Choix et nettoyage des substrats

Le choix et la préparation des substrats sont essentiels pour permettre l'élaboration des couches minces de bonne qualité. Leur nettoyage est donc une étape très importante car la moindre impureté peut perturber la formation des couches déposées et engendrer leur décollement : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière. Il faut aussi vérifier l'état de la surface du substrat, qui ne doit comporter aucune rayure, ni défaut de planéité.

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 choix du verre est dû aux critères suivants :

- ✓ critère économique ;
- ✓ transparence qui doit bien s'adapter à la caractérisation optique des couches minces ;
- ✓ possibilité de recuit à température plus ou moins élevée.

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

- nettoyage dans un bain d'acétone sous ultra-son pendant 5 min à la température ambiante ;
- nettoyage avec le méthanol sous ultra-son pendant 5 min ;
- séchage.

I – 3 - Dépôt des couches minces

Le dépôt des couches minces de Fe_2O_3 sur des substrats de verre par la voie sol-gel est réalisé grâce à un dispositif dip-coating réalisé au sein du laboratoire de cristallographie. Après la fixation du substrat sur la surface du porte substrat, ce dernier sera trempé dans la solution et tiré avec une vitesse constante (80 *mm/min*). Puis, pour chaque couche, on sèche l'échantillon à une température ambiante et à une température 100°C pendant 15 min, à chaque fois.

Chapitre IV Elaboration et caractérisation des couches de l'oxyde de fer – résultats et discussion

I – 4 - Recuit thermique des couches

Le recuit des couches minces a une importance primordiale car il permet d'éliminer les espèces organiques présentes dans la solution de départ et de densifier le matériau. Il permet également la fermeture des pores. Or tous ces changements sont à l'origine du bouleversement de l'équilibre mécanique conduisant à la création de contraintes. Les couches minces de Fe_2O_3 pur ont subi un recuit à plusieurs températures (350, 450, 550 et 600 °C) pendant 1 h.

Les couches minces de bonne cristallinité ont fait l'objet d'analyses aux Rayons X, au MEB, à l'IR et aux l'UV - Vis. Nous présentons, ci-après, les résultats de ces différentes analyses. Seuls seront concernées les couches qui ont donné lieu à une cristallinité perceptible.

CARACTERISATIONS DES ECHANTILLONS ET RESULTATS

A - 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 températures de recuit. Cette étude a pour but de déterminer la structure cristalline des couches, la taille des grains et enfin l'état des contraintes.

I - ENREGISTREMENT DES RAYONS X.

Les diffractogrammes ont été enregistrés par un diffractomètre automatique Panalytical Emperyan. L'appareil est mis en mode rasant avec un angle d'incidence égal à 1 degré, une tension de 45 kV et une intensité de 40 mV. Le pas angulaire d'enregistrement est égal à 0.01 degré (2θ) et un temps de pause de 20 secondes.

Les figures 1, 2, 3, 4 et 5 illustrent les diffractogrammes des couches minces de Fe_2O_3 pour différentes températures de recuit.

Avant le recuit, le spectre montre quelques pics de diffraction situés à 24.109, 33.118, 35.593, 40.829, 49.433, 54.038, 57.562, 63.977, 71.982 et 75.427 (°) qui sont assignés à la structure de B-FeOOH. Pour les températures de recuit supérieures à 350 °C, les spectres présentent une série de pics de diffraction qui sont attribués à la structure rhomboédrique de Fe_2O_3 sur la base de la fiche JCPDS 33-0664 (tableau 1). Pour ces couches, on remarque que l'intensité des pics croît avec l'augmentation de la température du recuit. Ceci provient du fait que les couches à haute température sont mieux cristallisées que les couches préparées à faible température du recuit.

Par ailleurs, on voit que le recuit à 350 °C donne une structure amorphe dont le spectre de diffraction ne présente aucun pic. Ceci implique que cette température ne permet pas de franchir la barrière énergétique de formation de la phase de Fe_2O_3 .

Chapitre IV Elaboration et caractérisation des couches de l'oxyde de fer – résultats et discussion

33-0664	Quality: *	Fe ₂ O ₃
CAS Number: 1309-37-1		Iron Oxide
Molecular Weight: 159.69		Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 18, 37 (1981)
Volume[CD]: 301.93		
Dx: 5.270 Dm: 5.260		
S.G.: R $\bar{3}$ c (167)		
Cell Parameters:		
a 5.035 b c 13.74		
α β γ		
SS/FOM: F30=69(.0111, 39)		
I/Icor: 2.4		
Rad: CuK α 1		
Lambda: 1.540598		
Filter:		
d-sp: diffractometer		
Mineral Name:		
Hematite, syn		

2 θ	int-f	h	k	l	2 θ	int-f	h	k	l	2 θ	int-f	h	k	l	
24.138	30	0	1	2	71.937	10	1	0	10	106.62	5	3	2	4	
33.153	100	1	0	4	72.262	6	1	1	9	107.02	4	0	1	14	
35.612	70	1	1	0	75.430	8	2	2	0	108.09	5	4	1	0	
39.277	3	0	0	6	77.729	4	3	0	6	111.51	2	4	1	3	
40.855	20	1	1	3	78.760	2	2	2	3	113.59	2	0	4	8	
43.519	3	2	0	2	80.711	5	1	2	8	116.04	5	1	3	10	
49.480	40	0	2	4	82.939	5	0	2	10	117.75	1	3	0	12	
54.091	45	1	1	6	84.916	7	1	3	4	118.69	3	2	0	14	
56.152	1	2	1	1	88.542	7	2	2	6	122.43	6	4	1	6	
57.429	5	1	2	2	91.345	2	0	4	2	125.92	1	2	3	8	
57.590	10	0	1	8	93.715	7	2	1	10	128.75	3	4	0	10	
62.451	30	2	1	4	95.239	<1	1	1	12	131.87	5	1	2	14	
63.991	30	3	0	0	95.663	3	4	0	4	133.24	3	3	3	0	
66.028	<1	[1	2	5]	102.28	4	3	1	8	144.45	4	3	2	10
69.601	3	2	0	8	104.91	<1	2	2	9	147.97	4	2	4	4	

Tableau 1: Fiche JCPDS 33-0664 de Fe₂O₃.

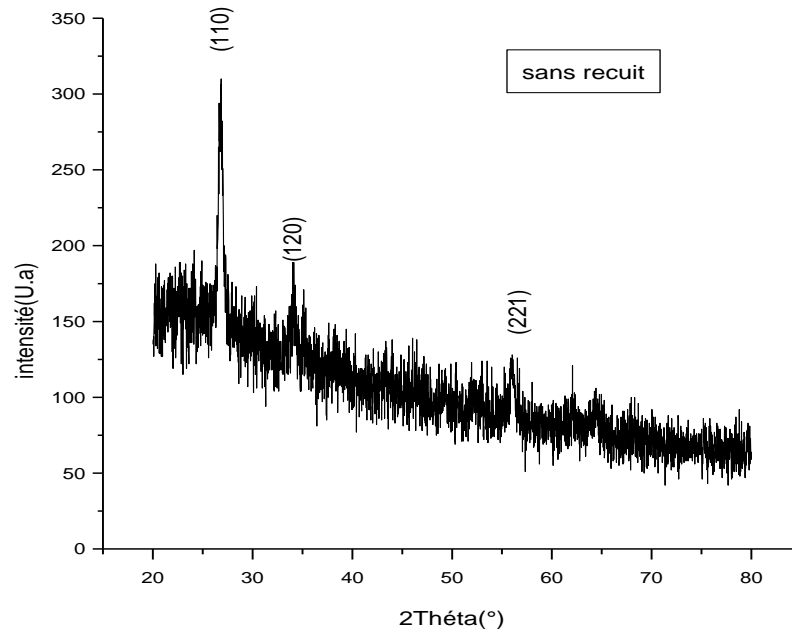


Figure 1 : Diagramme de diffraction des rayons X pour l'échantillon sans recuit.

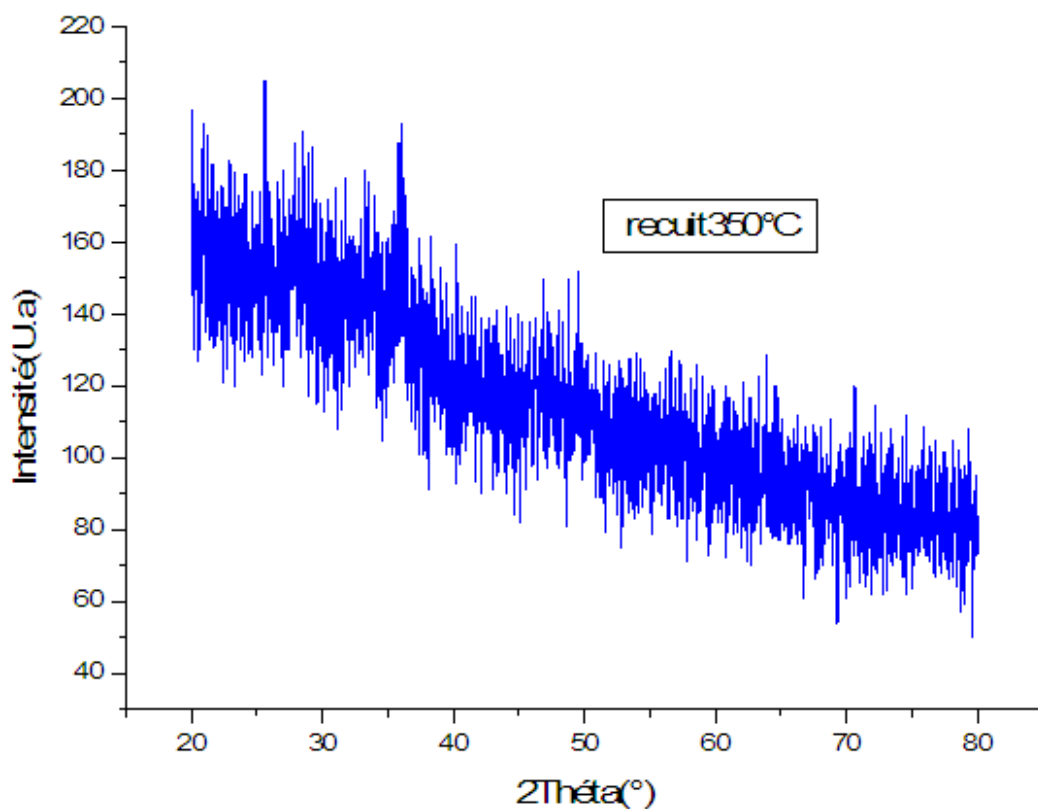


Figure 2 : Diagramme de diffraction des rayons X pour l'échantillon recuit à 350 °C.

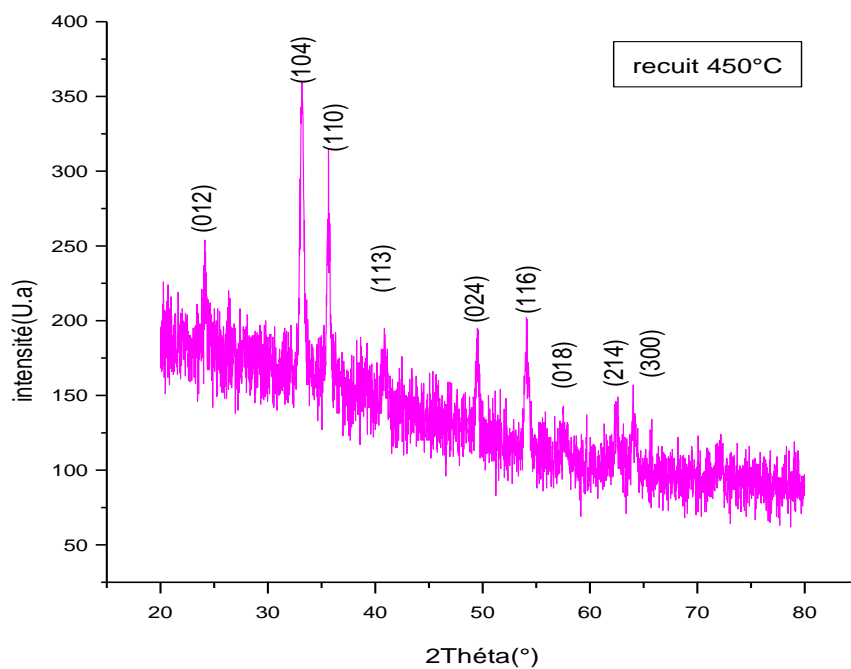


Figure 3 : Diagramme de diffraction des rayons X pour l'échantillon recuit à 450 °C.

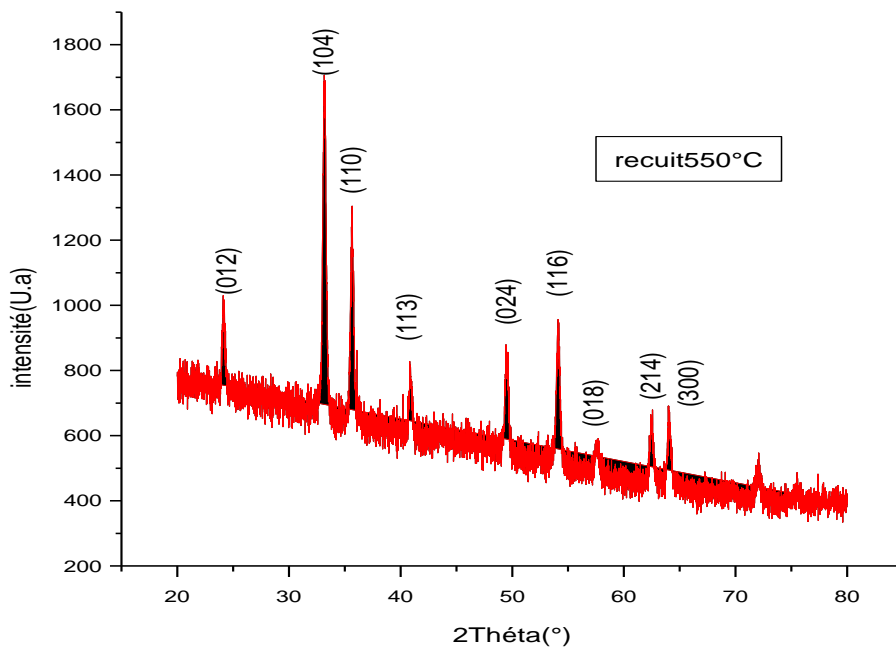


Figure 4 : Diagramme de diffraction des rayons X pour l'échantillon recuit à 550 °C.

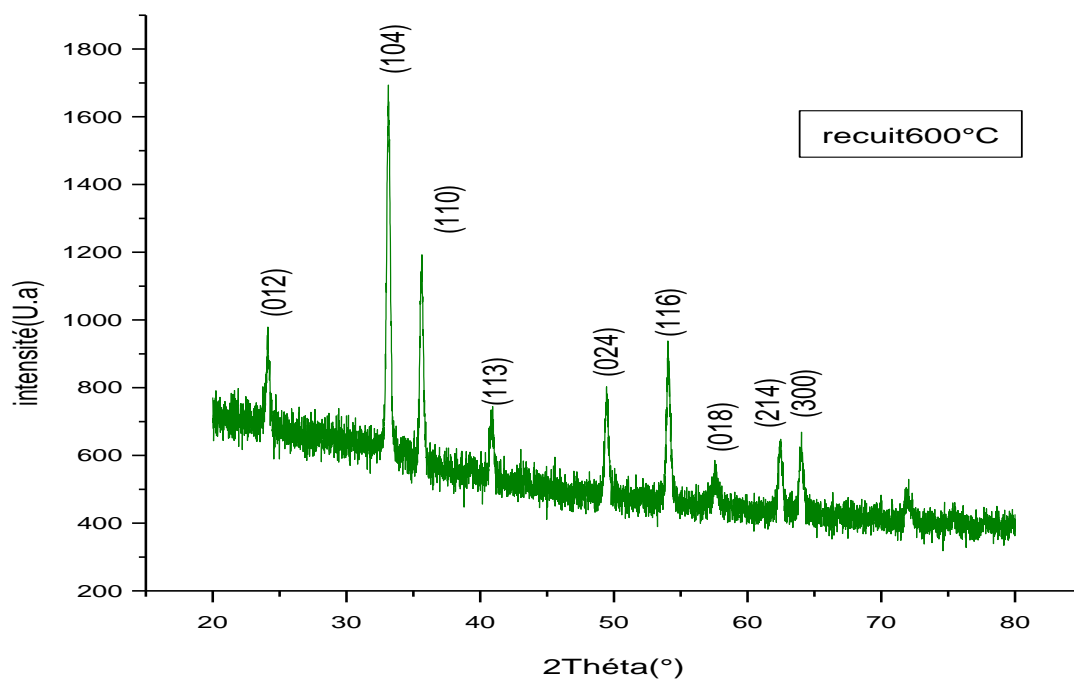


Figure 5 : Diagramme de diffraction des rayons X pour l'échantillon recuit à 600 °C.

II – MICROSTRUCTURE DES COUCHES

L'étude de la microstructure des couches élaborées s'est effectuée par la méthode de Voigt (chap. 3, § VI – 5).

II -1 - Fonction RFI du diffractomètre Emperyan

La fonction de résolution instrumentale (RFI) est la courbe qui représente l'intensité diffractée par un composé standard, c'est-à-dire un composé tel que les effets de taille et de défauts y soient négligeables, en fonction de l'angle d'incidence 2θ . Le standard utilisé pour notre étude est une pastille de Silicium. La figure 6 montre la fonction de résolution instrumentale de Si utilisée.

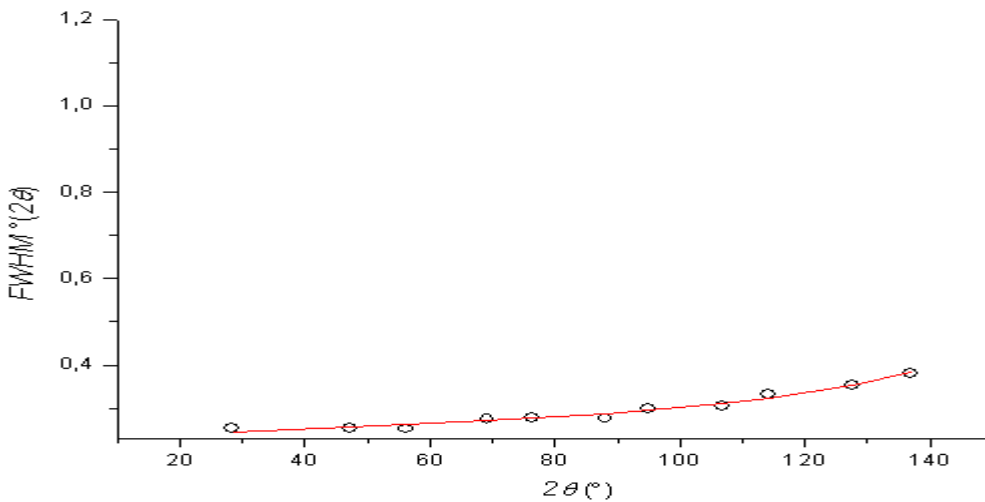


Figure 6 : Fonction de résolution instrumentale de la pastille de Silicium.

Les constantes U , V et W de Caglioti (chap. III, § III-2-1) ont été calculées par un procédé de moindres carrés. Leurs valeurs sont données dans le tableau 2.

Tableau 2 : Valeurs U , V et W , pour les largeurs β et FWHM des pics de Si.

	U ($\times 10^3$) ($^\circ 2\theta$)	V ($\times 10^3$) ($^\circ 2\theta$)	W ($\times 10^3$) ($^\circ 2\theta$)
β	9.24847648	0.71617968	0.72887510
FWHM	3.41176940	0.28348260	0.52248590

Chapitre IV Elaboration et caractérisation des couches de l'oxyde de fer – résultats et discussion

II – 2 – Composantes gaussienne et lorentzienne des profils

Dans les tableaux 3, 4, 5 et 6, nous avons rassemblé les valeurs des composantes gaussiennes et lorentzienne des largeurs intégrales des profils vrais (β_f) des couches minces étudiées.

Tableau 3 : Composantes gaussienne et lorentzienne de β_f pour la couche sans recuit.

Pic	2θ (°)	d^* (Å ⁻¹)	β_f (°2 θ)	β_f^* (Å ⁻¹)	β_{fl}^* (Å ⁻¹)	β_G^* (Å ⁻¹)	φ
1	26.783	0.301	0.499	5.495	3.273	3.158	0.770
2	34.029	0.380	0.870	9.430	5.032	5.897	0.790

Tableau 4 : Composantes gaussienne et lorentzienne de β_f pour la couche recuite à 450 °C.

Pic	2θ (°)	d^* (Å ⁻¹)	β_f (°2 θ)	β_f^* (Å ⁻¹)	β_{fl}^* (Å ⁻¹)	β_{fg}^* (Å ⁻¹)	φ
1	33.152	0.370	0.282	3.059	1.406	2.089	0.812
2	35.610	0.397	0.178	1.916	//	2.462	1.037
3	40.850	0.453	0.812	8.625	6.873	3.341	0.705
4	54.070	0.590	0.360	3.635	//	4.705	1.040
5	57.632	0.626	0.551	5.473	0.447	5.185	0.919
6	64.070	0.689	0.429	4.121	//	4.840	1.002

Chapitre IV Elaboration et caractérisation des couches de l'oxyde de fer – résultats et discussion

Tableau 5 : Composantes gaussienne et lorentzienne de β_f pour la couche recuite à 550 °C.

Pic	2θ (°)	d^* (Å ⁻¹)	β_f (°2 θ)	β_f^* (Å ⁻¹)	β_{fl}^* (Å ⁻¹)	β_{fg}^* (Å ⁻¹)	φ
1	24.135	0.271	0.166	1.842	//	2.340	1.033
2	33.153	0.370	0.191	2.075	/	2.388	0.994
3	35.630	0.397	0.161	1.733	0.951	1.063	0.785
4	40.860	0.453	0.151	1.603	0.294	1.411	0.892
5	49.470	0.543	0.187	1.920	//	2.724	1.074
6	54.070	0.590	0.175	1.768	0.738	1.264	0.825
7	57.561	0.625	0.289	2.865	//	2.919	0.947
8	62.430	0.673	0.140	1.353	//	2.486	1.146
9	64.000	0.688	0.087	0.835	//	1.381	1.121
10	72.020	0.763	0.481	4.406	1.635	3.300	0.839
11	75.487	0.795	0.378	3.387	//	4.700	1.066

Tableau 6 : Composantes gaussienne et lorentzienne de β_f pour la couche recuite 600 °C.

Pic	2θ (°)	d^* (Å ⁻¹)	β_f (°2 θ)	β_f^* (Å ⁻¹)	β_{fl}^* (Å ⁻¹)	β_{fg}^* (Å ⁻¹)	φ
3	35.590	0.397	0.044	0.473	0.359	0.202	0.718
8	62.400	0.673	0.113	1.093	//	1.782	1.117
9	63.970	0.688	0.114	1.095	//	2.158	1.157
11	71.930	0.762	0.338	3.104	2.533	1.1380	0.698

II – 3 – Evaluation de la taille moyenne des cristallites

La taille moyenne dans les diverses directions perpendiculaires aux plans diffractant a été calculée pour les raies dont l'élargissement est sensiblement plus important que celui dû à l'effet de l'instrument.

Les résultats de l'évaluation des tailles moyennes sont reportés dans les tableaux 7, 8 et 9, correspondant aux couches minces sans recuit, recuites à 450 °C et 550 °C, respectivement. Il est à remarquer que l'évaluation de la taille pour la couche recuite à 600 °C n'a pas pu être effectuée. La raison est que les cristallites dans cette couche sont d'une taille pas suffisamment différente de celle du standard.

Chapitre IV Elaboration et caractérisation des couches de l'oxyde de fer – résultats et discussion

Tableau 7 : Taille moyenne des cristallites pour la couche sans recuit.

Pic	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{Å})$	Taille moyenne (Å)
1	26.783	3.3222	305
2	34.029	2.6316	198

Tableau 8 : Taille moyenne des cristallites pour la couche recuite à 450 °C.

Pic	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{Å})$	Taille moyenne (Å)
1	33.152	2.7027	711
3	40.849	2.2075	145
5	57.632	1.5974	2237

Tableau 9 : Taille moyenne des cristallites pour la couche recuite à 550 °C.

Pic	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{Å})$	Taille moyenne (Å)
3	35.630	2.5189	1051
4	40.860	2.2075	3401
6	54.069	1.6949	1355
10	72.019	1.3106	611

II – 4 – Evaluation des microcontraintes dans les couches

Les microcontraintes ont été estimées par l'approche adoptée par Stokes et Wilson (Chap. III, § IV-5). Dans ce sens, les microcontraintes sont estimées à travers la déformation ξ engendrée sur les distances interréticulaires (Chap. III, § IV-5).

Les valeurs de la déformation représentant les microcontraintes sont reportées dans les tableaux 10, 11 et 12 pour les couches obtenues respectivement, sans recuit et avec des recuits, 450 °C, 550 °C et 600 °C.

Tableau 10 : Valeur moyenne de la déformation dans la couche sans recuit.

Pic	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{Å})$	$\xi(\times 10^{-3})$
1	26.783	3.3222	5.2458
2	34.029	2.6316	7.759

Chapitre IV Elaboration et caractérisation des couches de l'oxyde de fer – résultats et discussion

Tableau 11 : *Valeur moyenne de la déformation dans la couche recuite à 450 °C.*

Pic	$2\theta(^{\circ})$	$d (\text{Å})$	$\zeta(\times 10^{-3})$
1	33.152	2.7027	2.8229
2	35.61	2.5189	3.1007
3	40.849	2.2075	3.6876
4	54.069	1.6949	3.9872
5	57.632	1.5974	4.1413
6	64.070	1.4513	3.5123

Tableau 12 : *Valeur moyenne de la déformation dans la couche recuite à 550 °C.*

Pic	$2\theta(^{\circ})$	$d (\text{Å})$	$\zeta(\times 10^{-3})$
1	24.135	3.6900	4.3173
2	33.153	2.7027	3.2270
3	35.630	2.5189	1.3387
4	40.860	2.2075	1.5574
5	49.470	1.8416	2.5082
6	54.069	1.6949	1.0712
7	57.561	1.6000	2.3352
8	62.430	1.4858	1.8469
9	64.000	1.4535	1.0036
10	72.019	1.3106	2.1625
11	75.487	1.2578	2.9559

B – ANALYSE PAR MICROSCOPIE A BALAYAGE

L'étude de la topographie de surface des couches minces a été menée par un microscope électronique à balayage (Duval,1993). Les micrographies *MEB* des films d'oxydes de fer prises à 450 °C et 600 °C sont représentées sur la figure 7. On voit que l'image obtenue pour les couches qui ont subi un recuit à 450°C, montre des aiguilles aléatoirement dispersées. Alors que pour le recuit 600 °C, nous pouvons constater que les couches présentent une surface continue exempte de défauts détectables (fissures ou craquements). On remarque donc que la structure des couches varie quand la température augmente. On passe de la forme aiguille à une forme grossièrement arrondie.

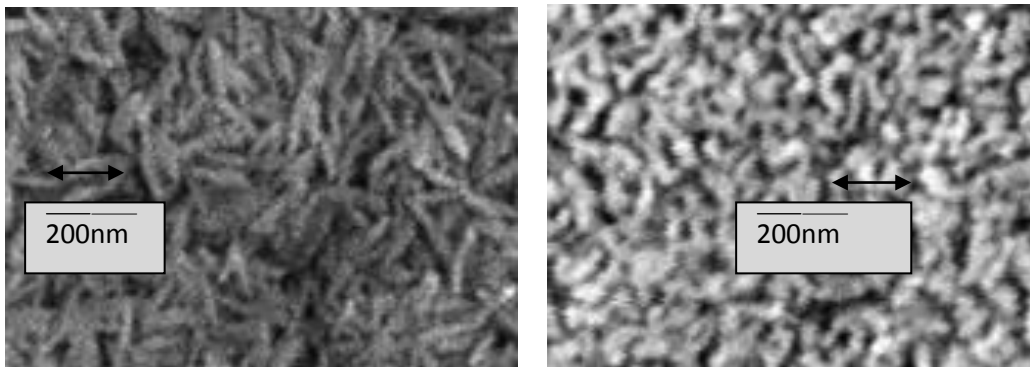


Figure 7 : Clichés MEB des surfaces des deux couches minces recuites respectivement à 450 °C et à 600 °C.

C - CARACTERISATION OPTIQUE DES COUCHES MINCES DE Fe₂O₃

Afin de compléter nos analyses, nous avons corrélé les mesures structurales avec les mesures optiques. Pour cela, nous avons réalisé les mesures à l'aide d'un spectromètre UV-visible 3101PC du laboratoire de cristallographie de l'université de Constantine 1, dans la gamme 350-800 nm.

La figure 8 illustre les spectres de transmittance des couches minces de Fe₂O₃ pour différentes températures de recuit pendant 1 heure. L'allure générale des spectres est identique, ceux-ci sont composés de deux régions :

1. Une région de forte absorption qui correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 550 \text{ nm}$) dans les films de Fe₂O₃. La transmittance s'annule en dessous d'environ 700 nm. Cette coupure correspond au gap optique de Fe₂O₃ ; tous les photons d'énergie supérieure au gap sont absorbés au lieu d'être transmis. Cette absorption est due à la transition électronique de la bande de valence vers la bande de conduction. La variation de la transmission dans cette région est

Chapitre IV Elaboration et caractérisation des couches de l'oxyde de fer – résultats et discussion

exploitée pour la détermination du gap. On voit un décalage de la bande de transmittance vers les courtes longueurs d'onde lorsque la température du recuit augmente.

2. Une région de forte transparence située entre 550 et 800 nm, varie entre 80 et 98 %. Ces valeurs confèrent aux couches minces de Fe_2O_3 le caractère de transparence dans le visible. La transparence élevée est l'une des propriétés qui explique l'intérêt porté aux couches minces de Fe_2O_3 . Dans cette gamme de longueur d'onde, on n'observe pas des franges d'interférence qui sont dues aux réflexions multiples sur les deux interfaces de la couche et le substrat. Ce qui indique que les films préparés ne sont pas lisses et uniformes.

De plus avant le recuit, le spectre comporte deux seuils d'absorption. Le premier correspond au seuil d'absorption du verre (substrat) et le deuxième correspond à celui du Fe_2O_3 . Ceci confirme que les couches minces de Fe_2O_3 avant le recuit sont poreuses.

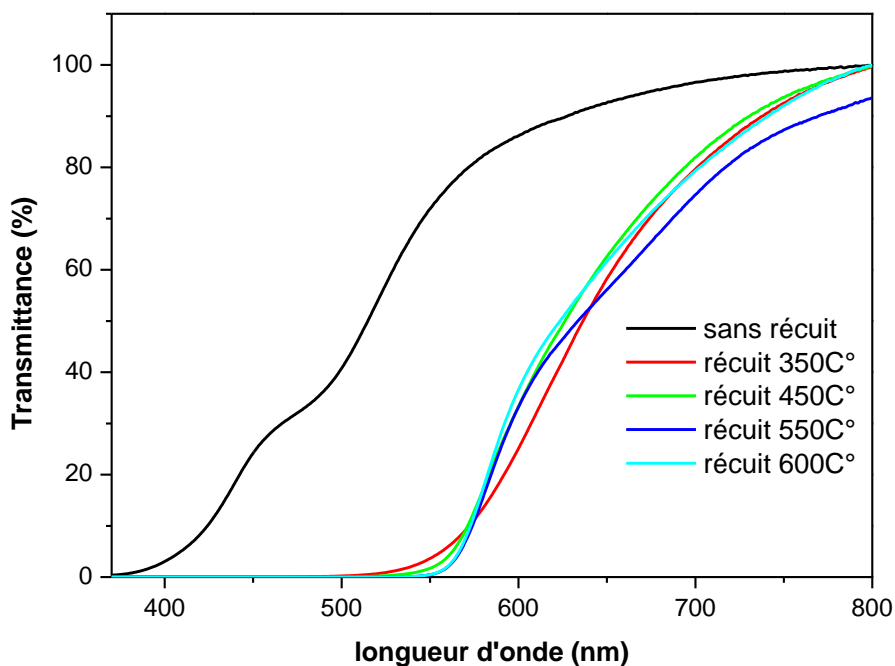


Figure 8: Spectres UV-Visible obtenus par les couches recuites à différentes températures et celle non recuite.

D – ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMETRIE FTIR

Les spectres infra-rouge par transformée de Fourier (FTIR), sont représentés sur la figure 9. On observe des pics d'absorption intenses aux nombres d'ondes aux environs de 2400 cm^{-1} , 3350 cm^{-1} pour la couche correspondant à

Chapitre IV Elaboration et caractérisation des couches de l'oxyde de fer – résultats et discussion

350 °C et autour de 2800 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} pour la couche sans recuit. On remarque aussi un pic situé à 490 cm^{-1} , il a été attribué à la vibration dû à liaison Fe-O.

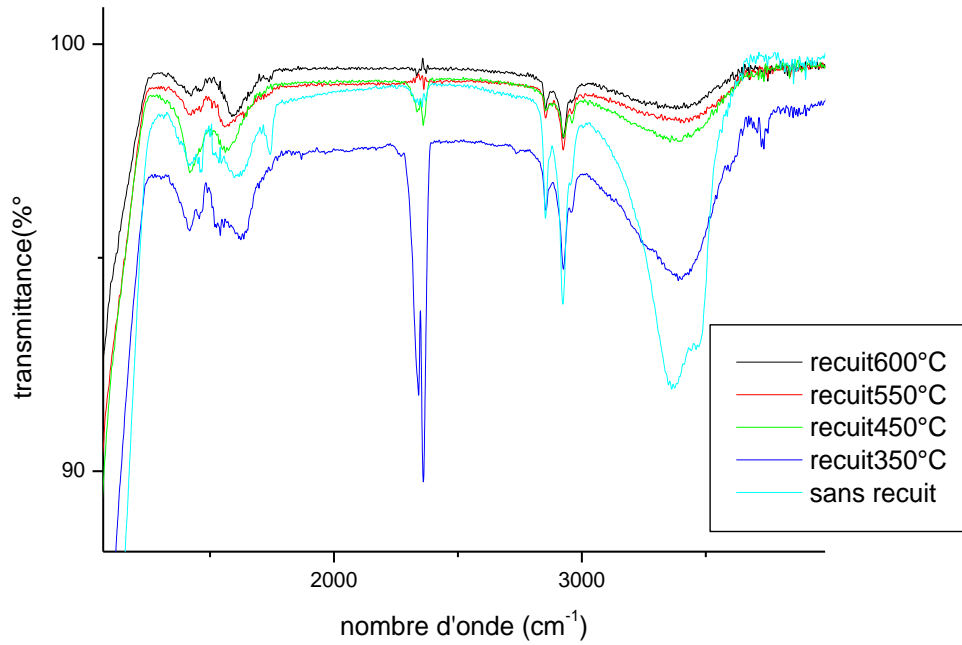


Figure 9 : Spectre infrarouge des échantillons sans recuit et recuits à 350, 450, 550 et 600 ° C.

CONCLUSION

L'objectif fixé dans ce travail de préparation du mémoire de Magister, 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 paramètres principaux qui sont la concentration, la température et le nombre de couches. Le but recherché dans l'optimisation de ces paramètres étant la fabrication de films avec une meilleure cristallinité.

Par rapport à l'aspect expérimental, deux types de solutions aqueuses ont été utilisés pour la fabrication des couches minces.

Dans le premier type, les solutions sont formées d'un mélange d'1 ml de $FeCl_3$ et 3 ml de HCl . Les solutions du deuxième type sont constituées d'un mélange de 3 ml de $FeCl_3$ et 1 ml de HCl .

Dans chaque type de solution, nous avons procédé à l'élaboration de plusieurs séries de films de $FeCl_3$ dont, chacune, correspond à une concentration donnée de $[Fe^{3+}]$. Les couches minces de chaque série découlent d'une température donnée de recuit.

Les couches des séries à base du premier type de solutions n'ont pas donné lieu à une diffraction RX cohérente au point de permettre une étude de leur diffractogramme. L'absence de pics de diffraction, pour ces séries, traduit la mauvaise cristallinité des couches minces correspondantes.

Le second type de solution a fourni des séries de couches minces qui, elles aussi, ont montré une cristallisation insuffisante à l'exception de la série qui est issue de la concentration 0.05 de $[Fe^{3+}]$. Par conséquent, c'est cette série de couches qui a servi à la poursuite du travail du mémoire.

Une autre série de couches obtenues sur la base de la concentration de 0.06 s'est montrée bien cristallisée.

Les couches minces de bonne cristallinité, à l'exception des couches correspondant à la concentration 0.06 de $[Fe^{3+}]$, ont fait l'objet d'analyses aux Rayons X, au *MEB*, à l'*IR* et aux *UV - Vis*.

L'analyse aux rayons X a permis d'évaluer la taille moyenne des cristallites constituant les couches dont l'élargissement est nettement plus important que celui du standard utilisé (Si). Ainsi, les tailles moyennes trouvées pour les cristallites croissent avec la température de recuit : la taille varie de 20 nm à 130 nm .

Les microcontraintes 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 1/1000 et 7/1000.

L'état de surface des couches, révélé au *MEB* montre que la morphologie des couches varie en fonction de la température. Cette morphologie est d'abord filiforme à basse température pour prendre, ensuite, de l'épaisseur lorsque la température augmente, avec une forme courbe des grains à 550 °C.

Les spectres obtenus en spectroscopie *UV - Vis* montre que la transmittance des couches minces de Fe_2O_3 augmente sensiblement en fonction de la température de recuit. On observe un 'gap' nettement plus grand entre la couche n'ayant pas subi de recuit et les autres couches obtenues avec recuit.

Par ailleurs, les spectres de spectroscopie *IR* montrent des pics d'absorption intense aux nombres d'ondes à 2400 cm^{-1} et 3350 cm^{-1} pour la couche correspondant à 350 °C et aussi des pics à 2800 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} pour la couche sans recuit.

En perspective du travail, il est question d'affiner le travail pour optimiser les conditions d'élaboration des couches minces avec de meilleures cristallisations.

Résumé :

Le sujet de ce mémoire traite de l'élaboration et de la caractérisation des couches minces d'oxyde de fer. L'objectif est d'optimiser les paramètres d'élaboration pour avoir des couches minces bien cristallisées.

L'élaboration des couches minces étudiées a été réalisée par la méthode sol-gel mise au point au laboratoire. Deux types de solutions aqueuses ont été utilisés pour fabriquer ces couches minces. Le premier type de solution est formé d'un mélange d'1 ml de $FeCl_3$ et 3 ml de HCl et le deuxième type de solution est constitué d'un mélange de 3 ml de $FeCl_3$ et 1 ml de HCl . Chacun des deux types a servi à l'élaboration de plusieurs séries de couches minces. Chaque série correspond à une concentration donnée de $[Fe^{3+}]$ et elle est constituée de plusieurs couches minces élaborées à différentes températures de recuit.

Les séries issues du premier type de solution n'ont pas donné lieu à une diffraction. Les couches minces élaborées à partir du deuxième type de solution ont, elles aussi, montré une cristallisation insuffisante sauf dans le cas de la série qui a découlé de la concentration 0.05 de $[Fe^{3+}]$. C'est cette série de couches qui a permis, par conséquent, de poursuivre le travail du mémoire par leur analyse. Une autre série de couches obtenues sur la base de la concentration de 0.06 s'est montrée bien cristallisée dans son ensemble.

Les couches minces de bonne cristallinité ont fait l'objet d'analyses aux Rayons X, au *MEB*, à l'*IR* et aux *UV-Vis*.

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 croissent avec la température de recuit : la taille varie de 20 nm à 130 nm. Les microcontraintes 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 1/1000 et 7/1000.

Les clichés *MEB* montrent que la morphologie des couches varie en fonction de la température. La morphologie moyenne est d'abord en aiguilles, à basse température et prend de l'épaisseur lorsque la température augmente, avec une forme courbe des grains à 550 °C. Les spectres obtenus en spectroscopie *UV-Vis* montrent que la transmittance des couches minces de Fe_2O_3 augmente sensiblement en fonction de la température de recuit. On observe un 'gap' nettement plus grand entre la couche n'ayant pas subi de recuit et les autres couches obtenues avec recuit. Par ailleurs, les spectres de spectroscopie *IR* montrent des pics d'absorption intenses aux nombres d'ondes aux environs de 2400 cm^{-1} , 3350 cm^{-1} pour la couche correspondant à 350 °C et autour de 2800 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} pour la couche sans recuit.

Mots clés :

Diffraction par poudre – microstructure – couches minces – méthodes de déconvolution – *RFI*, profil de raies.

Abstract :

The subject of this thesis deals with the development and characterization of thin films of iron oxide. The objective is to optimize the parameters for development of thin films crystallized well.

The preparation of thin films studied was carried out by the sol-gel developed in the laboratory method.

Two kinds of aqueous solutions were used to make these thin layers. The first type of solution is formed of a mixture of 1 ml of $FeCl_3$ and 3 ml of HCl and the second type of solution consists of a mixture of 3 ml of $FeCl_3$ and 1 ml of HCl . Each of the two types is used to prepare several series of thin layers. Each set corresponds to a given concentration of $[Fe^{3+}]$ and it consists of several thin films prepared at various annealing temperatures.

The series from the first type of solution have not led to a diffraction. The thin films prepared from the second type of solution have also, showed an insufficient crystallization except in the case of the series that resulted from the concentration of 0.05 $[Fe^{3+}]$. It is this series of layers that allowed, therefore, to continue the work of memory analysis. Another series of layers obtained based on the concentration of 0.06 has proved well crystallized.

Thin films of good crystallinity were subjected to X-ray analysis, SEM, in the IR and UV Visible. The X-ray analysis was used to evaluate the average size of the crystallites constituting the layers. Thus, the average sizes found for the crystallites grow with annealing temperature: the size from 20 nm to 130 nm. The microstrain serving on well-crystallized thin films were estimated by analyzing the diffraction patterns. The values of deformations of lattice planes vary between 1/1000 and 7/1000.

The SEM images show that the morphology of the layers varies depending on the temperature. Average morphology is first needles, low temperature and gets thick when the temperature increases, with a curved shape of grains at 550 ° C.

The spectra obtained by UV spectroscopy show that the transmittance of the thin film of Fe_2O_3 increases substantially as a function of the annealing temperature. There is a "gap" significantly larger between the layer which have not undergone annealing and other layers obtained with annealing.

Furthermore, IR spectroscopy spectra show intense absorption peaks at wave numbers of around 2400 cm^{-1} , 3350 cm^{-1} corresponding to the layer to 350 ° C and around 2800 cm^{-1} and 3400 cm^{-1} for the layer without annealing.

Keywords: Powder diffraction - microstructure - thin - deconvolution methods –*RFI* - line profile.

الملخص

موضوع هذا البحث هو تحضير ودراسة خواص السطوح الرقيقة لأكسيد الحديد. الغرض من هذا الموضوع هو إيجاد المعاملات الأحسن لتحضير تلك الطبقات الرقيقة متبلورة جيدا.

تم تحضير الشرائح بالطريقة صول- جال التي تم انجازها في المختبر. ولتحضير هذه الشرائح استعملنا محلولين, المحلول الأول يتكون من خليط يحتوي على 1 مل من كلور الحديد الثلاثي و3 مل من كلور الهيدروجين, والثاني يتكون من 3 مل من كلور الحديد الثلاثي و1 مل من كلور الهيدروجين. قمنا بتحضير عدة مجموعات بحيث كل مجموعة تختلف عن الأخرى في تركيز شوارد الحديد الثلاثي

كل واحد من الخليطين استعمل لتحضير عدد من المجموعات السطوح الرقيقة. كل مجموعة تنتسب الى تركيز معين من

[Fe³⁺] وهي كونت من عدة عينات. المجموعة الأولى المحضرة من المحلول الاول لم تعطي انعراج.

المجموعة الثانية لم تعطي كذلك انعراج كافي معادا المجموعة التي أنتت من تركيز 0.05 مول/ل من شوارد الحديد. وقد كانت هذه المجموعة هي التي سمحت بإتمام عمل المذكورة وذلك بتحضيرها. مجموعة أخرى حصلنا عليها اعتمادا على التركيز 0.06 مول/ل والتي كانت متبلورة جيدا.

السطوح الرقيقة المتبلورة جيدا تم تحليلها بالأشعة اكس,المجهر الالكتروني,الأشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية المرئية.

التحليل بالأشعة اكس سمح بحساب أبعاد البلورات المكونة للسطوح ومنه فأبعاد البلورات المتوسطة التي وجدت تتزايد مع درجة حرارة المعالجة الحرارية. البعد يتغير بين 20 نانومتر و 130 نانومتر. الاجهادات التي تتركز في السطوح استخرجت من منحنى الأشعة اكس. قيم اجهادات المستويات الشبكية تتغير بين 1/1000 و7/1000

صور المجهر الالكتروني تبين أن شكل السطوح يتغير بدلالة درجة الحرارة. الشكل المتوسط هو في أول الأمر ابري عند درجة حرارة منخفضة ثم يأخذ سمك عندما تتزايد درجة الحرارة مع شكل منحنى للحبيبات عند 550 درجة مئوية.

المنحنيات المتحصل عليها من طيف الأشعة فوق البنفسجية أظهرت أن انبعاث لسطوح الرقيقة Fe₂O₃ يتزايد بصفة حساسة

بدلالة درجة حرارة المعالجة الحرارية. كما لاحظنا فجوة بين الطبقة التي لم تخضع للمعالجة الحرارية اكبر من الأخريات التي حصلنا عليها بالمعالجة الحرارية. من جهة أخرى, طيف الأشعة فوق الحمراء بين امتصاص عند 2400 cm⁻¹ و3500 cm⁻¹.

الكلمات المفتاحية :

الانعراج على المسحوق-البنية المجهرية-السطوح الرقيقة -الدالة Line profil-deconvolution-RFI

Références bibliographiques

- [1] S. ISMAT SHAH, D. GLOCKER, "*Handbook of Thin Film Process Technology*", Institute of Physics Publishing Bristol & Philadelphia, (1995).
- [2] W. ENSINGER, "*Low energy ion assist during deposition: an effective tool for controlling thin film microstructure*", Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., **B 127**, (1997).
- [3] Y. LEE, Jeon G, BAEG H., YANG H., Thin Solid Films **420-421**, (2002).
- [4] Y. MASSIANI, A. MEDJAHED, GRAVIER P., CROUSIER J.P., Thin Solid Films, **217** (1992).
- [5] W. H. ZHANG, J.H. HSIEH, Surface and Coatings Technology, **130** (2000).
- [6] Musil J. *Surface and Coatings Technology*, 125 (2000).
- [7] Nouveau C., *Thèse de Doctorat, Ecole Nationale des Arts et Métiers, Cluny*, (2001).
- [8] Nordin. M, Larosson. M, Hogmark. S, *Surface and Coatings Technology*, 106 (1998).
- [9] Zhou Y.M., Asaki R., Higashi K., Soe W.H., Yamamoto R., *Surface and Coatings Technology*, 130(2000).
- [10] S. Hariech, mémoire de magister, université de Constantine,(2009).
- [11] S. Menakh, mémoire de magister, université Mentouri de Constantine, (2010).
- [12]A. Sihem, thèse de magister, université Mentouri de Constantine, (2011).
- [13] F. Ynineb, mémoire de magister, université Mentouri de Constantine,(2010).
- [14] S. Kartout mémoire de magister, université 20 Aout 1956 de Skikda, (2008).
- [15] V. Froger, thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2012).
- [16] B. Ouiza, mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou ,(2011).
- [17] D. Kamel, mémoire de magister, université Mentouri de Constantine, (2011).
- [18] F. Fariza, mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).
- [19]M. yamina, mémoire master académique, université kasdi Merbah ouargla,(2014).
- [20]L. abdelgani, mémoire de magister, université Mentouri de Constantine, (2011).
- [21] L.E Alexander, *J. Appl. Phys*, 21, 126 (1950).
- [22] L.E Alexander, *J. Appl. Phys*, 19, 1068 (1948).

- [23] L.E Alexander, *J. Appl. Phys*, **25**, 155.(1954).
- [24] L.E. Alexander and H.P. Kluy, "*X.R.Diffraction procédures*", 2nd Ed., NewYork, (1974).
- [25]G. Cagliotti, P. Paoletti and F. P. Ricci, *Nucl. Instrum. Method*, **35**, 223 (1958).
- [26] P. Sherrer, *Gatt. Nachr*, 2, 98 (1918).
- [27] H. P. Klug & L. E. Alexander, Ed. Addison-Wesley, New York (1974).
- [28] B. E. Warren, *X-ray diffraction*, Ed. Addison-Wesley, New-York (1969).
- [29] G. N. J. Wagner, *Met. Soc. Conf.*, 36, 219 (1966).
- [30] R. L. Snyder, *In advance in materials characterisation II*, Ed. Plenum Press, 449 (1983).
- [31] P. Suorti, *Rietveld Method*, R. A. Young, Oxford University Press (1993).
- [32] J. I. Langford, *Proc. Int. Cont. On Accuracy in powder diffraction II*, Nist special publ., 846, 110 (1992).
- [33] Stokes *Appl.Phys*,19,p.1068(1948).
- [34] L. Weigel et Louboutin,*J.Appl.Cryst*.5 p353_359 (1972).
- [35] *World Journal of Nano Science and Engineering*,21-28, (2014).
- [36] H.M. Rietveld, *Acta Cryst.*,266 (1967).
- [37] H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969).
- [38]T.R.Rennes-mars (2003).
- [39]S.Kendouli, mémoire de magister, université de Constantine,(2012).