



République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de
l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Université Med
Khider Biskra

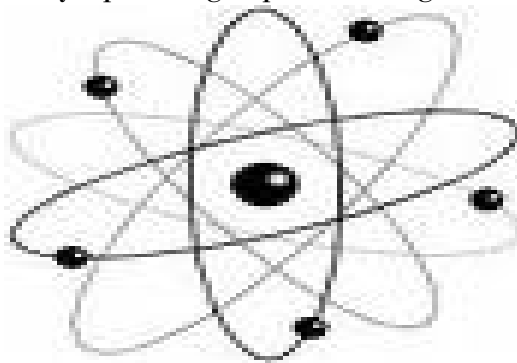


Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

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

Filière de Physique

Spécialité Physique énergétique et l'énergie renouvelable



Mémoire de fin d'étude en Master

Intitulé :

L'effet du dopage sur les propriétés électrique et optique des
couches mince d'oxyde de fer

Présenté par:

Meftah Laloui

Devant le Jury Composé par :

<i>Lakel S</i>	<i>Professeur</i>	<i>Université Med Khider- Biskra</i>	<i>Président</i>
<i>Lakel A G</i>	<i>M.C. « B »</i>	<i>Université Med Khider- Biskra</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Naceur A</i>	<i>M.C. « B »</i>	<i>Université Med Khider- Biskra</i>	<i>Examineur</i>

Année Universitaire

2017-2018

Remerciements

❖ Remerciements:

C'est un plaisir de remercier mon encadreur **Mr. Lakel A G** pour le choix de ce sujet, pour ses précieux conseils et pour toute l'aide qu'il j'ai apportée tout au long de ce travail.

Mes remerciements anticipés:

Aux membres du jury qui ont acceptés de bien vouloir juger ce travail

Je remercie **Mr. Lakel S**, pour l'intérêt qu'il a porté a mon travail en me faisant l'honneur de présider le jury de ma soutenance.

Je remercie **Madame Naceur A**, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateurs de ce travail.

Nous remercions également tout le personnel **Mr. Benramache S** à l'élaboration de ce travail dans leur laboratoire, Je tiens également à exprimer mes remerciements aux membres du département de science de la Matière.

Que tous ceux qui ont participé, de près ou de loin, à l'élaboration de ce travail, trouve ici l'expression de mes vifs remerciements.

MEFTAH LALOU

❖ **Dédicace:**

Je dédie ce travail :

- à mes parents.

- à mes frères.

- à tout mes familles LALOUI.

- à mes amés.

Sommaire

❖ Sommaire:

Introduction générale	iii
------------------------------	------------

Chapitre 01: La bibliographie sur les couches mince.

I.1. Définition d'une couche mince	01
I.2. Mécanisme de formation d'une couche mince	02
I.3. Classification des modes de croissance	04
I.4. Principe de dépôt de couches minces	05
I.5. Les techniques de fabrication de films minces	07
I.5.1.PVD	08
I.5.2.CVD	15
I.6. Avantages et inconvénients des procédés PVD et CVD	20
- Références bibliographiques	23

Chapitre 02: Elaboration et caractérisation d'oxyde de fer.

II.1. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)	27
II.2. Etude bibliographique sur des propriétés d'oxyde de fer	30
II.3. Le dopage.	37
II.4. Procédé du spray pneumatique	38
II.5. Expérimentation	42
II.6. Techniques de caractérisation des couches minces d'oxyde de fer	46
- Références bibliographiques	53

Chapitre 03: Résultats et discussions.

III.1. Les propriétés structurale par DRX	56
III.1.1. L'analyse de la diffraction des rayons X (DRX)	56
III.1.2. L'analyse de la spectroscopie Infrarouge a Transforme de Fourier (FTIR)	57
III.2. Les propriétés optique	66
III.2.1. L'analyse du spectrophotomètre UV-VIS	66
III.3. Les propriétés électriques	74
III.3.1. Les mesures des quatre points	74
- Références bibliographiques	77

Conclusion générale	78
----------------------------	-----------

Introduction générale

❖ Introduction générale :

L'étude des couches minces est le sujet d'un nombre croissant d'études depuis la seconde moitié du 20ème siècle, en raison des avancées technologiques dans l'élaboration et la caractérisation de ces couches.

L'oxyde de fer a été le sujet de nombreuses études. C'est un matériau bon marché non toxique et qui a une grande stabilité chimique et mécanique. A l'état naturel, l'oxyde de fer a de nombreuses phases en l'occurrence l'oxyde ferrique (Fe_2O_3), l'oxyde ferro-ferrique (Fe_3O_4) et l'oxyde ferreux (FeO). Elles sont les principales formes, le plus utilisées dans diverses applications dans la vie quotidienne. Elles ont été utilisées très tôt par l'homme : déjà, au temps de la préhistoire, les peintures rupestres contenaient des pigments d'oxydes de fer. Ensuite, elles ont été utilisées dans bien d'autres domaines (physique-chimie-biologie). Les composés du fer ont beaucoup d'applications. Les pigments contenant de l'oxyde de fer sont employés dans les enduits, comme colorants dans la céramique, le verre, les plastiques, le caoutchouc etc.

Les couches minces d'oxyde de fer peuvent être élaborées par divers procédés de déposition tels que PVD (dépôt physique en phase vapeur) et CVD (dépôt chimique en phase vapeur).

Pour notre part, c'est le procédé spray pneumatique, lequel a été monté au laboratoire des chimies, qui a servi à élaborer les couches minces d'oxyde de fer. Le procédé spray pneumatique est facile à mettre en œuvre et permet un bon contrôle des paramètres d'élaboration, ceci à faible coût.

L'objectif de ce travail de mémoire est l'élaboration des couches minces d'oxyde de fer dopé (2.5%, 5%, 7.5%) magnésium par spray pneumatique d'une part et la recherche des conditions optimales pour le perfectionnement du système de dépôt d'autre part. Les couches élaborées ont subi des caractérisations structurales, optiques et électriques.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres en plus de l'introduction et de la conclusion générale et le résumé en trois langues.

Dans le premier chapitre, nous présentons une définition des couches minces, puis (le mécanisme et le mode et le principe) de la croissance cristalline des couches minces. Et nous exposons les méthodes de préparation des couches minces. Nous présenterons deux grandes

Introduction générale

catégories de méthodes d'élaboration de couches minces : les méthodes physiques (PVD) et les méthodes chimiques (CVD).

Dans le deuxième chapitre, nous présentons une définition des conducteurs transparents et ensuite une présentation générale des propriétés optiques, structurales et électriques de l'oxyde de fer et nous exposerons notre méthode de dépôt utilisé pour la réalisation des couches minces d'oxyde de fer en l'occurrence la technique de spray pneumatique et ainsi les différentes techniques expérimentales pour caractériser nos couches (DRX, FTIR, Spectrophotomètre UV-VIS et Le quatre points).

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats obtenus ainsi leurs interprétations.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus dans ce travail.

Chapitre 01.

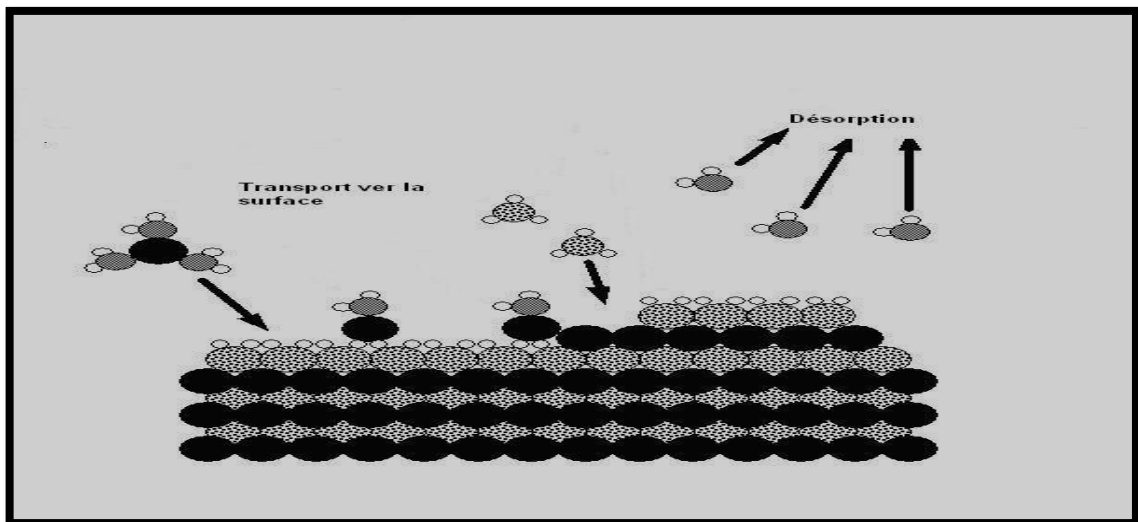
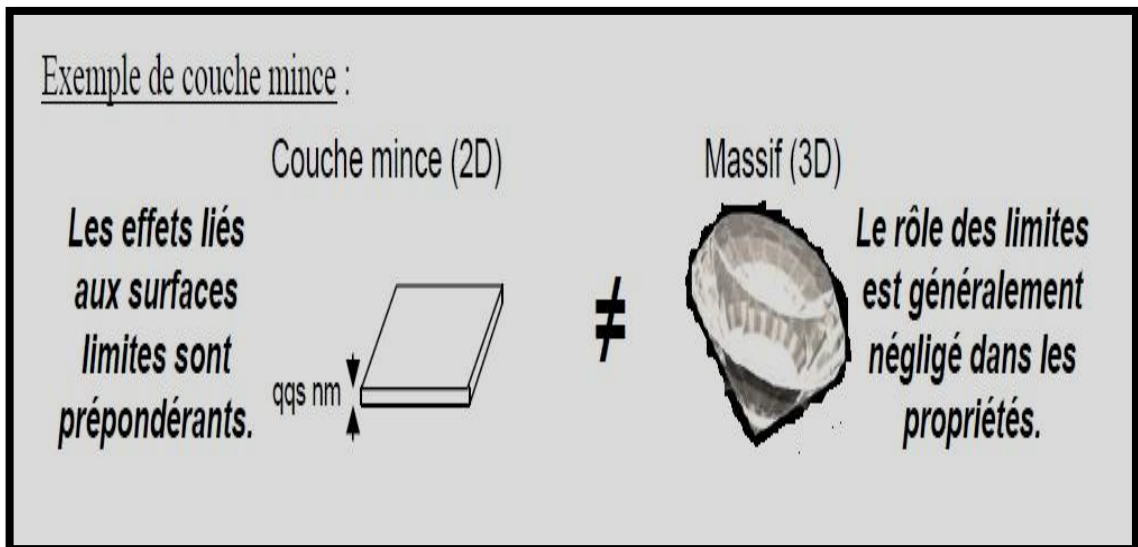
La bibliographie sur les couches mince

Dans ce chapitre nous présentons un rappel bibliographique sur les techniques de dépôts et le mécanisme de croissance des films minces.

I.1.Définition d'une couche mince :

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

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnelle sera importante, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif. L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation . Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons les métaux, alliages, composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères [2]. La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même s'il arrive parfois que l'on sépare le film mince dudit support). En conséquence il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée [3]. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple. Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce tout en bénéficiant des propriétés massives du substrat [4].



Figures. I.1:Exemple de couche mince [5].

I.2.Mécanisme de formation d'une couche mince:

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance .on de compose comme suite:

- Les espèces, au moment de l'impact sur le substrat, perdent leur composante de vitesse de déplacement et sont absorbées physiquement sur la surface du substrat.
- Initialement, les espèces absorbées ne sont pas en équilibre thermique avec le substrat, et déplacent donc sur sa surface. Pendant ces déplacements, elles vont interagir entre elles; créant des amas (clusters) qui iront en se développant [1].

- Ces amas, que l'on appelle îlots ou noyaux, sont thermodynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, il se développent dimensionnellement [4]. Lorsqu'ils atteignent une certaine taille, les îlots deviennent thermodynamiquement stables. On dit que le seuil de nucléation a été franchi. Cette étape, qui voit la formation d'îlots stables, chimisorbés, et d'une dimension suffisante, s'appelle la nucléation [6].

- Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite la saturation. La densité de nucléation et la dimension moyenne des îlots dépendent de plusieurs paramètres tels que l'énergie des espèces incidentes, leur quantité par unité de temps et de surface, les énergies d'activation, d'absorption, de désorption, la diffusion thermique, la température, la topologie et la nature chimique du substrat [1]. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces adsorbées ou perpendiculaire par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire [2].

- L'étape suivante du processus de formation de la couche mince s'appelle la coalescence. Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte [4]. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. On peut, pendant cette étape, observer la formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlot plus anciens [6].

- Les îlots deviennent des îles qui continuent à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre elles. La structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue à se former lorsque les trous et les canaux se remplissent [2].

- On peut donc résumer le processus de croissance d'une couche mince en disant que c'est une suite statistique de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'îles, puis une formation d'îles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par remplissage de espèces entre ces îles. Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat .

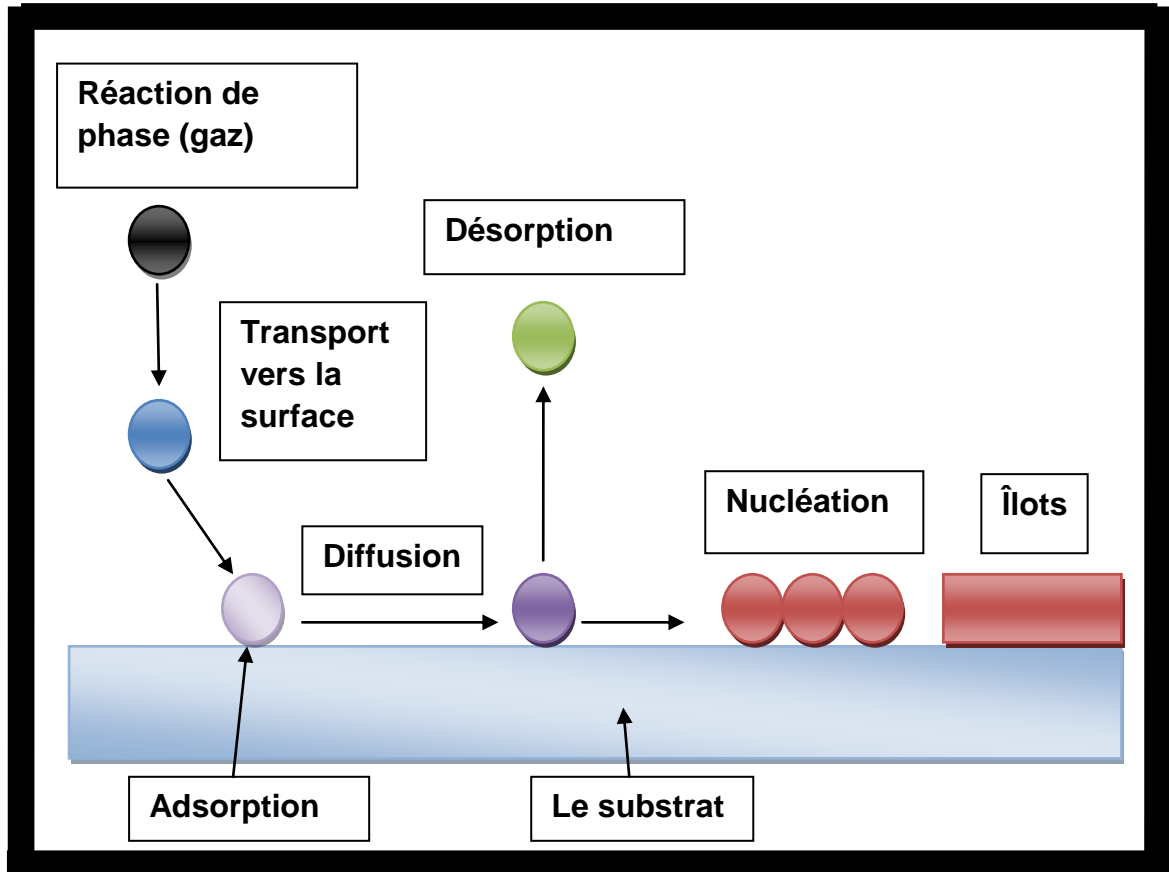


Figure. I.2: Mécanisme de formation d'une couche mince [7].

I.3. Classification des modes de croissance:

On distingue trois modes principaux de croissance des couches minces sur un substrat

I.3.1 La croissance en îlots (mode Volmer-Weber)

Dans ce mode de croissance, de petits amas nucléés directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci. Cette croissance aura lieu lorsque les atomes ou molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le substrat. C'est donc une croissance tridimensionnelle; un cas typique de cette croissance est celle des films métalliques sur des substrats isolants [8].

I.3.2 La croissance en couches (mode Franck-Vander Merwe)

Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction adatome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et

forment une monocouche recouvrant toute la surface: on a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche [9].

I.3.3 La croissance mixte (mode Transkei-Krastanov)

Ce mode de croissance est un cas intermédiaire : la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former le ou les premières couches ; cependant, comme l'énergie d'interaction adatome -substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots [6].

I.4.Principe de dépôt de couches minces:

I.4.1.La source :

Qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer il peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs "pulvérisation". L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD " physical vapor deposition" [6].

La source solide est occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique. Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées [10].

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

I.4.2.Le transport :

Dans l'étape de transport, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un élément important, plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport, un vide poussé ou un fluide "principalement des gaz " [10].

Dans le cas d'un vide poussé, les molécules, provenant de la source et allant vers le substrat, traversent le milieu selon des lignes droites, tandis que dans un milieu fluide elles subissent plusieurs collisions au cours de leurs transports. En conséquence, dans le vide, l'uniformité du flux qui arrive sur le substrat est déterminée par la géométrie du réacteur, tandis que dans un fluide il est déterminé par le débit du gaz et par la diffusion des molécules de la source dans les autres gaz présents [11].

Souvent, les procédés qui utilisent un vide poussé sont équivalents aux procédés PVD alors que ceux qui utilisent un débit fluide sont des procédés CVD. Cette définition n'est pas toujours confirmée [12].

Il existe plusieurs procédés de dépôt physique en phase vapeur qui opèrent dans un vide poussé, d'autres, comme l'ablation laser et la pulvérisation opèrent souvent à des grandes pressions caractéristiques du fluide.

De la même manière on trouve que la majorité des procédés de dépôts par CVD opèrent à des pressions modérées, l'épitaxie à transmission chimique " chemical beam epitaxy", quant elle, opère dans un vide.

Dans cette phase, plusieurs procédés de dépôt de couches minces utilisent un milieu plasma. En effet, la grande quantité d'énergie contenue dans ce milieu permet, à faible température, l'activation de la formation des couches. La pression de travail d'un plasma peut être celle d'un fluide [11].

I.4.3.Le dépôt :

La troisième étape dans les procédés d'élaboration des films minces est le dépôt du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence [6,11].

Le comportement de déposition est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les trois principales conditions de la surface du substrat. Ces dernières sont l'état de surface "Rugosité, niveau de contamination, potentiel chimique avec le matériau qui arrive ",la réactivité du matériau arrivant sur cette surface " Coefficient de collage" et l'énergie déposée sur la surface " Température de substrat, Photons, Ions positifs" [10].

I.4.4. L'analyse :

La dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de l'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes [12]. Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné [11,12].

- On peut donc résumer l'étape de fabrication d'une couche mince, comme suite:

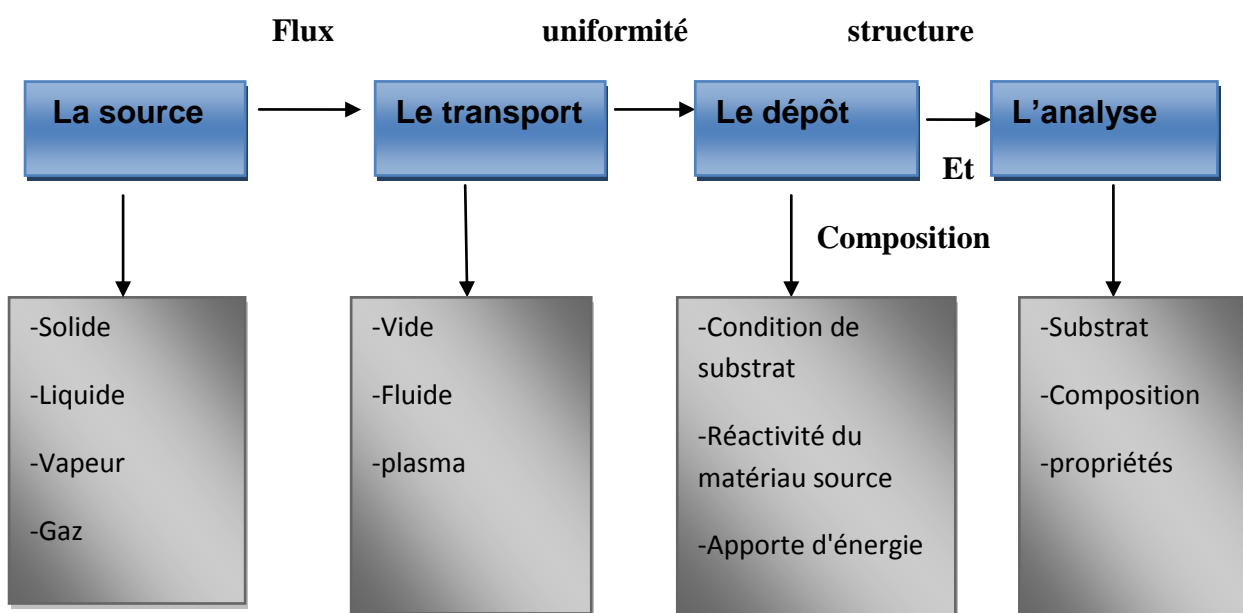


Figure I.3: Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces.

I.5. Les techniques de fabrication de films minces:

On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces : les méthodes physiques, telles que la pulvérisation ou l'évaporation, et les méthodes chimiques, comme la CVD (chemical vapor deposition). Les méthodes physiques sont en général utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement (vitesse de dépôt plus grande). Dans le domaine des films minces magnétiques, il nous faut maîtriser des dépôts ayant des épaisseurs de quelques angströms, et ceci est beaucoup plus facile à réaliser avec les méthodes physiques [13].

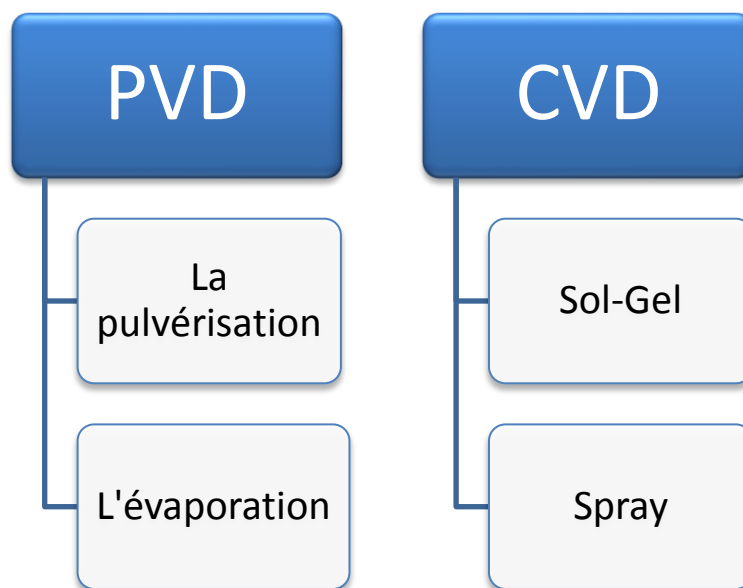


Figure .I.4: Les deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces.

I.5.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD):

I.5.1.1. La pulvérisation cathodique:

Le principe de base de la pulvérisation cathodique est de bombarder une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) afin de pulvériser les atomes constituant la cible. Ces atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode. Une tension de quelques (kV) appliquée entre l'anode et la cathode entraîne une décharge auto-entretenu si la pression de gaz est suffisante (10 à 500 mTorr). Autour de ce dispositif de base peuvent se greffer d'autres fonctions qui permettent d'augmenter l'efficacité de la méthode de dépôt [14].

On distingue en particulier le procédé triode, qui inclue une source auxiliaire d'électrons et permet de travailler avec des pressions de gaz plus faibles (0,1 mTorr), le procédé magnétron, pour lequel des aimants permanents distribués autour de la chambre permettent de créer un confinement magnétique du plasma et par là même d'augmenter le rendement d'ionisation des électrons qui effectuent alors des trajectoires hélicoïdales, et le procédé radiofréquence, pour lequel on applique une tension radiofréquence, qui permet de pulvériser des isolants contrairement aux procédés précédents [13]. Le grand intérêt de la pulvérisation cathodique est sa capacité à synthétiser rapidement un grand nombre d'échantillons de caractéristiques variables. Pour l'étude de la magnétorésistance géante où il est nécessaire de

synthétiser un grand nombre de multicouches à épaisseur de l'espaceur variable, la pulvérisation cathodique a été la technique la plus souvent utilisée pour cette raison [14].

Notons qu'il est maintenant possible, en diminuant la pression dans les enceintes, et en diminuant la vitesse de croissance, d'obtenir dans certains cas des dépôts épitaxiés [13].

I.5.1.2. pulvérisation radio fréquence RF:

Le dépôt de matériau conducteur ne pose aucun problème, les électrons accumulés à la surface du porte substrat sont évacués par l'anode. Pour un dépôt de diélectrique, il faut tenir compte de l'accumulation des électrons à la surface du porte échantillon. La charge négative générée par les électrons, repousse les ions chargés négativement empêchant le dépôt. Pour remédier à ce problème notre bâti de pulvérisation est équipé d'une alimentation (RF) [15]. La polarisation appliquée est alternative à une fréquence très élevée, afin que les électrons soient les seuls à percevoir ces variations de polarisation entre la cible et le porte substrat. En résumé, le nuage d'électrons se déplace en oscillant entre la cathode et l'anode sous l'effet de la radio fréquence. Une auto polarisation négative se développe à la surface de la cible en contact avec le plasma, grâce à la différence de mobilité entre les ions et les électrons [16].

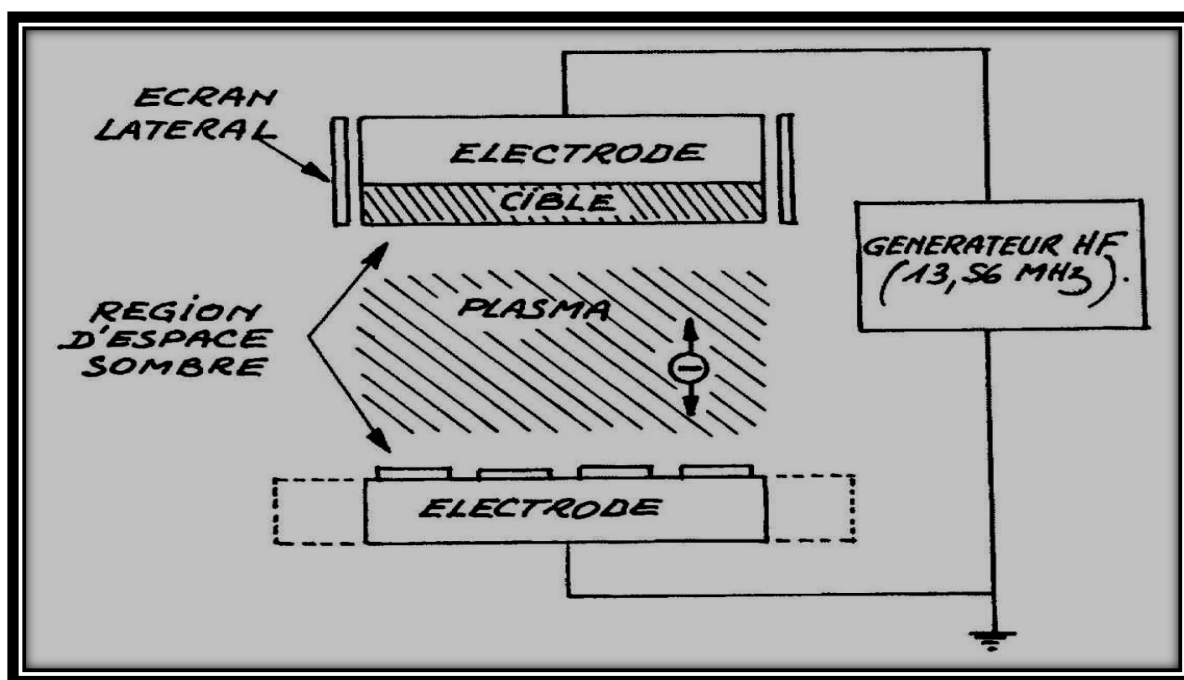


Figure .I.5: Principe de la pulvérisation radiofréquence [17].

- Avantages et inconvénients de Cette technique:

Cette technique de dépôt très énergétique, présente plusieurs avantages, comme celui de pouvoir s'affranchir de l'accord de maille entre le matériau déposé et le substrat choisi. Elle présente également l'avantage d'un dépôt homogène en densité et en épaisseur, avec un assez bon rendement en comparaison avec l'épitaxie à jets moléculaires. Néanmoins, une vitesse de dépôt trop élevée nuit à l'arrangement atomique des couches, et à une composition stœchiométrique du dépôt correcte. Le réajustement de paramètre de dépôt tels que la puissance, la distance, le pourcentage gazeux permet d'améliorer la qualité des couches [18].

I.5.1.3. magnétron DC:

La décharge électrique continue (DC) est obtenue par application d'une tension continue (V) sur l'électrode qui, crée un champ électrique. L'addition d'un aimant sur cette électrode crée un champ magnétique et la combinaison des deux oblige les électrons à suivre un trajet non linéaire, généralement spiroïdal ou cycloïdal, ce qui provoque beaucoup plus de collision avec l'argon et augmente son taux d'ionisation [16].

I.5.1.4.Pulvérisation réactive :

La pulvérisation réactive est une technique dans laquelle une des espèces destinées à composer la couche entre dans la chambre de dépôt en phase gazeuse. Pour pulvériser l'ITO, il est nécessaire d'introduire un flux d'oxygène qui contrôlera la stœchiométrie de la couche [17].

Les avantages de la pulvérisation réactive sont :

- La possibilité de déposer des couches et de nombreux composés complexes à partir de cibles métalliques.
- Le dépôt des couches de composition variable en faisant varier le pourcentage de gaz réactif [19].

Le principal inconvénient de la pulvérisation réactive est sa complexité. En effet des réactions peuvent se produire sur la surface de la cible, à la suite de quoi le matériau réagi est pulvérisé [20]. Elles peuvent également se produire en phase gazeuse pendant le transport des atomes éjectés et sur la surface du substrat. Lorsqu'on pulvérise avec un

mélange argon gaz réactif, les caractéristiques de la couche et le pourcentage de gaz réactif injecté sont, en général, largement non linéaires. La couche en cours de déformation peut être considérée comme une pompe supplémentaire. Donc la non linéarité va dépendre d'un ensemble complexe de facteurs lié à la vitesse de pompage de la couche : vitesse de croissance, composition, structure et température [19].

Par exemple, pour l'ITO, lorsqu'on pulvérise dans un mélange argon oxygène, avec un faible pourcentage d'oxygène, pratiquement tout l'oxygène réagit avec la couche. Donc cet oxygène disparaît du gaz de pulvérisation et le processus redevient un processus mécanique de pulvérisation de la cible par les ions d'argons. Les couches déposées ont alors la composition de la cible. Il faut augmenter la quantité de gaz réactif injectée, ce qui va augmenter sa pression partielle, diminuer l'effet de pompage de la couche et modifier considérablement le processus de pulvérisation à la surface de la cible. Les réactions superficielles de cette surface vont produire un flux considérable de particules énergétiques. Toutes ces particules vont arriver sur le substrat et se déposer pour former une couche proche de la stœchiométrie. Le rendement de pulvérisation est ralenti principalement par la formation de composé à la surface de la cible [21].

Cette contamination de la cathode a deux conséquences :

- diminution de la vitesse de dépôt
- transition abrupte pour laquelle la couche déposée passe de la composition de la cible à un composé presque totalement stœchiométrique. Ce phénomène rend difficile l'obtention de matériaux intermédiaires (sous oxydes). Nous montrerons que l'ITO présente typiquement ce genre de comportement. En effet nous souhaitons déposer une couche mince de résistivité la plus faible possible. Or la conductivité de l'ITO est liée à la proportion de lacunes d'oxygène et donc à la non stœchiométrie de l'ITO [20]. Plus simplement sans (avec) O_2 les couches auront une meilleure (mauvaise) conductivité mais les vitesses de dépôts seront plus (moins) grandes. Cette variation importante du rendement nous permettra de déterminer rapidement la gamme de pression partielle d'oxygène nécessaire au dépôt d'oxyde non stœchiométrique [21].

I.5.1.5. Evaporation réactive:

Le chauffage de l'évaporation formé du matériau composé à haute température provoque souvent une décomposition partielle ou totale de la molécule. On observe généralement dans la couche déposée une perte de l'élément le plus volatil surtout si celui-ci est un gaz à l'état pur (O_2, N_2, \dots) [17]. Pour conserver la stœchiométrie, on doit composer cette perte par l'évaporation réactive; on introduisant l'élément déficitaire sous forme de gaz réactif dans l'enceinte d'évaporation. C'est le cas de nombreux Oxydes pour les quels on peut introduire un flux d'Oxygène dont le débit et la pression doivent être ajustés en réaction d'oxydation qui se produit en général au niveau du substrat. Notons que la température du substrat joue un rôle très important dans le mécanisme de dépôt [21].

I.5.1.6. Evaporation thermique :

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur les substrats. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset (en tungstène). Cette technique est applicable notamment pour le dépôt d'aluminium, la température d'évaporation de ce métal étant inférieure à la température de fusion du creuset (en tungstène) [19]. Le principe de cette technique ; le bâti est similaire à celui de la technique de dépôt par canon à électrons. Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faible variations d'épaisseur), on déplace en permanence les substrats. Dans le cas du bâti ci-dessous, le porte substrat est tournant [22]. Afin de contrôler l'épaisseur des couches déposées, on utilise une balance à quartz. Le principe de celle-ci consiste à détecter la dérive de la fréquence d'oscillation du quartz par la modification de sa masse lors de la croissance de la couche déposée (le dépôt s'effectue aussi sur le quartz) [23]. C'est donc une mesure électrique qu'il faut bien évidemment étalonner. À chaque début d'expérience, la fréquence de référence est redéfinie. En mesurant le décalage de fréquence en fonction du temps, on peut aussi déterminer la vitesse de croissance des couches déposées [23].

I.5.1.7. L'Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM) :

L'EJM est une technique qui permet de réaliser des dépôts monocristallins. Cette technique a été développée pour la croissance des Semi-conducteurs (Si, GaAs, CdTe, ZnSe,...) car elle permet de réaliser des homo-épitaxies (matériau A sur support A) à basse

température (400-600°C pour Si) contrairement à la CVD (1000°C) [24]. On élimine ainsi les problèmes de diffusion des dopants par exemple. En outre, les basses températures d'épithaxie impliquent de travailler avec des vitesses lentes (qq. Å/s) afin de laisser le temps aux atomes arrivant à la surface de migrer par diffusion de surface vers des sites cristallographiques. Pour obtenir des films purs, compte tenu de ces vitesses lentes, il est donc nécessaire de travailler avec des vides très poussés, appelé UHV pour Ultra-High-Vacuum à savoir (10^{-10} torr) classiquement [23].

Le principe des dépôts est très simple : il suffit d'évaporer le matériau que l'on veut déposer en le chauffant par effet joule (fil résistif), par rayonnement (cellule de Knudsen) ou par bombardement électronique (canon à électrons). En outre, sous UHV, le libre parcours moyen parcouru par un atome est très grand (de l'ordre 10^6 à 10^{10} mtorr), ce qui implique que les flux d'atomes évaporés sont directionnels, les atomes se déplaçant en ligne droite sans aucun choc avant de se déposer sur le substrat. C'est pour cette raison qu'on parle de jets moléculaires ou atomiques [24].

On ne peut donc pas parler de pression d'un gaz dans une chambre sous UHV. En outre, étant donné les faibles pressions (on devrait alors plutôt dire flux converti en pression), la théorie cinétique des gaz est tout à fait appropriée pour calculer les flux. Un tel vide impose de grosses contraintes (problème des frottements mécaniques sous UHV, dégazage, transfert des échantillons) qui rend cette technique lourde et demandant un savoir faire important [25].

Néanmoins, cette technique permet de réaliser couramment des hétéro-épithaxies (dépôt de B sur un support A différent), compte tenu des faibles températures d'épithaxie qui éliminent le mécanisme d'inter diffusion de A et B (contrairement à la CVD) [23].

De plus, on dispose d'un grand nombre de moyens de caractérisation in situ qui permettent de contrôler avec une grande précision la qualité chimique

(Auger, XPS), et structurale (LEED, RHEED) des dépôts. Cette technique, comme la pulvérisation cathodique, est couramment utilisée pour la synthèse de couches minces magnétiques [25].

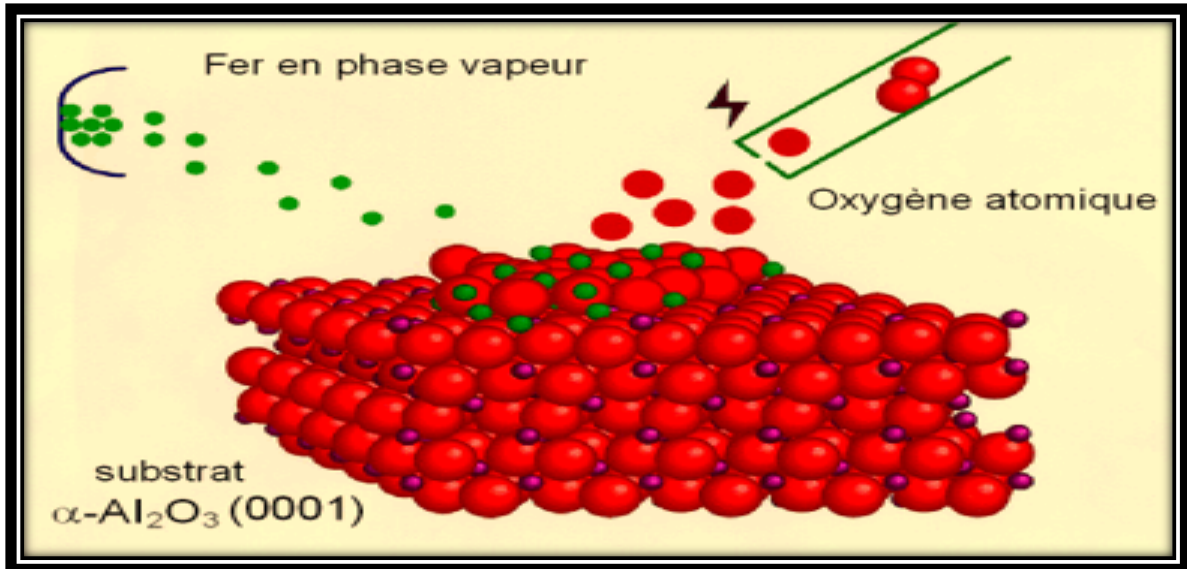


Figure .I.6: Principe de L'Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM) [26].

I.5.1.8. Ablation laser:

Le dépôt de couche mince par ablation laser est une technique relativement Récente par rapport à la plupart des autres techniques. Le principe de ce dépôt, Il consiste à focaliser un faisceau laser impuissance sur une cible massive, placée dans une enceinte sous vide. Les impulsions laser permettent la vaporisation de matériaux sous forme de panache plasma. Le panache de matière ainsi éjecté perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis-à-vis pour former un revêtement [27].

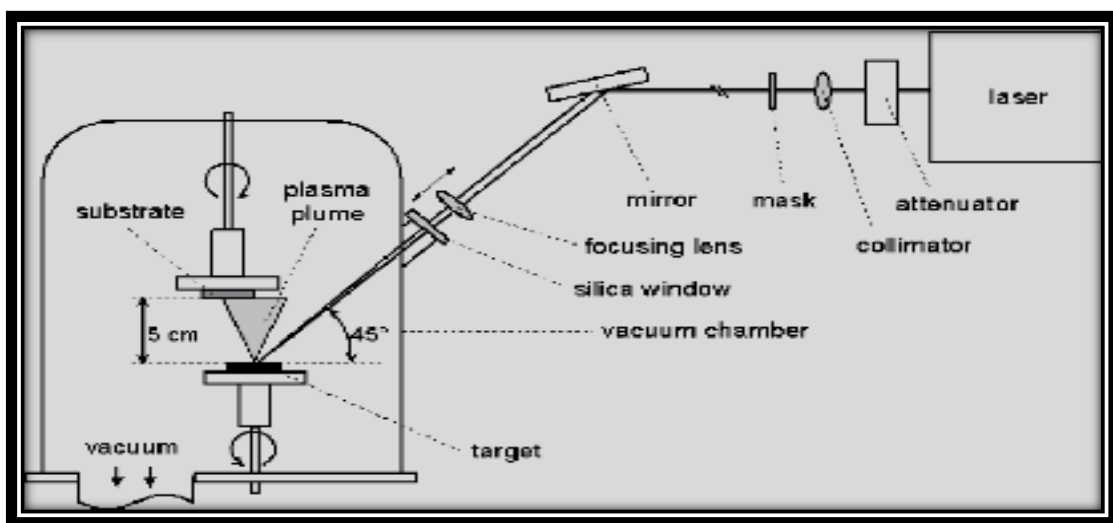


Figure .I.6: Dispositif d'ablation laser [28].

I.5.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD):

I.5.2.1. Sol-Gel:

Le procédé sol-gel est une technique assez récente de synthèse de matériaux céramiques à l'état solide sous forme de couches minces par exemple. Il consiste en l'hydrolyse et la condensation de Précurseurs chimiques. L'idée de base du procédé sol-gel est simple : un mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide par une réaction chimique de type polymérisation à basse température [29].

Deux familles de précurseurs sont fréquemment utilisées: les sels métalliques en solution aqueuse (nitrates, chlorures,...) et les métal-organiques (alcoxydes, acétates,...). Le procédé sol-gel est lorsqu'un substrat est recouvert par une solution, l'évaporation du solvant provoque le rapprochement des espèces chimiques qui, ensuite, peuvent réagir entre elles pour former un film (xérogel). Les techniques les plus utilisées pour le sol-gel sont Le "spin-coating" et le "dip-coating" [30,31].

Pour le dip-coating, le revêtement de la couche sur le substrat s'effectue par tirage lent (quelques cm/min) et vertical d'un substrat immergé préalablement dans le sol de façon à y déposer une couche mince liquide qui conduira, après évaporation du solvant, drainage du liquide en excès et polymérisation du dépôt, à un film xérogel (gel contenant encore du solvant) [32].

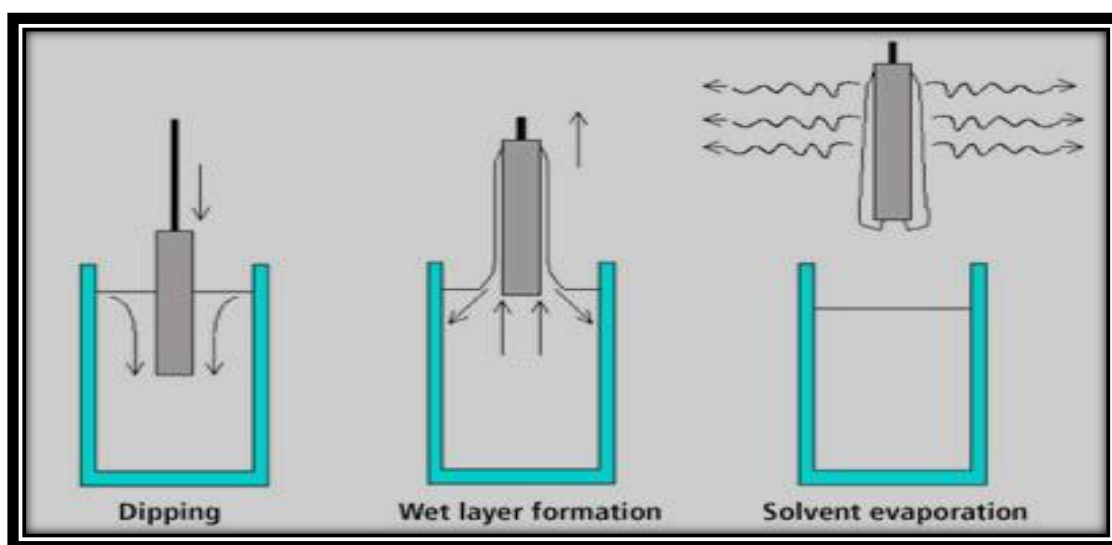


Figure .I.7: Principe de (dip-coating) [33].

Le spin-coating consiste à étaler le sol par centrifugation sur un substrat tournant à une vitesse élevée (plusieurs milliers de tours par minute). Ce procédé commence tout d'abord par dépôt d'un excès de sol sur le substrat immobile, puis ce dernier est mis en rotation, de cet effet le liquide est étalé et l'excédai de liquide déposé est évacué. L'évaporation continue du solvant et la polymérisation du dépôt conduit à une couche xérogel tout comme pour le dip-coating [30].

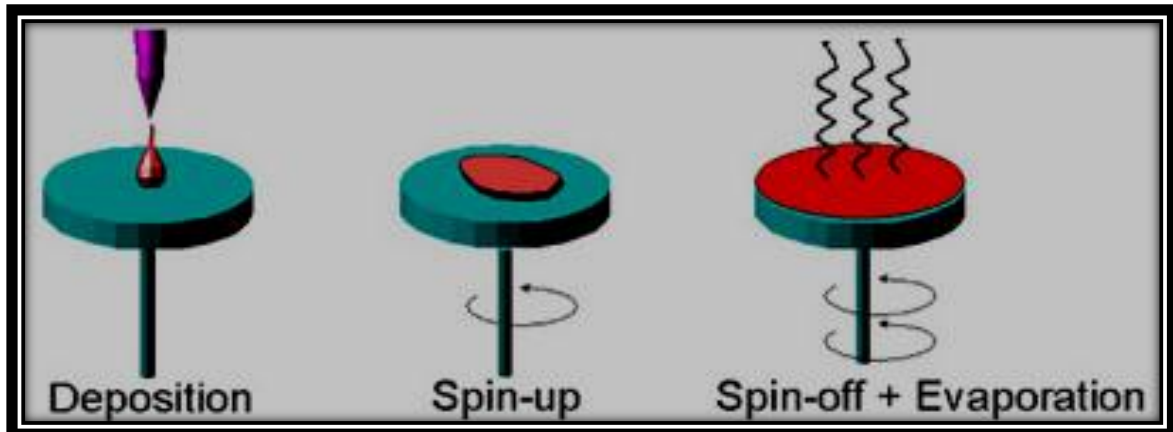


Figure .I.8: Principe de (spin-coating) [34].

Cette technique présente l'avantage d'être assez simple à mettre en œuvre car elle ne nécessite pas d'équipement lourd comme il est facile d'ajuster les quantités des différents constituants du film (Zn, O, Al,...) par le biais du dosage des précurseurs. En contrepartie la stœchiométrie finale de la couche est assez délicate à obtenir [31].

Le principal inconvénient de cette technique est l'épaisseur faible de dépôt qui est de l'ordre (50 nm) après une passe du procédé. Ainsi, une itération des étapes d'étalement et d'évaporation du solvant doit être effectuée afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelure car les premiers couches déposées subissent tout les recuits successif d'évaporation contrôler l'orientation cristallographique [32].

I.5.2.2.Procédé par voie chimique assistée par plasma PECVD:

Le procédé par voie chimique assistée par plasma PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) ou PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition), est une technique qui permet de réaliser des dépôts solides à partir de précurseurs gazeux et de réactions chimiques assistées par une décharge électrique [31]. Ces décharges électriques peuvent être de différents types : Soit des plasmas thermiques, tels que des arcs électriques à la pression atmosphérique, soit des plasmas froids, tels que les décharges entretenues

(alternatives) à basses pressions : décharges basse fréquence, radiofréquence ou micro-onde [35].

Le principal avantage du procédé PECVD par rapport au procédé non assisté est la possibilité de déposer des couches sur des substrats qui sont maintenus à des températures relativement basses (inférieures à 300°C). En effet, l'énergie thermique nécessaire aux réactions dans le cas du dépôt CVD non assisté est remplacée par l'action des électrons et des ions énergétiques du plasma qui permettent d'activer les réactions sur le dépôt en croissance [36]. On peut donc déposer des matériaux sur des substrats qui ne supporteraient pas les températures imposées par le dépôt non assisté. La limitation principale du procédé PECVD est :

- la difficulté de déposer des matériaux purs ;
- la température des substrats étant relativement basse ;
- les gaz produits par la réaction ne sont pas désorbés et se trouvent donc incorporés dans la couche. Par ailleurs, l'interaction du plasma avec les substrats peut éventuellement conduire à des inhomogénéités sur des pièces de géométrie complexe ou à des phénomènes de décharges électriques sur des pointes [31].

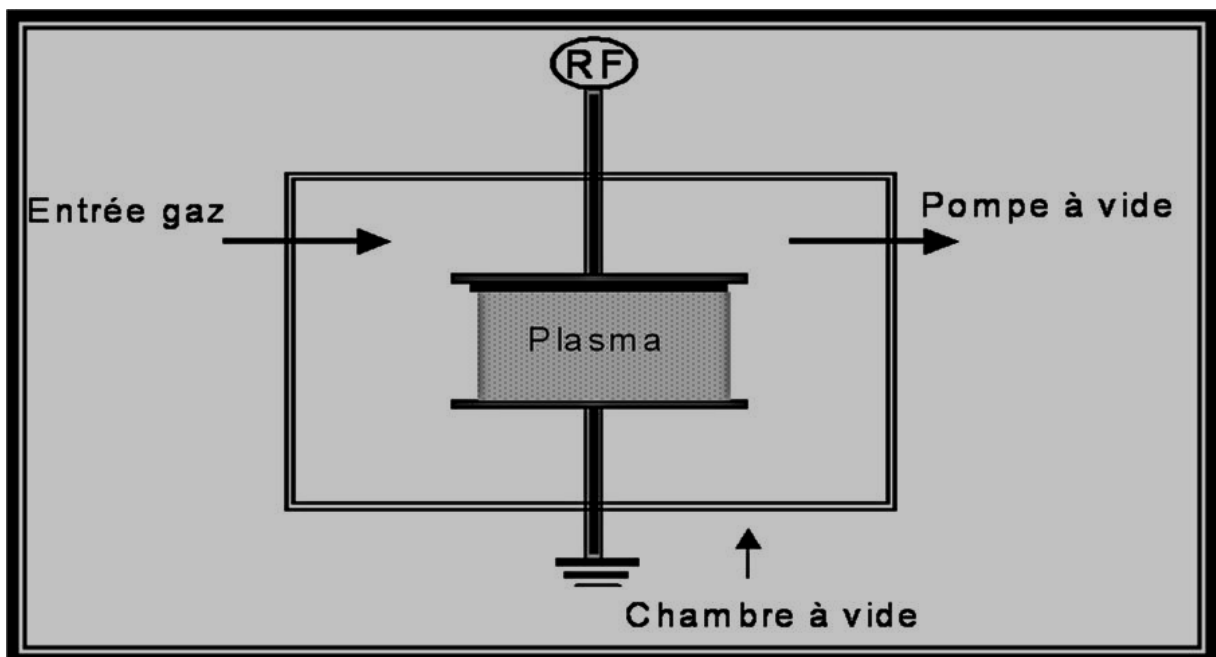


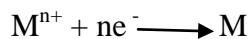
Figure I.9: Principe de (PECVD) [37].

I.5.2.3.L'électrodéposition:

L'électrodéposition est une méthode électrochimique, ces nano agrégats sont obtenus à la suite de l'électrodéposition de métaux suivant des modèles et techniques bien adaptés [38].

Le montage est constitué d'une cellule d'électrolyse alimentée par une Source de courant. Dans la cellule, l'électrolyte est constitué d'un sel métallique en solution. Impose un courant aux bornes de cette cellule d'électrolyse, pour un sel métallique M donné, une formation de cations (M^{n+}) est obtenue avec un schéma général réactionnel et migratoire donné par :

A la cathode :



A l'anode :



Le moteur principal de cette migration est le champ électrique. La source de courant a été réalisée au laboratoire. Il s'agit d'une alimentation régulée en courant, associée à une interface PC, pouvant fournir des courants compris entre 0 et 200 μ A pour une tension variant de -10 V à +10 V [39].

Pour permettre la réalisation de nanostructures métalliques, un régime particulier de densité de courant a été mis en évidence. Il nécessite une cellule d'électrolyse particulière et de plus une préparation bien précise des substrats isolants permettant d'effectuer et de récupérer le dépôt électrolytique [40].

Avant chaque expérience d'électrodéposition, un électrolyte est introduit par capillarité. Les électrolytes utilisés dans les manipulations sont des solutions aqueuses des sels (chlorures) avec des faibles concentrations. La cellule est placée sous un microscope optique (NIKON-OPTIPHOT-2, agrandissements de 5 à 1000x). Cet ensemble est connecté à un système d'acquisition permettant de recueillir les données du courant (ou de la tension) en fonction du temps. Le microscope optique est lui-même connecté à une caméra (Hitachi KP-111) permettant l'acquisition in situ images lors des croissances

électrolytiques. Un programme d'acquisition en langage C -développé au laboratoire sous le logiciel CVI IDE -afin de contrôler les paramètres de manipulation. Les dépôts ont été réalisés à la température ambiante et à la pression atmosphérique [39].

I.5.2.4 Le spray pyrolyse:

Le procédé " spray pyrolyse "est une méthode bien adaptée à la préparation des couches minces.

"**Spray**" est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide (parfum, déodorant, Insecticide , etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation.

"**Pyrolyse**" vient de pyrolytique est indique le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés [38].

Cette méthode présente de nombreux avantages:

- La rapidité et la simplicité de mise en œuvre.
- Elle permet de bien contrôler la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.
- On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage.
- Les couches minces préparées par cette technique sont de bonne qualité.
- C'est une technique très peu coûteuse et économique. Elle est industrialisable.
- On peut effectuer par cette méthode des Dépôts sur des surfaces importantes dans les cas des cellules solaires ou d'écrans plats [41].

Typiquement, l'équipement utilisé dans le spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, précurseur de solution, substrat chauffé et contrôleur de température .en générale, les systèmes utilisés pour produire un jet en spray se classent en deux catégories :

Technique d'un spray pneumatiques: dans ce cas, c'est l'effet de la pression du gaz porteur qui provoque la pulvérisation du liquide en fines gouttelettes [42].

Technique d'un spray ultrasonique : dans ce cas, l'atomisation du liquide est produite par des ondes ultrasoniques. Dans le premier cas, le jet sort du bec avec une vitesse

initiale dépendant des valeurs de la pression et du diamètre du bec, mais l'inconvénient c'est que les tailles des gouttes ne sont pas homogènes. Par contre, dans le deuxième processus la vitesse de sortie du bec est nulle mais la taille des gouttelettes est très fine et homogènes [43].

I.5.2.5. Autre procédé de CVD:

- _ CVD basse pression (LPCVD) —→ dépôts uniformes.
- _ CVD assisté par plasma (PACVD) —→ $T^\circ \downarrow$ de dépôt, rendement et vitesse de dépôt \uparrow
- _ CVD assisté par laser —→ chauffer localement substrat (dépôt localisé = circuit intégré).
- _ OMCVD : $M-R_n \rightarrow M + n R$ (élément métallique) ou $M+R$ (composé de M et R)

Nombreux dépôts possibles mais coût élevé et toxicité [39].

I.6. Avantages et inconvénients des procédés PVD et CVD:

I.6.1. PVD:

procédés	Avantages [42].	Inconvénients [42].
Evaporation sous Vide.	<ul style="list-style-type: none"> -vitesse de dépôt élevée. - matériel simple. - prix de l'équipement faible. - faible température du substrat (dépôt sur matières plastiques). - bien adapté pour applications électriques et optiques. 	<ul style="list-style-type: none"> - mal adapté pour dépôts réfractaires. - difficultés pour déposer alliages. - faible pouvoir de recouvrement aux basses pressions. - adhérence faible des dépôts. - dépôts parfois poreux et non uniformes en épaisseur.

<p>Pulvérisation cathodique: Système diode</p>	<ul style="list-style-type: none"> - possibilité de déposer de nombreux métaux, alliages, composés réfractaires ou non conducteurs ou diélectriques. - maîtrise de la stœchiométrie des composés ou composition des alliages. - bonne adhérence des dépôts. - bon pouvoir de recouvrement. 	<ul style="list-style-type: none"> - faible vitesse de dépôt. - coût matériel élevé. - dépôts non uniformes en épaisseur - empoisonnement cible.
<p>Système magnétron</p>	<ul style="list-style-type: none"> - idem système diode. - vitesse de dépôt élevée. - faible température de dépôt (revêtement sur plastiques). - bien adapté pour applications optiques, mécaniques, électriques et décoration. 	<ul style="list-style-type: none"> - dépôts non uniformes en épaisseur - coût matériel élevé - cible pouvant être sensible à la fissuration - réaction possible de la cible avec l'atmosphère gazeuse -empoisonnement cible

I.6.2. CVD:

procédés	Avantages [42].	Inconvénients [42].
<p style="text-align: center;">CVD (leurs Méthodes)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - très grande pureté des matériaux déposés. - dépôts de matériaux sous forme poly- et monocristalline, production de composés amorphes. - possibilités quasi illimitées dans le choix des matériaux à déposer. - possibilités de contrôler facilement stœchiométrie des dépôts, la composition, et par conséquent, leur propriété. - facilité de dopage du dépôt à l'aide de quantités contrôlées d'impuretés. - possibilités de dépôt de couches épitaxique. - possibilité de dépôt de substances avec modification continue ou discontinue de la composition du revêtement (structure duplex). - possibilités de dépôt de matériaux réfractaires des températures faibles. - possibilité de dépôt sur des pièces de forme complexe (intérieur de cylindre par exemple). - possibilité de préparer chimiquement in situ le substrat avant dépôt. - vitesse de dépôt supérieure à celle des P.V.D - possibilité de travailler à pression atmosphérique 	<ul style="list-style-type: none"> - connaissances thermodynamiques parfois insuffisantes et cinétique des réactions complexes. - température élevée souvent nécessaire d'où: <ul style="list-style-type: none"> • possibilités de modification de la structure du support. • possibilité de déformation des pièces. • nécessité de trempe ultérieure. • élimination de certains substrats. - gaz utilisés en C.V.D. et produits de réaction souvent toxiques, explosifs ou corrosifs. - possibilité d'attaque du substrat ou du revêtement par ces gaz corrosifs. - dans certains cas, temps de réaction long. - l'uniformité des dépôts est parfois difficile à contrôler. - précaution à prendre quand au couple dépôt/substrat ; on ne peut déposer n'importe quel matériau sur n'importe quel substrat.

- Références bibliographiques:

- [1] SAFA BESRA ET SOUMIA AFIF," Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc obtenues par spray pyrolyse", Master Académique, Université Kasdi Merbah - Ouargla,2017 .
- [2] AMMAR DERBALI, “L’effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc (ZnO)”, Mémoire de Magister, Université Mohammed Khider – Biskra ,2011.
- [3] SAID BENRAMACHE, "Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium", Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider - Biskra, 2012.
- [4] AMEL GRINE," Elaboration et caractérisation par (RX) d’oxydes sous forme de couches minces", Mémoire de Magister, Université Des Frères Mentouri - Constantine, 2015.
- [5] <http://en.wikipedia.org/wiki/file:MOCVDprocess.jpg>
- [6] HABIBA BENAMRA, " L’effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique", Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra, 2013.
- [7] <http://www.pinterest.jp>
- [8] MILTON OHRING," Materials Science of Thin Films (Deposition and Structure)", Chapter 01, Academic Press, 2002, (831) Page.
- [9] GILLES HOROWITZ," Méthodes de préparation des couches minces", Chapitre 01, Université Paris Diderot UFR de chimie,2011-2010 , (77) Page.
- [10] SABAH LAMRI," Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de ZnO Dopées par l’Indium", Mémoire de Magister, Université Mohammed Khider – Biskra, 2012.
- [11] HANS JORG MATHIEU, ERICH BERGMANN, RENE GRAS," Analyse et Technologie des Surfaces (Couches minces et tribologie)", Chapitre 01, l’Ecole polytechnique fédérale de Lausanne,2003 , (512) Page.
- [12] DARANFED OUARDA," Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de (Cu₂ZnSnS₄)", Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine 01, 2013 .

- [13] STEPHANE ANDRIEU," Introduction aux couches minces et aux réseaux", Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides - Brasov, Laboratoire de Physique des Matériaux –UMR7556CNRS / Université H. Poincaré, BP23954506 Vandoeuvre France, Ecole Franco- Roumaine, 2003.
- [14] EMMANUEL DEFAÏ," Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de Pb (Zr, Ti) O₃ sur silicium pour applications aux microsystèmes", Thèse de Doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon,1999 .
- [15] NICOLAS VIVET," Elaboration et caractérisation de films minces (Cr²⁺:ZnSe) Nano structures pour la fabrication de micro lasers émettant dans le moyen infrarouge", Thèse de Doctorat, Université de Caen Basse-Normandie,2008 .
- [16] BRUNO MAUVERNAY," Nano composites d'oxydes de fer en couches minces. Études de leur élaboration et de leurs propriétés en vue de leur utilisation comme matériaux sensibles pour la détection thermique", Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III - Paul Sabatier,2007 .
- [17] FREDERIC LEMARQUIS," Couches minces optiques : approche théorique et mise en œuvre", Synthèse d'empilements multicouches interférentiels, Salle Pierre Cotton, 17-18 octobre 2006.
- [18] LAURIANNE NOUGARET," Elaboration et caractérisation de couches minces pyroelectriques de (LiTaO₃) par pulvérisation cathodique (RF) magnétron pour des applications détecteurs (IR)", Thèse de Doctorat, Université Montpellier (II),2007 .
- [19] IMANE BOUHAF KHERKHACHI," Study of Thin layers of Tin Sulfide (SnS) Elaborated by Chemical Means for technological applications", These de Doctorate, Med Khider University of Biskra,2017 .
- [20] BAZINE ABDELMADJID," Elaboration par (SOL-GEL) et caractérisation d'oxyde métallique (TYPE : α -Fe₂O₃) aux propriétés photo catalytiques", Mémoire de Magister, Université des Frères Mentouri – Constantine1,2017 .
- [21] OTHMANE MOHAMED," Dépôt et caractérisation des couches minces d 'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultra sonique", Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra,2010.
- [22] ANASS DAZZAZI," Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'oxydes métalliques par voie organométallique : vers des applications biomédicales", Thèse de Doctorat, Université de Paul Sabatier Toulouse – France,2013.

- [23] SOUHIR SEMMARI, "L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches mince d'oxyde d'étain (SnO_2) déposées par spray ultrasonique", Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra, 2012.
- [25] SUSANA GOTA-GOLDMANN," Croissance et propriétés physiques des couches Nano métriques d'oxydes de fer et d'alumine", Habilitation a dirigé les recherches, Université Pierre et Marie curie, 5 février 2008.
- [26] http://iramis.cea.fr/ComScience/Phases/phases_24/p24ar2fig1.gif
- [27] AMEL DJADAI," L'effet de l'amplitude d'onde ultrasonique sur les propriétés Optiques et électriques des couches minces de ZnO déposées par spray ultrasonique", Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider –Biskra, 2012.
- [28] <https://www.memoireonline.com/04/15/9122/Elaboration-et-caracterisation-physique-des-couches-minces-de-TiO2-deposees-par-pulverisation-ca15.png>
- [29] FAIZA MERICHE," Structuration (1D) et (2D) de matériaux diélectriques par ablation laser nanoseconde : Applications aux couches minces et monocristaux de (LiNbO_3) et couches minces de (TiO_2)", Thèse de Doctorat, une cotutelle entre l'Université Paul Verlaine de Metz et l'Université Mentouri de Constantine,2008 .
- [31] SALAH YAHIAOUI, "L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain (SnO_2) élaborées par Spray Ultrasonique", Mémoire de Magister, université Mohammed Khider – Biskra, 2014.
- [32] SAAD RAHMANE, "Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron", Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider –Biskra, 2008.
- [33] <http://www.uk-finishing.org.uk/N-COAT70/images/sol-gel/image005.jpg>
- [34] <http://www.uk-finishing.org.uk/N-COAT70/images/sol-gel/image003.jpg>
- [35] VIRGINIE SANTUCCI," Elaboration et caractérisation de couches minces polymères par CVD et photo-CVD pour des applications optiques originales", Thèse de Doctorat, Université de Toulouse,2009 .
- [36] AICHA CHENNOUFI," L'effet de la molarité et de la température sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'Indium déposées par spray ultrasonique", Mémoire de Magister, Université Mohammed Khider – Biskra, 2012.
- [37] <http://www.crystec.com>
- [38] ASSIA BOURAOUI," Elaboration et caractérisation des couches minces (CuInSe_2) par électrodéposition", Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine,2009 .

- [39] MOSTEFA MAACHE, " Elaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par voie sol gel ", Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2014.
- [40] BENKARA SALIMA, " Etude des propriétés électroniques et photoniques des couches minces à base d'oxydes nano structurés", Thèse de Doctorat, Université du 20 Août 1955 Skikda, 2014.
- [42] ABDELAZIZ TABET, "Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray", Thèse de Magistère, Université Mohamed Khider -Biskra, 2013.

- [24] الأستاذ المساعد احمد كاظم ألسناوي, "الأغشية الرقيقة", مذكرة بكالوريوس, جامعة القادسية, 2017.
- [30] سماحي إيمان, " تأثير المعالجة الحرارية على طبقات رقيقة من (TiO₂) مرسبة على مساند من الزجاج", مذكرة ماجستير أكاديمي, جامعة قاصدي مرباح- ورقلة, 2014.
- [41] شدالة خديجة, " دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) مطعمة ب(La) مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري", ماجستير أكاديمي, جامعة قاصدي مرباح- ورقلة, 2016.

Chapitre 02

Elaboration et caractérisation d'oxyde de fer

Dans ce chapitre nous présentons un rappel bibliographique sur l'oxyde de fer, et nous présentons l'élaboration et les techniques de caractérisation d'oxyde de fer.

II.1. Les oxydes transparents conducteurs (TCO):

L'existence des matériaux montrant simultanément une transparence optique et une bonne conductivité électrique exige un gap d'énergie large (≥ 3 eV). Ces matériaux peuvent être dopés (intentionnellement ou involontairement) afin de moduler la position du niveau de Fermi par rapport à la bande de conduction (valence) en introduisant les électrons mobiles (trous) [1]. En raison des mobilités relativement faibles ces matériaux, conducteurs transparent sont été utilisés dans des applications passives tout en les dopant afin de maximiser leur conductivité [2].

Récemment, tous les conducteurs transparents connus étaient de type n. Le premier travail relatif à la conductivité de type p dans un matériau transparent (CuAlO_2) est en (1997). Depuis, un certain nombre de nouveau type p ont été découverts [3]. Il faut noter le rapport des matériaux transparents conducteurs par type de conductivité est tout à fait raisonnable. Dans ces matériaux la conductivité bipolaire est rare. Seulement dans deux semi-conducteurs transparents, en l'occurrence, il a été rapporté (GaN) et (CuInO_2) qu'il montré une conductivité bipolaire [4].

II.1.1. Les propriétés électriques et optiques des (TCO):

Les tableaux (II.1 et II.2) listent des valeurs typiques des propriétés électriques et optiques importantes des couches minces connus des conducteurs de type n et type p (le gap optique, transmittance moyenne dans la région visible, mobilité de hall, conductivité, et concentration des porteurs libres).

Tableau II.1: Les propriétés électriques et optiques de la couche mince des conducteurs transparents de type n. (E_G) Le gap optique ; (T^{typ}): La transmittance optique typique dans le visible ; (μ^{typ}): La mobilité typique de Hall ; (σ^{typ}): La conductivité typique ; (n^{typ}): La concentration typique des porteurs [3].

Matériel	E_G (eV)	T^{typ} (%)	μ^{typ} (cm ² /V.s)	σ^{typ} ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	n^{typ} (cm ⁻³)
AgInO ₂	4.1-4.4	80	1	50	10 ²⁰
CdO	2.2-2.6		1-30	≤20	≤10 ²⁰
Cd ₂ SnO ₄	2.9-3.1	80	30-50	≤10 ⁴	≤10 ²¹
CdSb ₂ O ₆	3.8-4.4	90	2	40	10 ²⁰
CuInO ₂	3.9	50-80		3.8×10 ⁻³	
GaInO ₃	3.3	90	10	3×10 ²	10 ²⁰
(Ga,In) ₂ O ₃				2×10 ³	
GaN	3.4		100	≤10 ⁴	≤10 ²⁰
In ₂ O ₃	3.55-3.75	80-90	10-50	≤10 ⁴	≤10 ²¹
In ₄ Sn ₃ O ₁₂	3.5	80	20	2.5×10 ⁻³	10 ²¹
MgIn ₂ O ₄	3.4	80	5	10 ²	10 ²⁰
SnO ₂	3.9-4.3	80-90	5-30	≤10 ³	≤10 ²⁰
SrTiO ₃	3.2	85-95	6.4	0.6	5.8×10 ¹⁷
ZnO	3.2-3.3	80-90	5-50	≤10 ⁴	≤10 ²¹
Zn ₂ In ₂ O ₅	2.9	80	12	2.5×10 ⁻³	5×10 ²⁰
Zn ₂ SnO ₄				50	
ZnSnO ₃	~3.5	80	10	10 ²	10 ²⁰

Tableau II.2: Les propriétés électriques et optiques de la couche mince des conducteurs transparents de type n. (E_G) Le gap optique ; (T^{typ}): La transmittance optique typique dans le visible ; (μ^{typ}): La mobilité typique de Hall ; (σ^{typ}): La conductivité typique ; (p^{typ}): La concentration typique des porteurs [4].

Matériel	E_G (eV)	T^{typ} (%)	μ^{typ} (cm ² /V.s)	σ^{typ} (Ω^{-1} .cm ⁻¹)	p^{typ} (cm ⁻³)
AgCoO ₂	4.15	40-60		0.2	
BaCu ₂ S ₂	2.3	60-80	3.5	17	10 ¹⁹
CuAlO ₂	3.5	70-80	0.13	0.3	3×10 ¹⁹
CuCrO ₂	3.1	30		220	
CuFeO ₂	3.35				
CuGaO ₂	3.6-4.3	70-85	0.25	6×10 ⁻²	1.7×10 ¹⁸
CuGa _{1-x} Fe _x O ₂	3.4	50-70		1	
CuInO ₂	3.9	50-80		2.8×10 ⁻³	
CuNi _{2/3} Sb _{1/3} O ₂	3.4	60		5×10 ⁻²	
CuScO ₂	3.3	40		30	
CuYO ₂	3.5	40-50		1	
diamond	5.5		10	1-10	10 ¹⁷
GaN	3.4		5	≤10	≤10 ¹⁸
LaCuOS	3.1	70		0.26	
NiO	3.6-4	40-80	1	≤10	≤10 ¹⁹
SrCu ₂ O ₂	3.3	70-80	0.46	4.8×10 ⁻²	6×10 ¹⁷
Sr ₂ Cu ₂ ZnO ₂ S ₂	2.7				

II.1.2. Les applications des (TCO):



Figure II.1: Quelques Applications des (TCO) [5].

II.2. Etude bibliographique sur Les oxyde de fer:

II.2.1. Le Fer et l'oxyde de fer:

II.2.1.1. Le Fer et leurs propriétés physiques:

-Etat Fondamental: $3d^6, 4s^2$ → On attend donc les ions $Fe^{2+} (3d^6)$ et $Fe^{3+} (3d^5)$.

-C'est le 4^{ème} élément en terme d'abondance terrestre (O > Si > Al > Fe), 4.7% en masse.

-Les ions libres sont très paramagnétique-spin élevé (champ faible): $4e^-$ pour Fe^{2+} et

$5e^-$ pour Fe^{3+} .

-Rayons ioniques: $r(Fe^{3+})=0.645\text{Å}$ et $r(Fe^{2+})=0.78\text{Å}$; donc Fe^{3+} est plus polarisant que (Fe^{2+}), les liaisons seront plus covalentes avec (Fe^{3+}) car le rapport (q/r^2) est plus grand [6].

Fer α	← 906 °C →	Fer γ	← 1401 °C →	Fer δ	← 1539 °C →	Fer liquide
	Cubique I	CFC	Cubique I			
a(Å)	2.86	3.65	2.93			
$r_M(\text{Å})$	1.24	1.29	1.27			

- Propriétés magnétiques: a $T > T_C = 768^\circ\text{C}$ le fer est paramagnétique.

a $T < T_C = 768^\circ\text{C}$ le fer est ferromagnétique.

- Masse volumique: $\rho = 7.87\text{g/cm}^3$ (2.7g/cm^3 pour Al).

- Résistivité: $\rho = 9.7\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ($2.63\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour Al et $1.72\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour Cu)

C'est un conducteur électrique moyen [7].

II.2.1.2. L'oxyde de fer:

Le fer est un élément abondant sur terre, son cycle exogène est largement régi par les microorganismes, qui ont un rôle important dans sa régulation. Le fer est présent sous différentes formes qui incorporent le fer sous forme ferreux (FeO) ou sous forme ferrique (Fe_2O_3) [8].

Les oxydes de fer sont très répandus dans la nature. On les trouve dans la croûte terrestre (roche, minéral), dans l'eau (érosion par l'eau, rivières ...) et dans les organismes biologiques (corps humain, animaux, plantes) [9]. Ils ont été utilisés dans l'industrie. Ainsi d'autres applications, non décoratives, telles que la photo électrolyse de l'eau dans le visible ou la réalisation de capteurs thermiques (assombrissement réversible observé à haute température) sont en cours d'investigation [8].

II.2.2. Le choix d'oxyde de fer:

Les oxydes de fer ont été choisis pour la richesse de leurs propriétés électroniques et magnétiques (par exemple; magnétite (Fe_3O_4) demi métallique et ferrimagnétique, hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) isolante et anti ferromagnétique) [10,11]. De plus, grâce à la thèse de Maud Pollak (1991-1994), qui portait sur les modifications induites par bombardement Ionique et traitements thermiques dans les couches superficielles de l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène [12].

Nous savions qu'en surface, la transition entre les divers oxydes de fer était possible grâce à des traitements thermiques Appropriés. Ce résultat nous a fait penser qu'il pourrait être également possible de passer d'un oxyde de fer à un autre en cours de croissance en modifiant les paramètres du dépôt (température du substrat, taux d'oxydation, etc.) [13].

On pouvait ainsi imaginer la croissance de multicouches d'oxydes de fer de composition choisie à volonté.

II.2.3. Propriétés générales d'oxyde de fer [13]:

Nom	Formule chimique	Structure cristallographique	Les propriétés électriques	T (K) Critiques	Les propriétés Magnétiques
Hématite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hexagonal (rhomboédrique) $R\bar{3}c$ (corindon) Fe^{3+} en sites octaédriques	S-C (n) Gap=2.2eV	$T_N=956\text{K}$ Transition De Morin 260K	Canted AF AF
Magnétite	Fe_3O_4	Cubique $Fd\bar{3}m$ (Spinnelle inverse) sites tétraédriques (Fe^{3+}) et octaédriques (Fe^{2+} , Fe^{3+})	S-C (n ou p) Gap=0.1eV Demi-métal	$T_C=850\text{K}$ Transition De Verwey 120K	Ferromagnétique
Maghémite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Cubique ou tétragon $Fd\bar{3}m$ (Fe^{3+}) en sites octaédriques et Tétraédriques	S-C (n) Gap = 2.01 eV	$T_C = [820\text{-}986] \text{K}$	Ferromagnétique
wustite	$\text{Fe}_{1-x}\text{O}_x$	Cubique $Fm\bar{3}m$	S-C (p) Gap = 2.3 eV	$T_N = [203\text{-}211] \text{K}$	AF

II.2.4. La structure et la croissance d'oxyde de fer:

II.2.4.1. La structure d'oxyde de fer:

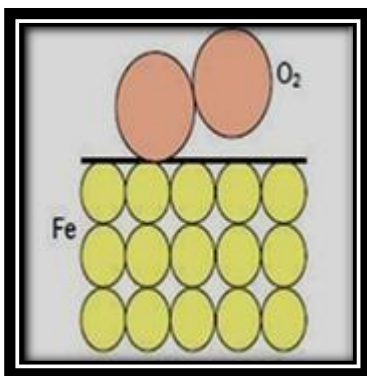
Il existe une grande variété d'oxydes de fer avec des structures atomiques, des configurations électroniques ou des domaines de stabilité thermodynamique différentes.

L'oxyde (α - Fe_2O_3) possède ainsi une structure de type corindon dans laquelle Les atomes de fer sont formellement des ions (Fe^{3+}) alors que (FeO) a une structure de type (NaCl) avec des ions (Fe^{2+}) [14]. Ces deux oxydes sont des isolants anti ferromagnétiques dans lesquels le site de fer est un octaèdre presque parfait. (Fe_3O_4) présente une structure de spinelle inverse et est, quant à lui, un demi-métal ferrimagnétique avec des ions (Fe^{3+}) et (Fe^{2+}) en site octaédrique et tétraédrique déformés [15]. La maghémite (γ - Fe_2O_3) est très proche de la magnétite, mais la différence majeure vient de l'absence de cations (Fe^{2+}) D'ailleurs, elle peut se décrire comme une magnétite non stoechiométrique ($\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$) avec ($\delta=1/3$) et elle est faiblement ferrimagnétique [12].

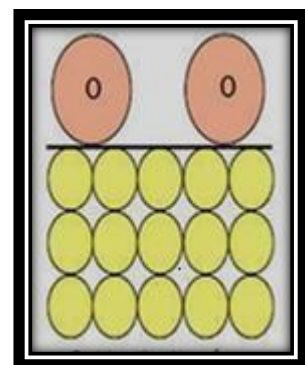
La variété d'environnement local pour les atomes de fer et l'existence des Deux valences (2+) et (3+) dans ces trois oxydes rend séduisante l'idée de discriminer ce qui provient de la structure électronique de ce qui provient de l'arrangement Structural local [12].

L'épitaxie d'un oxyde sur un autre est habituellement guidée par la correspondance entre les sous-réseaux d'oxygène. Les trois structures des oxydes (Corindon, spinelle inverse, et wüstite) peuvent être; représentées comme un empilement de plans d'oxygène (111) (pour les phases cubiques) ou (0001) (pour la phase corindon) [16].

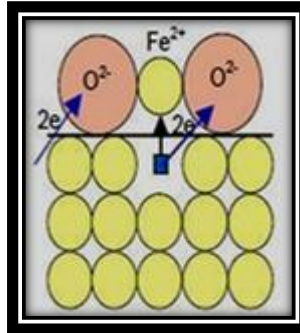
II.2.4.2. la croissance d'oxyde de fer (Dans l'état solide) [7]:



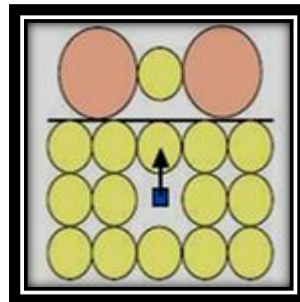
01- Cristal de fer avant oxydation.



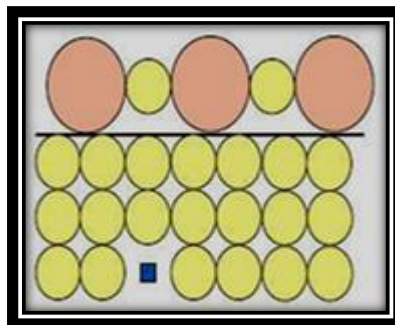
02- Adsorption d'oxygène.



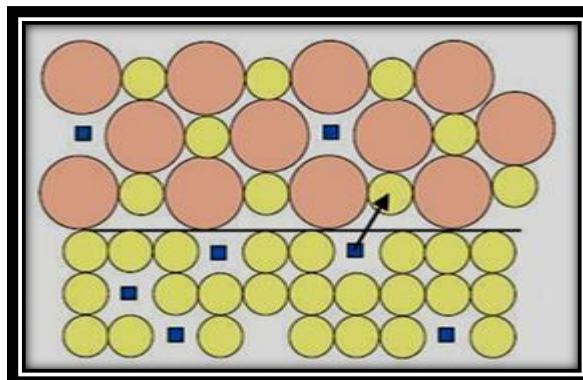
03- Migration de fer et formation d'oxyde en surface (création de lacunes dans Métal)



04- Migration de fer vers la surface (donc de lacunes en sens inverse).



05- L'oxydation du fer est rendue possible par l'existence de lacunes dans l'état solide.



06- La couche d'oxyde s'épaissit des ions (Fe^{2+}) migrent de l'intérieur de la couche vers la surface, les lacunes correspondantes migrent en sens inverse.

II.2.5. Propriétés électriques d'oxyde de fer:

La configuration électronique de l'atome de fer, c'est-à-dire la répartition énergétique de ses électrons sur les différentes orbitales, s'écrit $[\text{Ar}]3d^64s^2$, celles de ses deux états d'oxydation (Fe^{2+} et Fe^{3+}) s'écrivent respectivement $[\text{Ar}] 3d^6$ et $[\text{Ar}] 3d^5$. La structure électronique du ligand (O^{2-}) est $[\text{He}]2s^22p^6$. Les orbitales 2p de l'oxygène sont situées à des niveaux énergétiques inférieurs à ceux des orbitales 3d de (Fe^{3+}) [17].

Au sein des oxydes à bases de fer, les orbitales de plus haute énergie qui sont les (5 orbitales 3d) ont un rôle dans les mécanismes de conduction électronique et dans les propriétés magnétiques. L'introduction d'un porteur de charge (électron ou trou) sur un site (cation ou anion) conduit à des modifications locales des positions d'équilibre des ions [18]. Cette interaction entre le réseau et la charge abaisse l'énergie de la charge qui se trouve dès lors dans un puits de potentiel. Si l'interaction est suffisamment forte, la charge est liée au réseau de sorte que son déplacement nécessite le déplacement des atomes voisins [19]. On parle alors de charge « auto-piégée ». Plus l'interaction entre la charge et le réseau; est forte, plus le polaron est localisé (Figure II.3).

Lorsque le nombre d'électrons du niveau d est grand, l'attraction du noyau sur ces électrons est forte et les orbitales d sont alors contractés. Le degré de chevauchement avec les orbitales métalliques voisines est réduit, le comportement électrique est alors décrit par le modèle des électrons localisés [20]. Au contraire, lorsque le nombre d'électrons présents sur le niveau d'est faible, le degré de chevauchement avec les orbitales métalliques voisines est plus important. Chaque électron se répartit alors identiquement entre tous les noyaux de même nature [21].

Les ferrites de type spinelle possèdent du fer sous deux états de valence, (Fe^{2+} et Fe^{3+}), qui se répartissent sur les sites interstitiels de type octaédrique (Oh), la teneur en (Fe^{2+}) variant entre (1/3) des (Fe) pour (Fe_3O_4) et (0) pour ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [22].

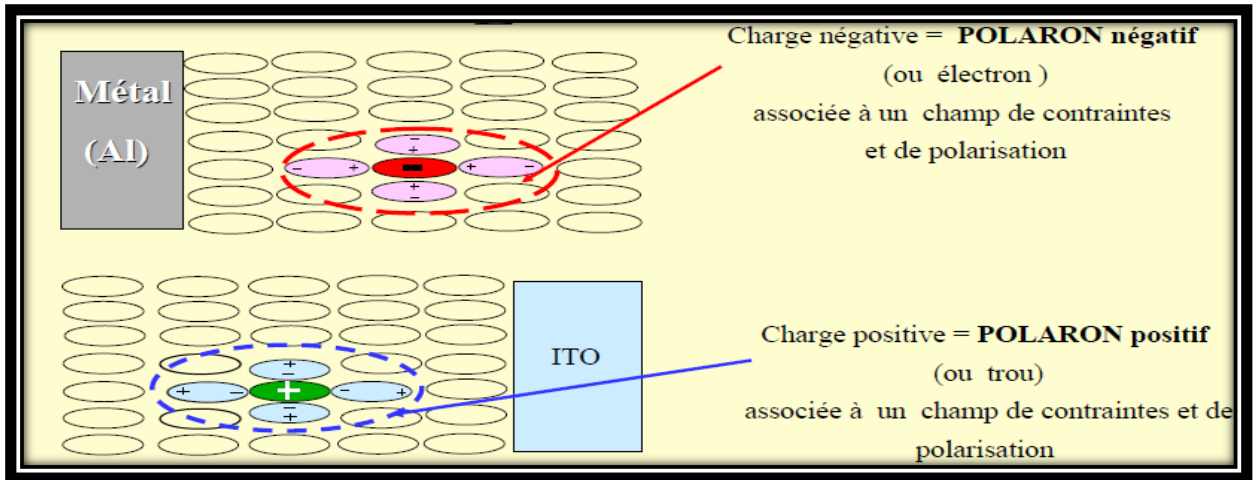


Figure II.3: Polarons (électrons, trous) [23]

Au sein des spinelles, d'après Verwey, la conduction se fait par saut de petits polarons entre sites équivalents et voisins. Comme les distances entre les sites tétraédriques (Td) occupés sont trop grandes, les sauts de charges se font entre les sites (Oh) occupés suffisamment proches. Il apparaît donc que la forme spinelle inverse de la magnétite (Fe_3O_4) maximise la probabilité de saut de charges, le même nombre de (Fe^{2+}) et de (Fe^{3+}) occupant les sites (Oh). La résistivité des ferrites spinelles est comprise entre ($10^{-2} \Omega \text{ cm}$) pour la magnétite semi conductrice et ($10^9 \Omega \cdot \text{Cm}$) pour la maghémite isolante [21].

II.2.6. Propriétés optiques d'absorption de l'hématite dans l'UV et le visible:

La compréhension des propriétés optiques d'absorption de l'hématite passe par celle de sa structure électronique. La connaissance des niveaux d'énergie permet alors de déterminer la valeur de la bande interdite en fonction de la taille des nano cristaux [21;24]. La structure électronique des cations (Fe^{3+}) composant l'hématite est $[\text{Ar}] 3d^5$. Les niveaux d'énergie (t_{2g} et e_g) sont eux-mêmes séparés en sous-niveaux (α et β). La bande de conduction serait composée des orbitales (3d vides) (t_{2g}^β et e_g^β) du fer alors que la bande de valence serait composée des orbitales (3d remplies) du fer ($(t_{2g}^\alpha)^3$ et $(e_g^\alpha)^2$) et des orbitales (2p) non liantes de l'oxygène. Ces dernières étant majoritairement situées à un niveau énergétique inférieur [25].

La différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction serait de (2,2 eV). Et la band d'absorption située à (564 nm), ce qui correspondrait aux valeurs de bande interdite mesurées expérimentalement par photo courant Le spectre d'absorption (UV-

visible) de l'hématite est en fait composé de plusieurs bandes d'absorption dans les domaines de (l'UV et du visible). (Marusak et al). Ont étudié les propriétés d'absorption de couches minces d'hématite orientées selon la direction [110] [22]. Dans l'UV, des bandes d'absorption situées à environ (223, 257, 315 et 375 nm) ont été rapportées. Dans le domaine du visible, des bandes situées à environ (420, 490, 535 et 600 nm) ont été observées. Certains auteurs ont noté un bon accord entre leurs résultats expérimentaux et les transitions électroniques de l'hématite calculées par la méthode « Self-consistent Field X α scattered wave » (SCF-X α), par Tossel et al. en 1973 [21].

D'après Marusak et al. les bandes situées à (223 et 257 nm) seraient dues à un transfert de charge entre les Orbitales non liantes (2p) de l'oxygène et celles du niveau (eg^b) du fer. Les bandes situées (à 315 et 375 nm) seraient quant à elles dues à un transfert de charge entre les orbitales non liantes (2p) de l'oxygène et celles du niveau (t_2g^b) du fer [25]. Dans [l'UV], les transitions électroniques observées sont donc dues à des transferts de charge entre les orbitales (2p) de l'oxygène et les orbitales (3d) du fer. Dans [le visible], les bandes situées (à 420 et 490 nm) seraient dues respectivement à des transitions localisées au sein des niveaux énergétiques (eg et t_2g) [21].

Les oxydes de fer, excepté la magnétite, peuvent être considérés comme des semi-conducteurs (SC) (car les gaps sont inférieurs à 5 eV), ou comme des isolants (car les gaps sont supérieurs à 2 eV). Ils se situent à la frontière entre deux définitions, et dans un souci de rigueur, nous retiendrons que pour ces oxydes de fer, le niveau de Fermi est compris dans le gap, dont la valeur avoisine (2 eV) [26].

II.3. Le dopage:

II.3.1. Définition:

Le dopage d'un semi-conducteur est l'action d'ajouter des atomes impurifiés, en petites quantités, à un semi-conducteur pur afin de modifier ses propriétés Physiques. Les atomes impurifiés vont se substituer à certains atomes du semi-conducteur et ainsi introduire d'avantage d'électrons ou de trous [27].

Les propriétés des semi-conducteurs sont en grande partie affectées par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent, ces porteurs sont les électrons ou les trous [28].

II.3.2.Type de dopage:

- Le dopage de type « n » : qui consiste à produire un excès d'électrons, qui sont négativement chargés .
- Le dopage de type « p » : qui consiste à produire une carence en électrons, donc un excès de trous, considérés comme positivement chargés [27].

II.3.3.Atomes donneurs et accepteurs:

- Si l'atome dopant appartient à la colonne précédente, il manque alors un électron périphérique pour rétablir l'ensemble des liaisons covalentes initiales. Il apparaît alors une carence en électron, autrement dit un trou. L'atome inséré est dit accepteur (d'électron), car il est capable de recevoir un électron supplémentaire, provenant de la bande de valence. C'est un dopage (P) [28].
- Si l'atome dopant appartient à la colonne suivante, il possède un électron supplémentaire par rapport à l'atome initial. Les liaisons covalentes initiales sont restaurées, mais un des électrons n'est pas utilisé dans ces liaisons. Il est donc sur un état libre du système. L'atome inséré est dit donneur (d'électron). C'est un dopage (N) [27].

II.4. Procédé du spray pneumatique :

Le spray pneumatique est une méthode de déposition des couches minces sur des surfaces planes, cette technique est basée sur la vaporisation et la projection d'une solution de différents composés réactifs .La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés, L'expérience peut être réalisée à l'air [22].

II.4.1.Principe général du procédé spray pyrolyse :

Une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer est pulvérisée, en fines gouttes, par un système pneumatique classique. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de micromètres (μm) de diamètre [29]. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le

composé à déposer sur le substrat [30]. La description de la formation des films par la méthode de la pulvérisation pyrolytique « Spray pyrolyse » peut être résumée comme suit:

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse [29].

II.4.2. Mécanisme de déposition :

Les gouttelettes fines pulvérisées sont transportées dans l'aérosol et évaporées. Lors du transport, il est important qu'autant de gouttelettes arrivent à être transportées sur la surface sans former de poudre ou de particules. Viguié et Spitz ont proposé des processus qui permettent de suivre la décomposition des gouttelettes en fonction de la température du substrat [30].

- **Processus A**: les projections des gouttelettes sur le substrat s'évaporent et laissent un précipité sec dans lequel la décomposition se produit.
- **Processus B**: il y a évaporation du solvant avant l'arrivée des gouttelettes sur la surface du substrat et s'en suit une décomposition, les précipités formés arrivent sur le substrat chaud [31].
- **Processus C**: le solvant se vaporise lorsque la gouttelette s'approche du substrat, à ce moment les précipités formés après décomposition se dissipent et se subliment (Passage direct de l'état solide à l'état gazeux), ensuite la vapeur diffuse sur le substrat et conduit à une réaction hétérogène.
- **Processus D**: à haute température, le composé métallique se vaporise avant qu'il arrive sur le substrat et la réaction chimique a lieu dans la phase de vaporisation [29].

La figure II.4. Permet de matérialiser ces quatre processus qui pourraient avoir lieu lors de la décomposition des gouttelettes [31]. La plupart des dépôts spray pyrolyse est de type A ou B, plus particulièrement de type A dans notre cas, où tous nos films minces d'oxyde de fer sont déposés sur des substrats chauffés à la température fixe d'environ 420°C.

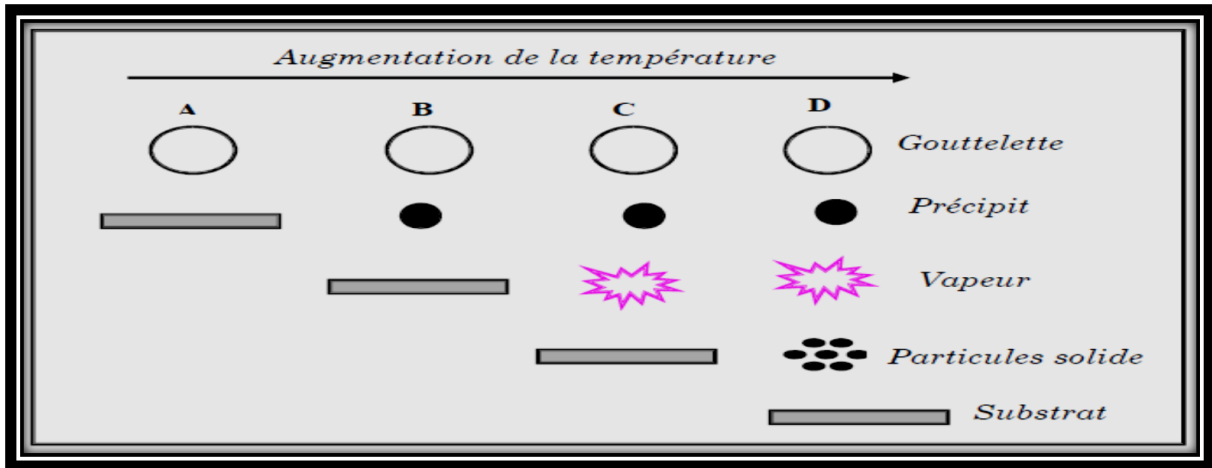


Figure II.4: Processus de décomposition de la solution précurseur avec l'augmentation de la température proposé par (Viguié et Spitz) [30].

II.4.3. Le choix de technique (spray pyrolyse) :

Cette technique présente de nombreux avantages:

- La rapidité et la simplicité de mise en œuvre.
- Elle permet de bien contrôler la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.
- On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage.
- Les couches minces préparées par cette technique sont de bonne qualité.
- C'est une technique très peu coûteuse et économique. Elle est industrialisable.
- On peut effectuer par cette méthode des Dépôts sur des surfaces importantes dans les cas des cellules solaires ou d'écrans plats [31].

Typiquement, l'équipement utilisé dans le spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, précurseur de solution, substrat chauffé et contrôleur de température .en générale.

II.4.4. Montage expérimentale:

Il s'agit d'un système de dépôt réalisé (aux laboratoires de la chimie à l'université Mohamed khider de Biskra) et construit à partir des éléments simples auquel nous avons apportés des modifications de façons à réaliser des films homogènes d'Oxyde de fer.

La Figure (II.5) illustre le dispositif expérimental du système de dépôt que nous avons utilisé dans notre travail.

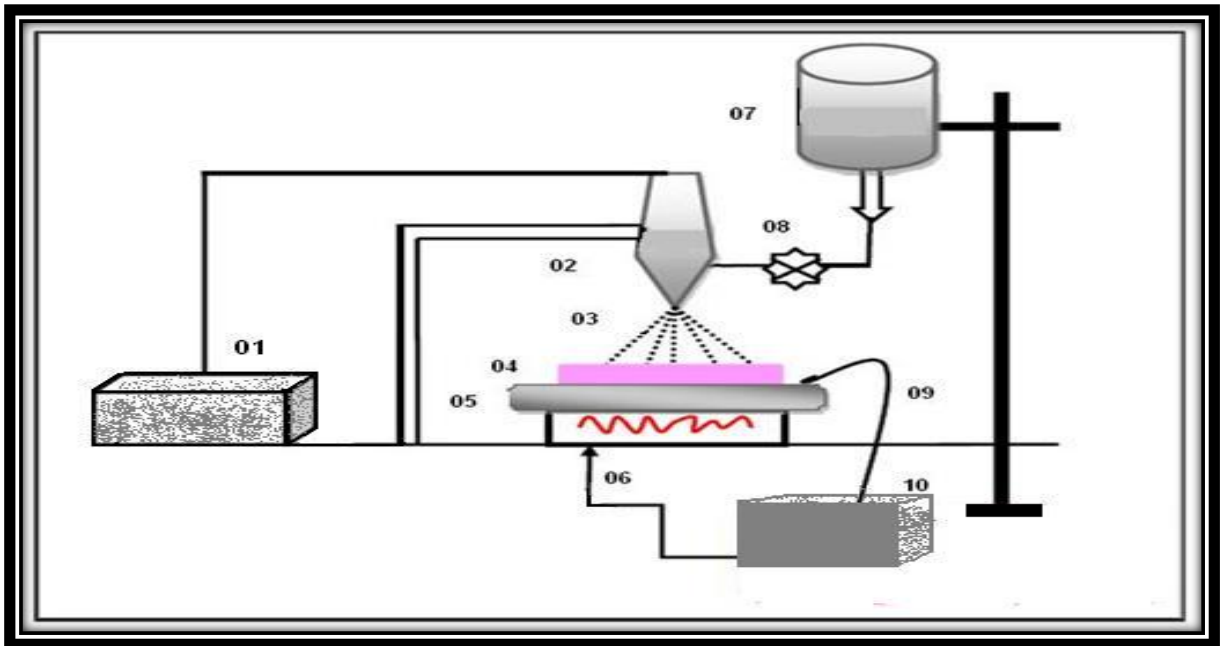


Figure II.5: Dispositif complet de dépôt de couches minces par la méthode spray pneumatique.

- 01- Compresseur ,02- Un atomiseur (nozzle).
03- Le jet ,04- Substrat.
05- Porte substrat ,06- Résistance.
07- Flacon porte solution ,08- Contrôleur de débit.
09- Thermocouple ,10- Voltmètre (régulateur de température).

- Les principaux éléments du montage sont:

Une porte solution : c'est une burette contenant la solution source qui alimente, par gravité, un atomiseur pneumatique avec un faible débit qui peut être contrôlé.

Porte substrat : plateau céramique, chauffé par effet Joule, donc la température est réglée à l'aide d'un régulateur de température relié à un thermocouple.

Résistance : source de chauffage pour le substrat.

Compresseur : qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable. celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.

La solution utilisée Dans notre travail est le chlorure de fer (FeCl_3), Cet solution est généralement utilisée pour le dépôt d'oxyde de fer.

L'objectif de notre travail est tout d'abord la réalisation d'un système de dépôt par la technique de spray pyrolyse d'une part et d'optimiser le système d'autre part en étudiant l'influence des paramètres de dépôt tel que la nature de la solution.

II.5.Expérimentation :

Dans un premier temps, nous nous somme intéressés à l'obtention de couches minces d'oxyde de fer sur un substrat en verre, de bonne qualité par la méthode Spray pyrolyse; en utilisant la technique spray pneumatique.

II.5.1. Choix du substrat de dépôt :

La couche d'oxyde de fer étudiées ; déposées sur des substrats en verre, le choix du verre comme substrat de dépôt à été adopté en raison de la bonne dilatation thermique et de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, et pour des raisons économiques, pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible. Pour effectuer une étude optique des couches minces d'oxyde de fer, nous avons utilisé des substrats en verre dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces d'oxyde de fer propres (les caractéristiques optiques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface) [32].

II.5.2. Nettoyage des substrats :

Le nettoyage de substrat est une étape importante (la qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propriété et de l'état du substrat), donc il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, à l'œil, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constant).

Les substrats sont nettoyés suivant les étapes suivantes:

- Les substrats sont coupés par découpoir de forme stylo (leurs dimensions sont (2.5cm x 2cm) et leurs épaisseurs (0.1cm)).
- Rinçage au méthanol (1 min).

- Rinçage à l'eau distillée (1 min).

II.5.3. Les paramètres modulables :

Il est important de citer les paramètres expérimentaux qui sont modulables et qui peuvent influencer la cinétique de croissance des couches, donc leurs propriétés.

La méthode spray pneumatique est un processus de dépôt qui dépend des divers conditions telles que:

- Les propriétés du précurseur (Source dopage est Nitrate de Magnésium $Mg(NO_3)_2$)
- La concentration de la solution (0.1mol/l)
- La distance entre le bec et le substrat (20cm)
- Le temps de dépôt et la température du substrat (ces derniers restent les principaux paramètres influents sur la qualité de la couche).

Dans cette technique, le changement dans les concentrations de la solution peut être employé pour contrôler facilement la taille moyenne des gouttelettes pulvérisées. Le contrôle du flux de matière, relativement peu précis et difficile à ajuster, permet d'uniformiser le flux de matière qui arrive sur la surface du substrat.

Le paramètre du dopage qui constitue l'objet de notre travail a été exploré selon le type et la source du dopant, sa concentration dans la solution et sur l'origine afin d'obtenir des couches d'oxyde de fer suffisamment transparentes et conductrices.

II.5.4. Préparation des solutions :

Dans ce travail, nous avons utilisé le chlorure de fer dont la formule chimique est ($FeCl_3$), comme matériau source que nous avons dissous dans du éthanol (C_2H_5OH), comme solvant avec une concentration désiré.

On a: La relation ($m=M \times C \times V$)

$$\left. \begin{array}{l} \text{Avec; } M_{(FeCl_3)}=162.2g/mol \\ C_{(FeCl_3)}=0.1mol/l \\ V_{(Ethanol)}=100ml=0.1l \end{array} \right\} m_{(FeCl_3)}=1.622g$$

Chapitre 02: Elaboration et caractérisation d'oxyde de fer.

Nous avons utilisé le nitrate de Magnésium dont la formule chimique ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) comme matériau source pour le dopage (0%, 2.5%, 5%, 7.5%) que nous avons dissous dans du méthanol (CH_3OH), comme solvant avec une concentration désiré.

On a: La relation ($m = M \times C \times V$)

$$\left. \begin{array}{l} \text{Avec; } M_{(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2)} = 254.6 \text{ g/mol} \\ C_{(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2)} = 0.1 \text{ mol/l} \\ V_{(\text{Méthanol})} = 10 \text{ ml} = 0.01 \text{ l} \end{array} \right\} m_{(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2)} = 0.254 \text{ g}$$

Suivi de l'ajoute d'acide chlorhydrique (HCl) comme catalyseur. La solution a été préparée à température ambiante, sous une agitation continue à vitesse modérée. On obtient finalement une solution claire et homogène.

Tableau II.3: Les conditions expérimentales de notre travail.

Echantillon	Dopage par Mg (%)	Molarité (g/mol)	Volume (ml)	T_{Substrat} ($^{\circ}\text{C}$)	Temps (min)
A	0	0.1	20+0	420	4
B	2.5	0.1	20+0.5	420	4
C	5	0.1	20+1	420	4
D	7.5	0.1	20+1.5	420	4

- 1) Pour le dopage de (0% Mg), nous avons utilisé le chlorure de fer (20 ml) et le nitrate de magnésium (0ml).
- 2) Pour le dopage de (2.5% Mg), nous avons utilisé le chlorure de fer (20ml) et le nitrate de magnésium (0.5ml).
- 3) Pour le dopage de (5% Mg), nous avons utilisé le chlorure de fer (20ml) et le nitrate de magnésium (1ml).
- 4) Pour le dopage de (7.5% Mg), nous avons utilisé le chlorure de fer (20ml) et le nitrate de magnésium (1.5ml).

Le diagramme (II.1) ci-dessous résume les différentes étapes de préparation que nous avons suivie pour élaborer les couches minces d'oxyde de fer dopée par le magnésium.

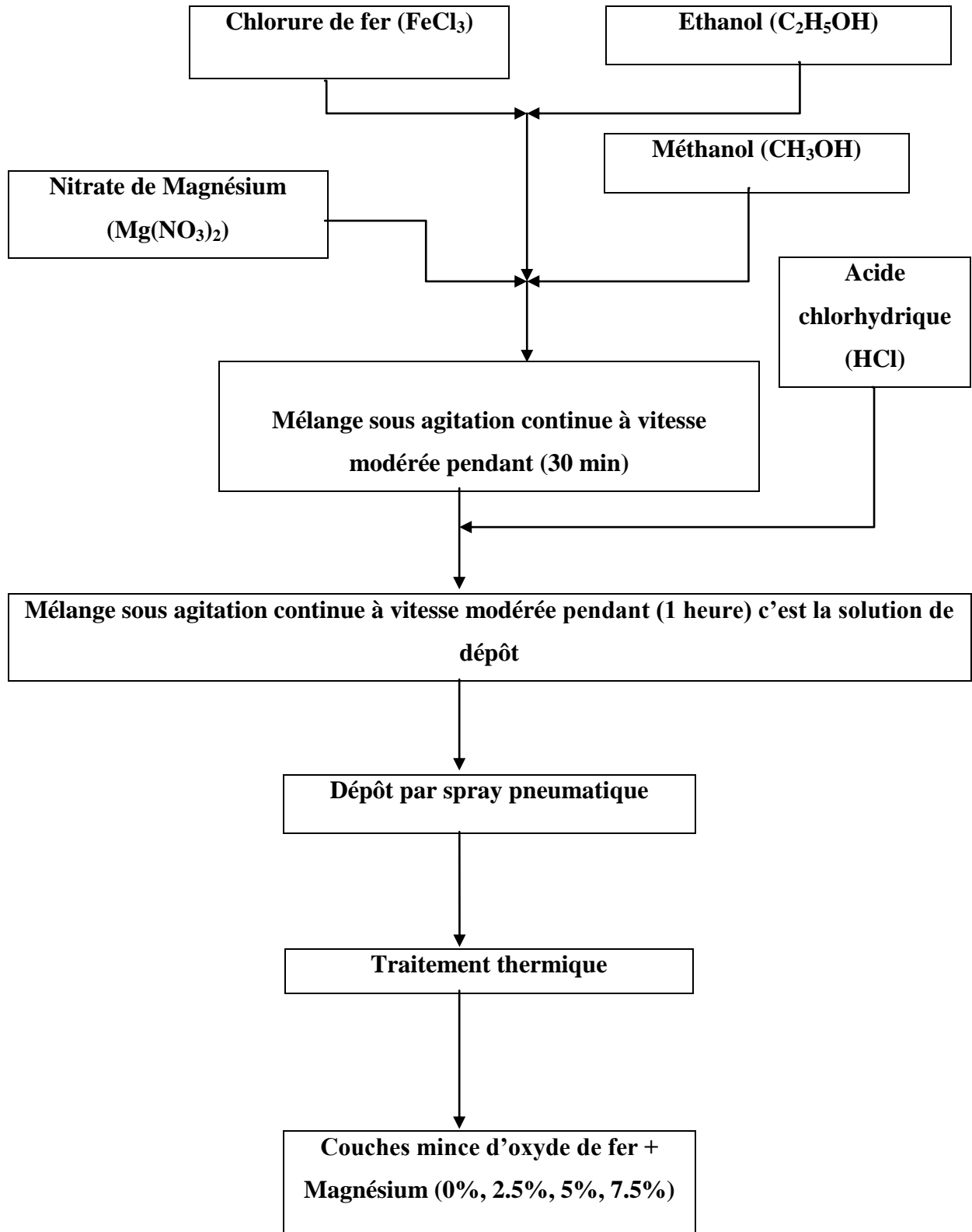


Diagramme (II.1) : Différentes étapes de préparation des couches minces d'oxyde de fer.

II.5.5. Procédure de dépôt :

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et se présente en plusieurs étapes :

On place le porte substrat au dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température, le porte substrat est chauffé à partir de la température ambiante progressivement jusqu'à la température choisie pour le dépôt pour éviter le choc thermique des substrats.

Lorsque le chauffage est réalisée, on ouvre la vanne d'air du compresseur à une pression choisie sur la solution qui subit des agitations et remontée jusqu'au bec, on régule le temps de la minuterie (temps de dépôt), pour commencer le dépôt. A la fin du dépôt, la minuterie est stoppée et tout le système est arrêté.

On laisse les substrats refroidir au dessous du porte substrat jusqu'à la température ambiante, enfin on récupère nos échantillons.

II.6. Techniques de caractérisation des couches minces d'oxyde de fer :

II.6.1. Introduction

L'oxyde de fer est un matériau très sensible aux conditions de préparation. Par conséquent il ne suffit pas de réaliser un banc de dépôt, aussi sophistiquée soit-elle, pour être certain d'obtenir un matériau ayant de bonnes propriétés optoélectroniques.

Un réel travail d'optimisation est nécessaire pour définir les meilleures conditions de préparation, ce qui exige une analyse systématique (statistique) des propriétés optiques et électriques du matériau élaboré.

Donc pour l'étude l'oxyde de fer, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, pour réaliser les buts de nos travail .C'est dans ces buts que ces couches ont été analysées par différentes techniques de caractérisations des matériaux.

La caractérisation des couches d'oxyde de fer s'appuie sur des méthodes fortes variées :

- La diffraction de rayons X (DRX), pour la caractérisation structurale et la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) pour connaître les liaisons dans notre échantillon.
- La spectrophotométrie UV- VIS pour la caractérisation optique.

- Le technique de quatre points pour les mesures électriques.

Nous présentons les différentes techniques auxquelles nous avons eu recours pour caractériser notre matériau.

II.6.2. Les propriétés structurale :

II.6.2.1. Diffraction des rayons (X) :

Lorsqu'un faisceau de rayons (X) est dirigé sur un matériau cristal, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. L'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle (θ), des interférences constructives et un pic dans l'intensité de réflexion sont observés si la loi de Bragg est vérifiée [29].

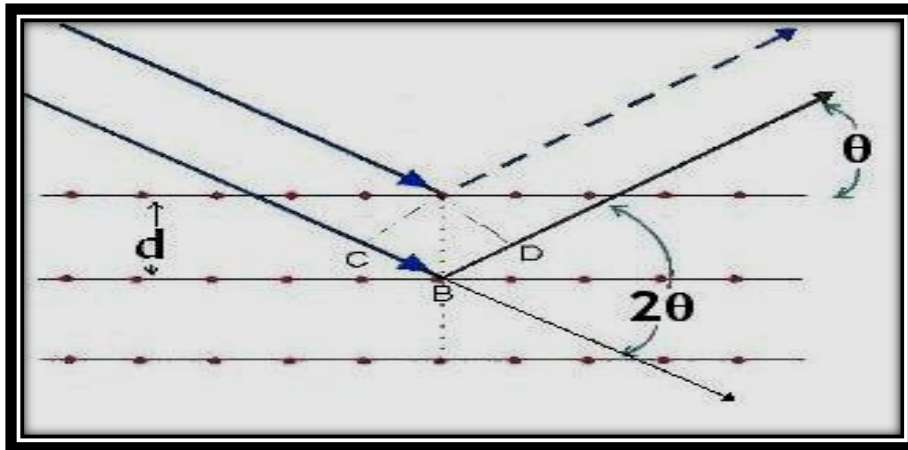


Figure II.6: Schéma de diffraction de rayon (X) par une famille de plan (hkl) [31].

Les directions dans les quelles les interférences sont constructives, appelées «pics de diffraction», peuvent être déterminées très simplement par la formule (II.1), dite loi de Bragg [30].

$$2 d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (\text{II.1})$$

$n=1,2,\dots$ ordre de la diffraction.

d : est la distance interarticulaire séparant les plans.

θ : l'angle d'incidence.

λ : la longueur d'onde des rayons (X).

L'étude du diffractogramme permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques structurales telles que :

- La ou les phases cristallines (position des pics);
- La taille des cristallites.
- Les taux de défauts structuraux.
- L'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions).
- La macro et micro- contraintes [33]

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances inter réticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de la maille [34].

Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elle répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon [33].

Dans notre étude, ont été utilisés : un diffractomètre (BRUKER-D8 ADVANCE à l'université de Biskra (figure II.7); les rayons ont été produits à partir d'une source de radiation ($\text{CuK}\alpha$) à anode en cuivre ayant une longueur d'onde de ($\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$)

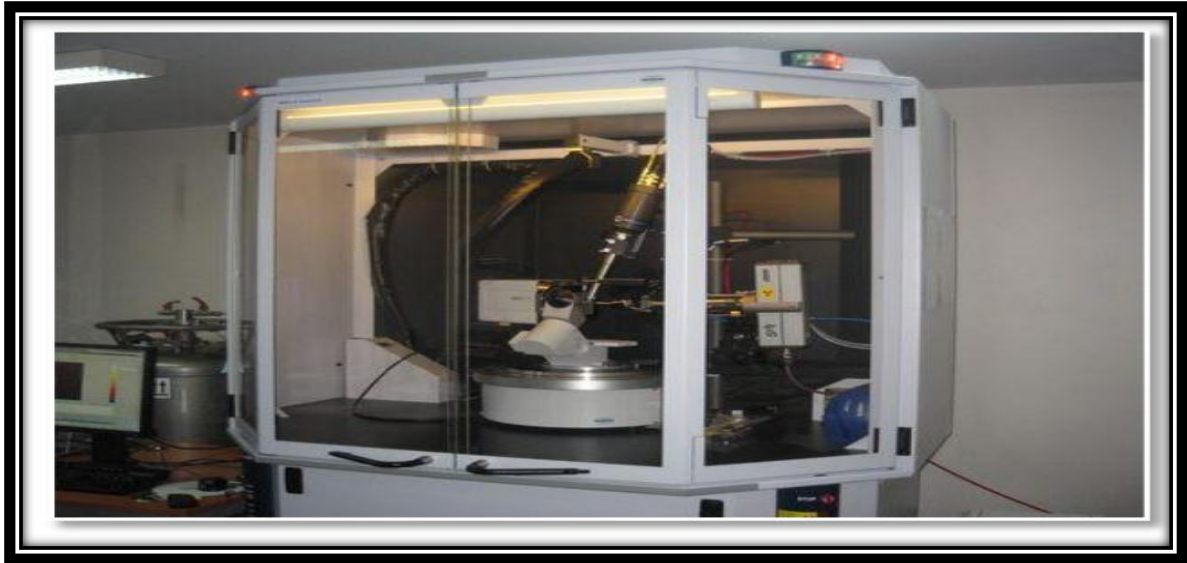


Figure II.7: Diffractomètre de type (BRUKER-D8 ADVANCE)

II.6.2.2. Détermination de la taille des grains:

La taille de grain des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assurer de ces valeurs, nous avons utilisé la relation de Scherrer (II.2) [34].

$$D = (0.94 \cdot \lambda) / (\Delta\theta \cdot \cos\theta) \quad (\text{II.2})$$

Avec ; **D** : est la taille des grains D (nm), λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayon (X). θ : est l'angle de diffraction (la position du pic de diffraction considéré). $\Delta\theta$: est la largeur à mi-hauteur (radian).

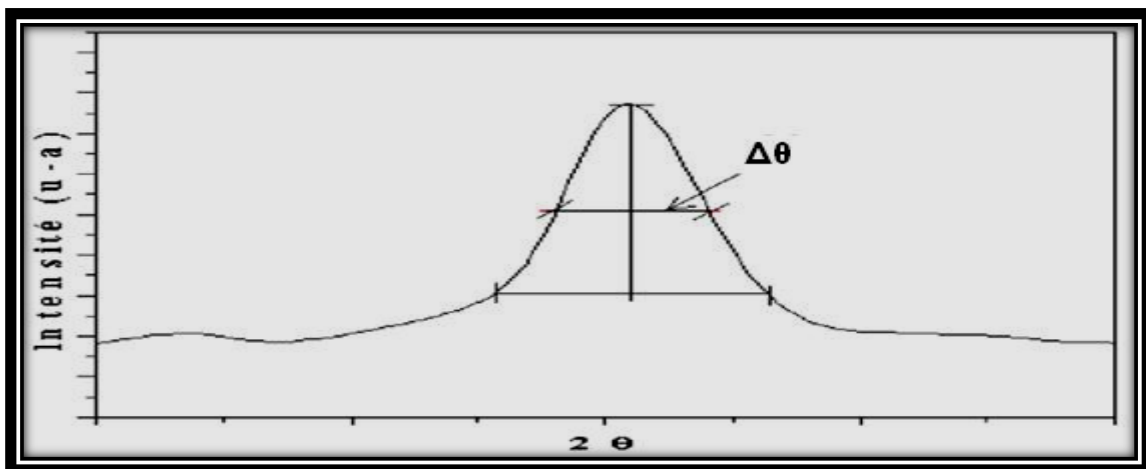


Figure II.8: illustration montrant la définition de ($\Delta\theta$) à partir de la courbe de diffraction des rayons X [31].

II.6.2.3. Détermination des contraintes :

Les contraintes sont des forces internes dans la matière. La relation qui relie les contraintes (σ_{ij} [Pa]), les tenseurs de déformation (ϵ_{kl}), et les constantes d'élasticité (C_{ijkl}) est donnée par la loi suivante [33]:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl} \quad (\text{II.3})$$

Pour le calcul de ces contraintes il faut avoir les valeurs des constantes d'élasticité, mais ces derniers ne sont pas toujours disponibles dans la littérature et tant que la déformation varie d'une manière proportionnelle avec la contrainte, on peut utiliser cette relation entre ses deux variables pour avoir une idée sur la variation des contraintes des couches étudié et cela a l'aide de la formule de la déformation(ϵ) suivante [37].

$$\epsilon = \Delta\theta \cdot \cos\theta / 4 \quad (\text{II.4})$$

II.6.2.4. Spectroscopie Infrarouge a Transforme de Fourier (FTIR) :

Cette technique 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 [36].

II.6.3. Les propriétés optique :

II.6.3.1. Le spectrophotomètre UV-VIS:

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 [34].

Le principe du spectrophotomètre 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 [35]. 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 [36].

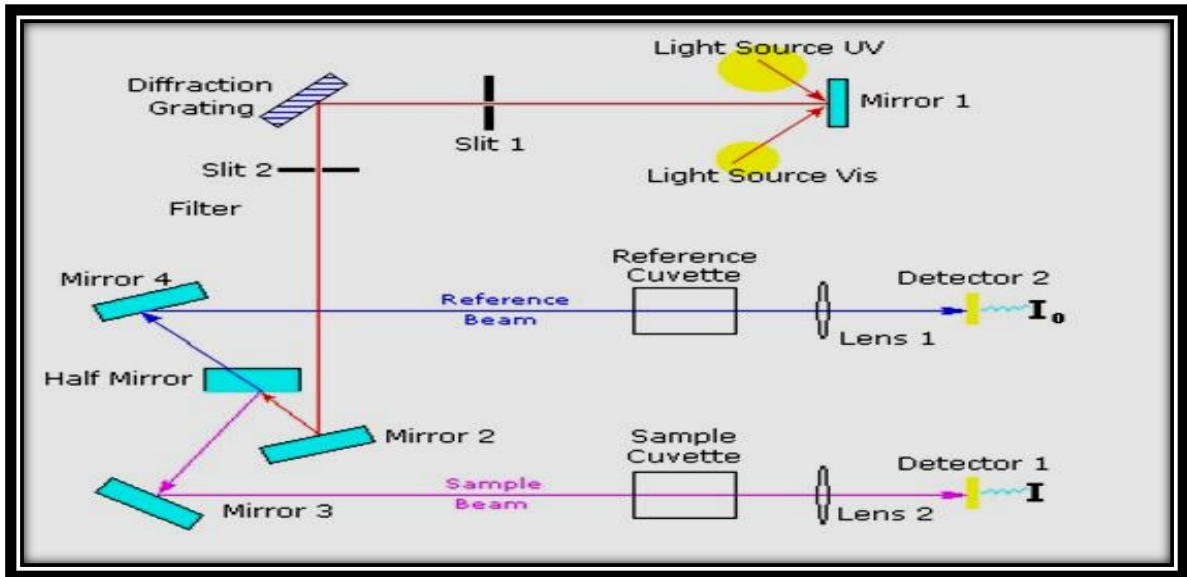


Figure II.9 : Schéma d'un dispositif spectrophotomètre UV-VIS [35].

II.6.4. Les propriétés électrique :

II.6.4.1. La méthode de quatre points :

Pour calculer la résistance surfacique de nos échantillons nous avons utilisé la méthode de quatre points.

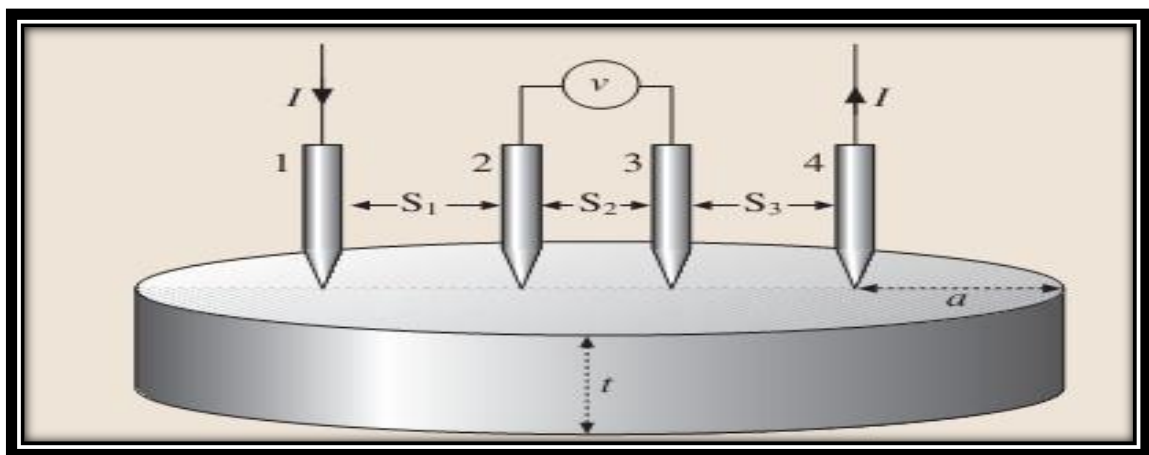


Figure II.10: Schéma d'un dispositif de quatre points [34]

La sonde est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés. Une source fournit un courant (I) circulant par les bornes extérieures. La tension (U) est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme

lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon. Lorsque la distance a entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur (t) du film mince, les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne la relation (II.5) [36] :

$$U / I = k \cdot \rho / t \quad (\text{II.5})$$

Ou; ρ : la résistivité de la couche, t : l'épaisseur.

Le rapport (ρ/t) caractérisant la couche se note (R_s) et s'exprime en [Ω] à un coefficient $K_{prêt}$, (R_s) est le rapport entre la tension (U) et le courant (I). En considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient (K) vaut ($\ln 2/\pi$). D'après la relation (II.5), nous avons la formule (II.6) pour déduire la résistance surfacique de la mesure de la méthode de quatre pointes [37]:

$$R_s = (\pi/\ln 2) \cdot (U/I) = \rho/t \quad (\text{II.6})$$

- Références bibliographiques:

- [1] ACHOUR RAHAL," Optimisation des conditions opératoires des couches minces de (SnO₂) élaborées par ultra son", Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 2017.
- [2] HAFDALLAH ABDELKADER," Dépôt et Caractérisation des Electrodes en couches Minces Transparentes et Conductrices", Thèse Doctorat, Université Des Frères Mentouri – Constantine, 2016.
- [3] SIHEM ABED," Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse", Mémoire de Magister, Université des Frères Mentouri – Constantine.
- [4] OTHMANE MOHAMED," Dépôt et caractérisation des couches minces d 'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultra sonique", Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra,2010.
- [7] Le fer, Université Du Maine-Faculté des Science, PDF
- [9] CHRISTELLE NOT," Caractérisation de l'oxydation du fer ferreux en présence de deux bactéries Ferro-Oxydantes neutrophiles, du champ hydrothermal de loihi, hawai", Mémoire présente comme exigence partielle de la maîtrise en biologie, Université du (ÉBEC) a Montréal, MARS 2006.
- [10] RAYMOND CHEVALLIER," Propriétés magnétiques de l'oxyde ferrique rhomboédrique (Fe₂O₃)", J. Phys. Radium, 1951, 12 (3), pp.172-188.
- [11] Dr S. LAURENT, Dr A. ROCH, Dr R. N. MULLER, UMH – Mons, Lic. M.CORNANT, Ing. C. NICOTRA, ISICHt – Mons," Synthèse et caractérisation de nanoparticules super paramagnétiques", Revue scientifique des ISILF n°19, 2005, pp (140-154).
- [12] SUSANA GOTA-GOLDMANN," Croissance et propriétés physiques des couches Nano métriques d'oxydes de fer et d'alumine", Habilitation a dirigé les recherches, Université Pierre et Marie curie, 5 février 2008.
- [13] ODILE BEZENCENET, "Propriétés et couplage d'échange dans le système modèle : Co/alpha-Fe₂O₃.Matière Condensée [cond-mat]", Thèse présentée pour obtenir le grade de Docteur en science de L'Université Paris-VI -Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008.
- [14] [https://fr.wikipedia.org/wiki/oxyde_de_fer\(II,III\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/oxyde_de_fer(II,III))

- [15] P.H.M. Dankers-Magnetic properties of dispersed natural iron- oxides of known grain-size (1978).
- [16] Dr. h. c. UDO SCHWERTMANN, Dr. ROCHELLE, M. CORNELL, "Iron Oxides in the Laboratory (Preparation and Characterization)", Chapitre 01, WILEY-VCH, Universitat Bern – Switzerland, Universitat Miinchen- Germany, 2000, (210) page.
- [17] FATIMA DJERFAF," Caractérisation large bande diélectrique et magnétique de couches minces et de substrats", Thèse Doctorat, Université Ferhat Abbas –Sétif, 2012.
- [18] NAOUAM BOUDINAR," Élaboration et études structurales et microstructurales des poudres nano structurées à base de fer", Thèse Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba,2011 .
- [19] http://en.wikipedia.org/wiki/Potentiel_well
- [20] TOUFIC JEAN DAOU," Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques", Thèse Doctorat, Université de Louis Pasteur -Strasbourg I, 2007.
- [21] BAZINE ABDELMADJID," Elaboration par (SOL-GEL) et caractérisation d'oxyde métallique (TYPE : α -Fe₂O₃) aux propriétés photo catalytiques", Mémoire de Magister, Université des Frères Mentouri – Constantine1,2017 .
- [22] LAURIANNE TRUFFAULT," Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires", Université d'Orléans-Français. , 2010.
- [23] <http://www.flickr.com>
- [24] BRUNO MAUVERNAY," Nano composites d'oxydes de fer en couches minces. Études de leur élaboration et de leurs propriétés en vue de leur utilisation comme matériaux sensibles pour la détection thermique", Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III - Paul Sabatier,2007 .
- [25] DAVID M. SHERMAN, T. DAVID WAITE," Electronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV", American Mineralogist, Volume 70, 1985, pages 1262-1269.
- [26] BENKARA SALIMA," Etude des propriétés électroniques et photoniques des couches minces à base d'oxydes nano structurés", Thèse de Doctorat, Université du 20 Août 1955 Skikda, 2014.
- [27] Dopage et diffusion dans le silicium, PDF, Université de Stransbourg.
- [28] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Semi-conducteur>

- [29] ABDELAZIZ TABET, "Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray", Thèse de Magistère, Université Mohamed Khider -Biskra, 2013.
- [30] TAABOUCHE ADEL," Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique", Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine, 2015.
- [32] LE VERRE, PDF, 197.1451.1081/./2868837891verre.pdf
- [33] CYRIL PLATTEAU,"Détermination de la structure cristalline de matériaux d'intérêt pharmaceutique à partir de la diagrammes de diffraction X sur poudre", Thèse de Doctorat, Université de Lille, 2004.
- [34] BENCHIHA KHEIRA," Optimisation des conditions d'élaboration (molarité et pression) des films minces de ZnO par spray", Thèse de Magistère, Université Mohamed Khider -Biskra, 2013.
- [35] MOHAMED LAMINE DJEDDOU," Influence de la température de recuit sur les propriétés des couches minces d'oxyde de nickel dopé fer et élaboré par la technique spray pneumatique", Mémoire de Master, Université Mohamed Khider -Biskra, 2017.
- [36] AMEL GRINE," Elaboration et caractérisation par (RX) d'oxydes sous forme de couches minces", Mémoire de Magister, Université Des Frères Mentouri - Constantine, 2015
- [37] IMANE BOUHAF KHERKHACHI," Study of Thin layers of Tin Sulfide (SnS) Elaborated by Chemical Means for technological applications", These de Doctorate, Med Khider UniversityofBiskra,2017

- [5] مشري خولة, " دراسة الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعمة باللانثانوم (La) و المرسة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري". مذكرة ماستر أكاديمي, جامعة قاصدي مرباح ورقلة. 2016.
- [6] إدريس سليمان, " مساهمة في دراسة طبقات رقيقة معدنية من مركب التيتان مرسة على مساند فولاذية", مذكرة ماجيستير, جامعة قاصدي مرباح ورقلة.
- [8] جمال يونس حمدو, " كاشف تحليلي جديد لتعيين الحديد الثلاثي طيفياً", مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية, المجلد (22), العدد الأول, 2006, الصفحات (13-31).
- [31] شدالة خديجة, " دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) مطعمة ب(La) مرسة بتقنية الرش الكيميائي الحراري", ماستر أكاديمي, جامعة قاصدي مرباح- ورقلة, 2016.

Chapitre 03

Résultats et discussions

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de notre travail concernant l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de fer déposées par la technique de spray pyrolyse sur un substrat de verre. Et on va discuter, les résultats expérimentaux de l'influence du dopage par magnésium sur les différentes propriétés structurale, optiques et électriques. Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques : la diffraction des rayons X pour l'étude de la structure et la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) pour connaître les liaisons dans notre échantillon, et La spectrophotométrie UV- VIS pour la caractérisation optique, Enfin, les techniques des quatre pour les propriétés électriques.

III.1. Les propriétés structurale par DRX :

III.1.1. L'analyse de la diffraction des rayons X (DRX) :

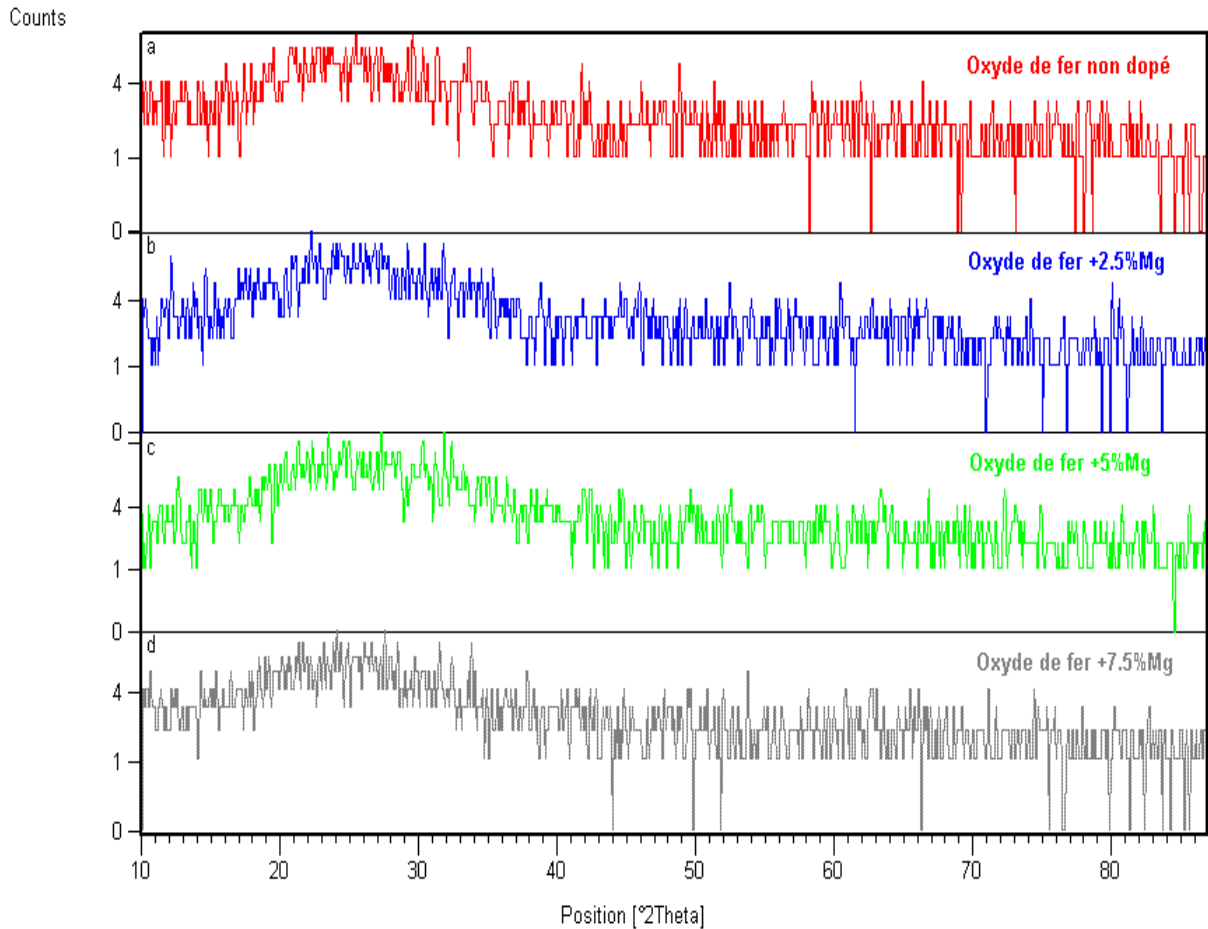
Dans notre étude, ont été utilisés : un diffractomètre (BRUKER-D8 ADVANCE à l'université de Biskra (figure II.7) dans le chapitre (II) ; les rayons ont été produits à partir d'une source de radiation ($\text{CuK}\alpha$) à anode en cuivre ayant une longueur d'onde de ($\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$).

Nous avons rapporté les spectres de diffractions des rayons X d'oxyde de fer Pour différent pourcentages de dopage (2.5%; 5%; 7.5%) de nitrate magnésium, dans la figure (III.1). D'après les spectres du rayon X, on peut déterminer l'état des couches de l'oxyde de fer. Ces spectres montrent que nos échantillons sont amorphes avec des différentes intensités plus faibles.

Une structure amorphe ou désordonnée signifie évidemment qu'il n'existe pas d'ordre à grande distance. Néanmoins, un certain ordre existe à courte distance.

III.1.1.1. Les raisons le plus probable qui cause la structure amorphe :

- 1) La méthode de nettoyage erronée (Rinçage à l'eau distillée et le méthanol 1min). donc, la méthode de nettoyage est responsable à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité.
- 2) Le temps de dépôt (4min) mal adapté . donc, faible épaisseur.
- 3) La température du substrat (420°C) non désiré. donc, l'activation de la surface du substrat est faible.
- 4) Traitement thermique erronée (400°C). donc, l'évaporation du solvant est faible.
- 5) Diffractomètre détérioré. donc, ni pics pour le faible Intensités.



Figures.III.1: Les spectres de diffractions des rayons X d'oxyde de fer (dopé par Mg et non dopé).

Dans l'ensemble des films, On observe que l'intensité augmente avec l'augmentation du pourcentage de dopage, Cette remarque est valable pour les échantillons (2.5%) Mg; (5%) Mg, et on observe aussi un décalage des pics vers la droite. On note aussi que l'intensité diminue avec l'augmentation du pourcentage de dopage, Cette remarque est valable pour les échantillons (7.5%) Mg, et on observe un arrive de décalage des pics vers la gauche. Pour noter ces remarques, nous avons utilisé le programme (XCH –Socabin 3.2.0.2) et l'ordre (WinPlotr) dans le programme (FullProf_Suite_TB).

III.1.2.L'analyse de la spectroscopie Infrarouge a Transforme de Fourier (FTIR) :

Dans notre travail, ont été utilisés ; la spectroscopie Infrarouge a Transforme de Fourier de type (FTIR-84000S) à l'université de Biskra pour connaître les liaisons dans notre échantillon.

La spectroscopie infrarouge est une technique complémentaire à la diffraction des rayons X pour prouver ou confirmer la formation d'oxyde de fer.

Nous avons rapporté les spectres de la spectroscopie infrarouge pour différents pourcentages de dopage (2.5%; 5%; 7.5%) de nitrate magnésium dans les figures (III.2, III.3, III.4, III.5).

A partir des spectres des (FTIR), on peut déterminer la formation des couches minces. Ces spectres (Bandes IR) montrent que nos échantillons sont oxyde de fer de type (Hématite Fe_2O_3), qui est localisée vers (345cm^{-1}) théoriquement et vers (470cm^{-1} et 540cm^{-1}) expérimentalement [1], et montrent aussi l'oxyde de magnésium (MgO), qui est localisée vers (478cm^{-1} et 510cm^{-1} et 528cm^{-1}) expérimentalement [2,3], et on trouve aussi les bandes qui caractérisent l'eau libre et les groupements hydroxyles dans la gamme ($3500\text{-}4000\text{cm}^{-1}$) [5].

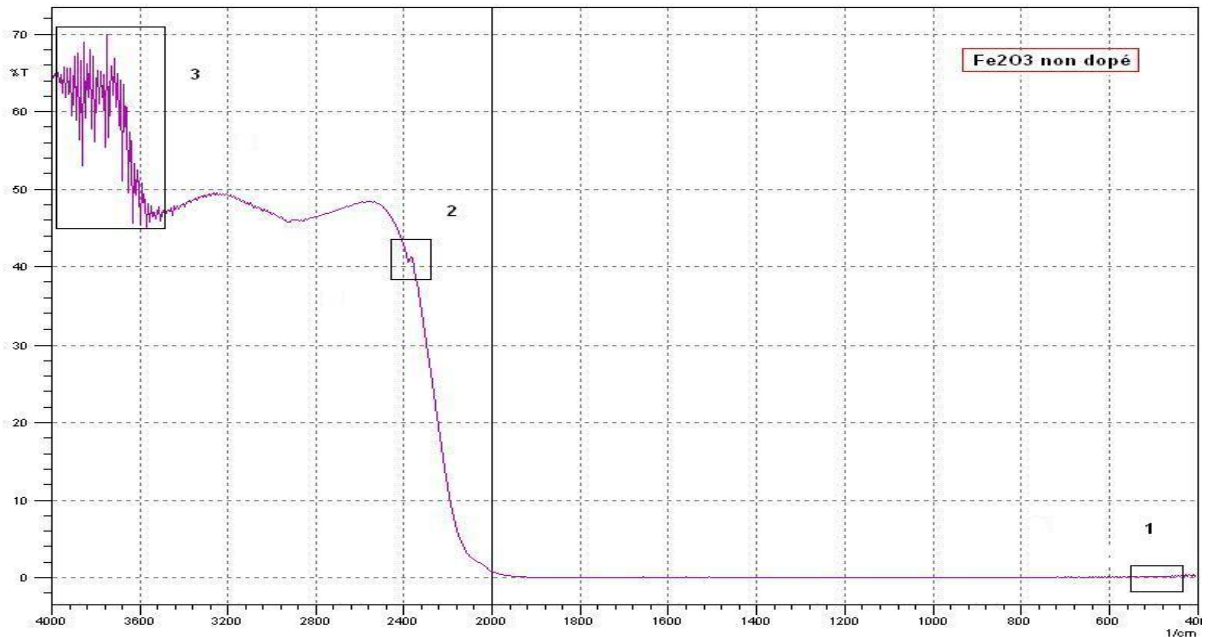


Figure.III.2: Les spectres des (FTIR) pour l'oxyde de fer non dopé.

D'après la figure (III.2), on remarque trois régions ;

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

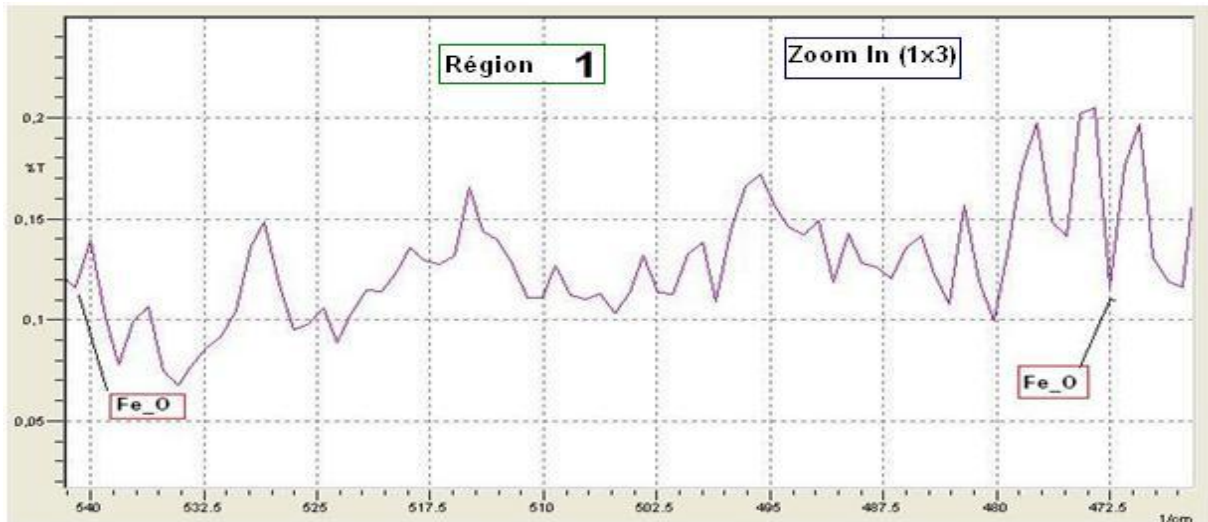


Figure.III.2.1: Les spectres des (FTIR) de la région (1) pour l'oxyde de fer non dopé.

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

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

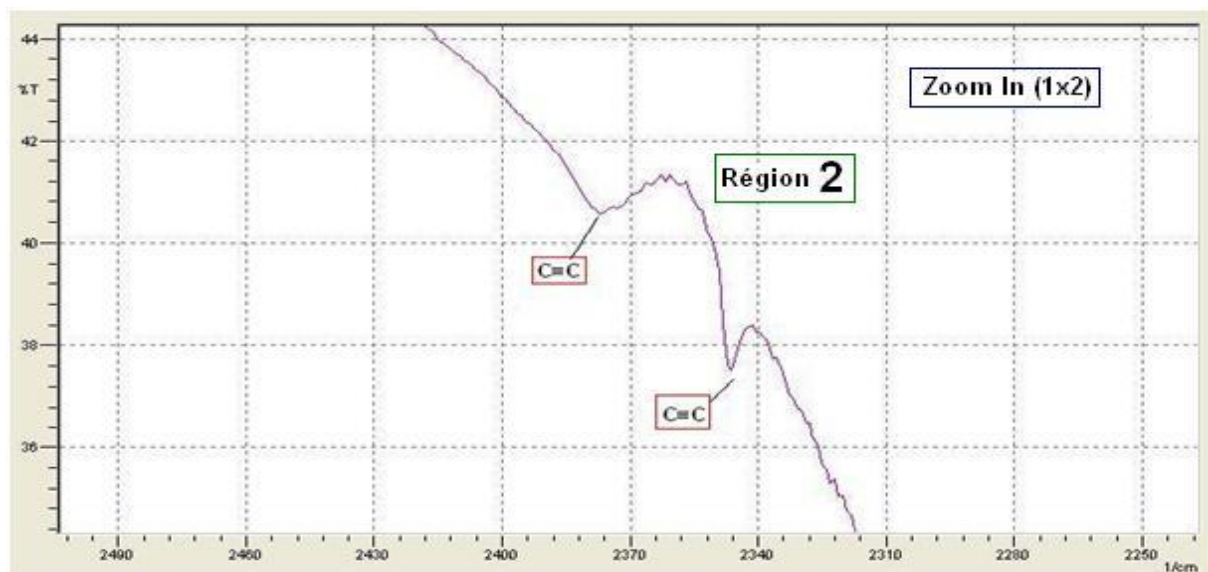


Figure.III.2.2: Les spectres des (FTIR) de la région (2) pour l'oxyde de fer non dopé.

Les bandes d'adsorption correspondantes à la vibration des liaisons des ($\text{C}\equiv\text{C}$) qui localisée vers (2346cm^{-1} et 2376cm^{-1}) [4].

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

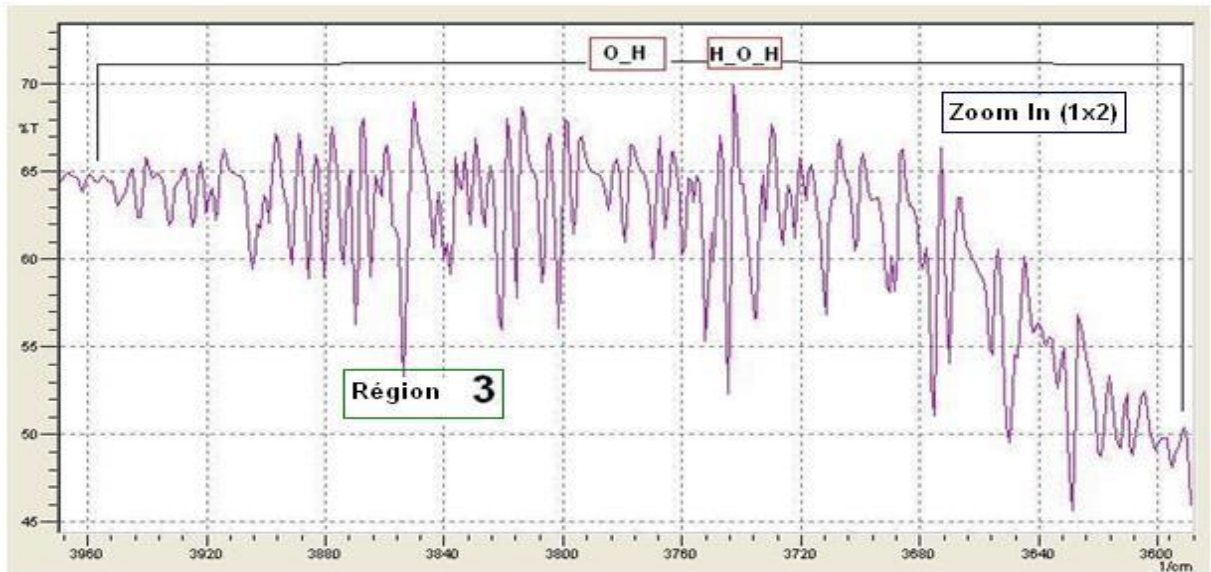


Figure.III.2.1: Les spectres des (FTIR) de la région (3) pour l'oxyde de fer non dopé.

Les bandes montrent des pics d'absorption intense aux nombres d'ondes aux environs de ($3600\text{cm}^{-1} - 3960\text{cm}^{-1}$), ces bandes caractéristiques de l'eau libre et des groupements hydroxyles [1,5].

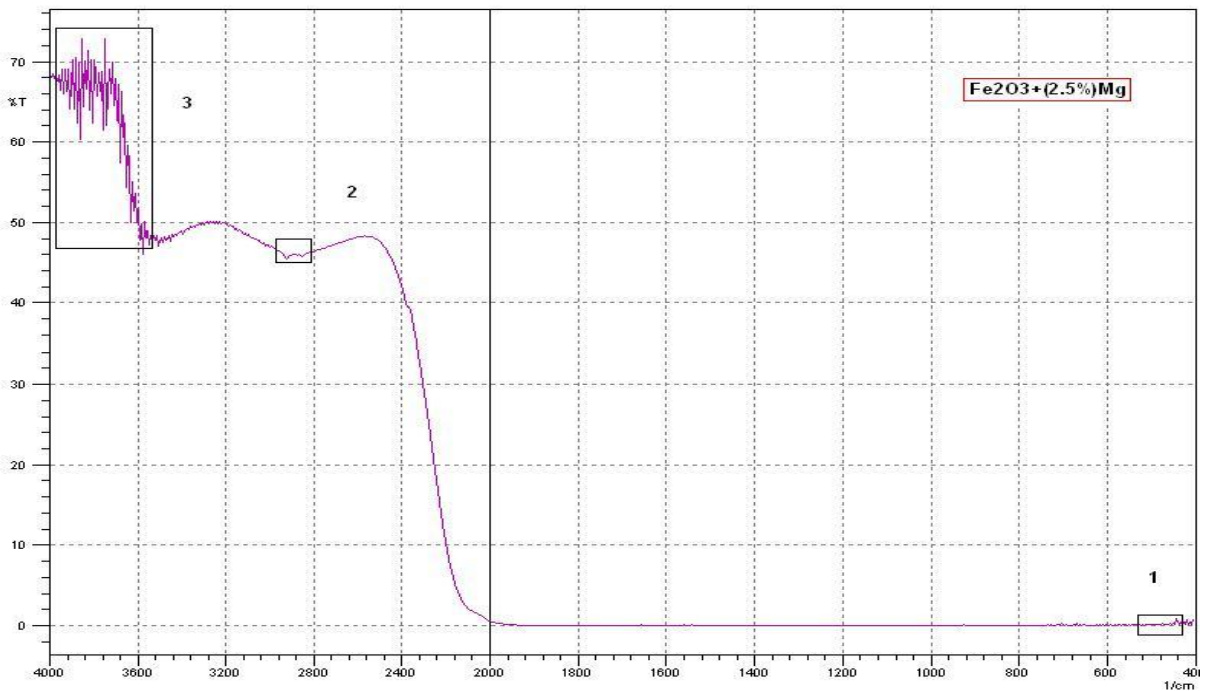


Figure.III.3: Les spectres des (FTIR) pour l'oxyde de fer dopé par (2.5%) Mg.

D'après la figure (III.3), on observe trois régions plus intense comparatif avec les spectres des (FTIR) pour l'oxyde de fer non dopé ;

- ❖ La région (1) : Représente une zone de faible transmittance ($T=0.3\%$).

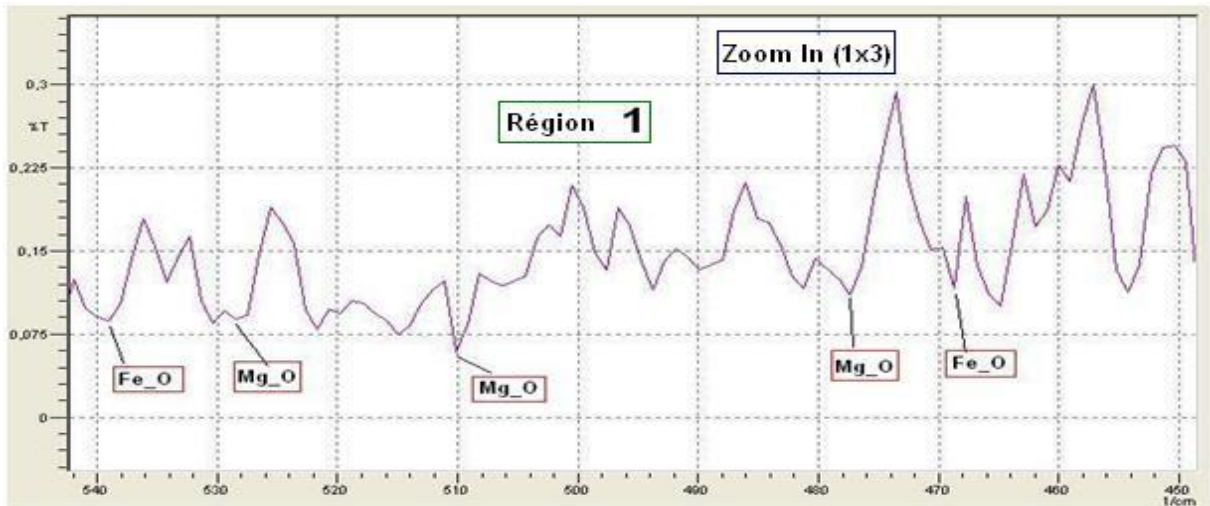


Figure.III.3.1: Les spectres des (FTIR) de la région (1) pour l'oxyde de fer dopé par (2.5%) Mg.

Les bandes et les spectres caractéristiques de l'hématite (Fe_2O_3) et l'oxyde de magnésium (MgO); qui localisée vers (468cm^{-1} et 538cm^{-1}) pour la vibration des liaisons (Fe-O) [1], avec un simple décalage vers la droite égale (2cm^{-1}) et pour la vibration propre des liaisons (Mg-O) sans décalage (478 et 510 et 528) cm^{-1} [2,3].

❖ La région (2) : Représente une zone intermédiaire (T=46%).

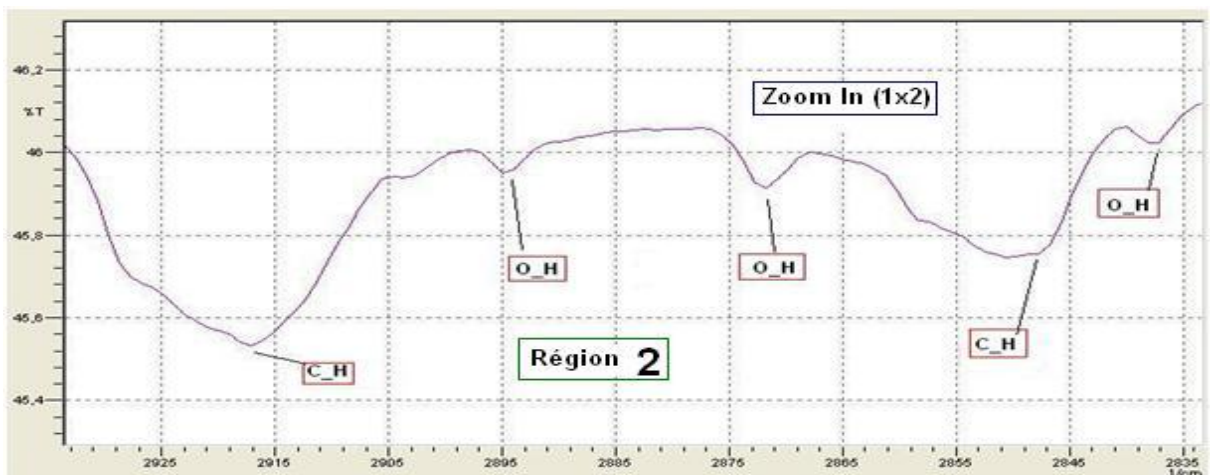


Figure.III.3.1: Les spectres des (FTIR) de la région (2) pour l'oxyde de fer dopé par (2.5%) Mg.

Les bandes d'adsorption correspondantes à la vibration des liaisons (O-H) qui localisée vers (2837cm^{-1} et 2871cm^{-1} et 2895 cm^{-1}) et la vibration des liaisons (C-H) qui situé à (2849cm^{-1} et 2917cm^{-1}) [4].

❖ La région (3) : Représente une zone de faible absorption (T=73%).

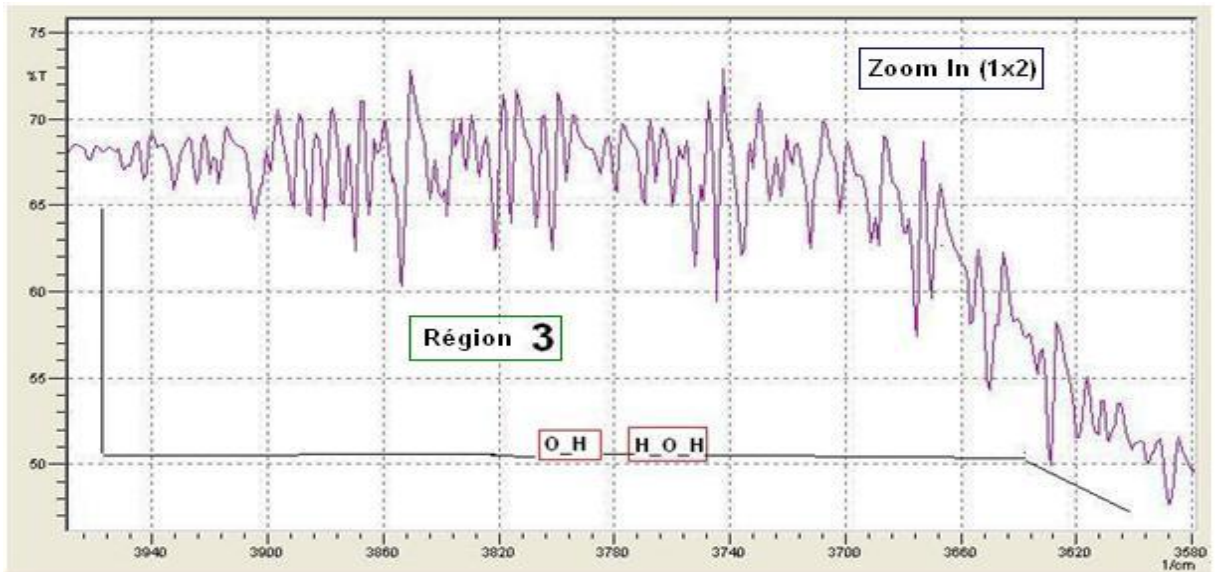


Figure.III.3.1: Les spectres des (FTIR) de la région (3) pour l'oxyde de fer dopé par (2.5%) Mg.

Les bandes montrent des pics d'absorption intense aux nombres d'ondes aux environs de ($3600\text{cm}^{-1} - 3960\text{cm}^{-1}$), ces bandes caractéristiques de l'eau libre et des groupements hydroxyles [1,6].

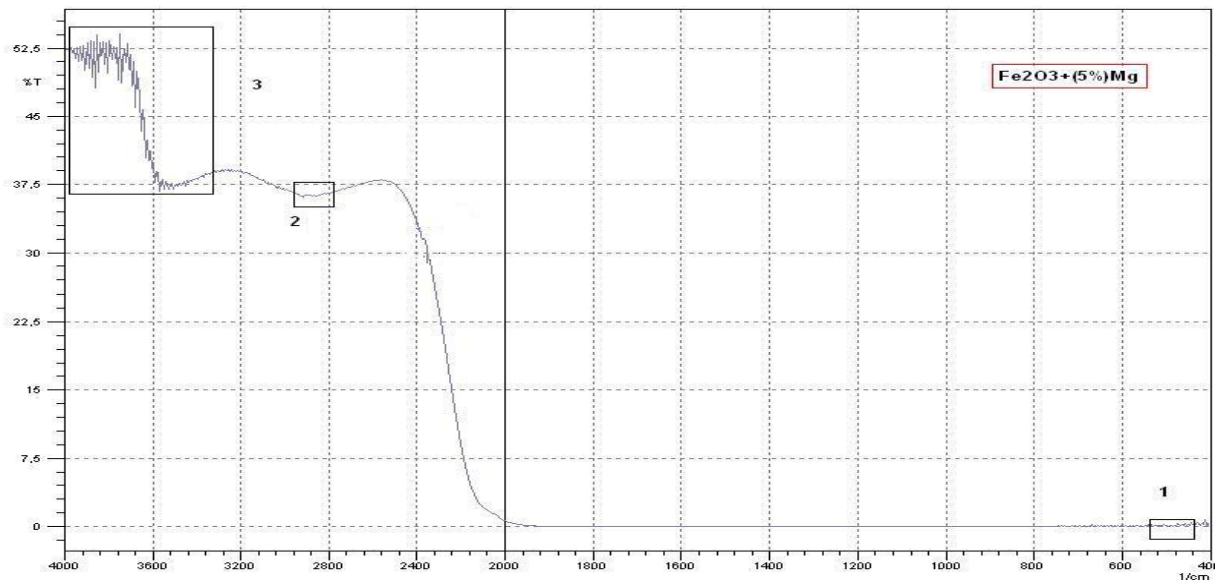


Figure.III.4: Les spectres des (FTIR) pour l'oxyde de fer dopé par (5%) Mg.

D'après la figure (III.4), on observe trois régions généralement moins intenses comparatives avec les spectres des (FTIR) pour l'oxyde de fer non dopé et l'oxyde de fer dopé par (2.5%) Mg.

- ❖ La région (1) : Représente une zone de faible transmittance ($T=0.31\%$).

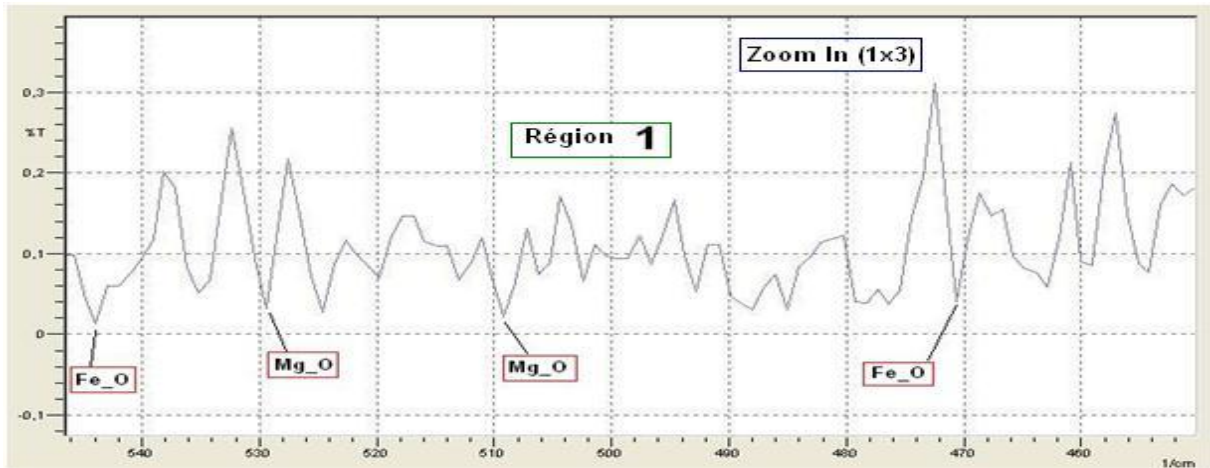


Figure.III.4: Les spectres des (FTIR) de la région (1) pour l'oxyde de fer dopé par (5%) Mg.

On observe dans la gamme ($450\text{cm}^{-1} - 546\text{cm}^{-1}$) la vibration des liaisons (Fe-O, 471cm^{-1} et 544cm^{-1}), qui caractérisé l'hématite (Fe_2O_3) [1], avec un décalage moyen vers la gauche égale (2.5cm^{-1}) et on observe aussi la vibration propre des liaisons (Mg-O, 509cm^{-1} et 528cm^{-1}), avec un simple décalage vers la droite égale (1cm^{-1}) qui caractérisé l'oxyde de magnésium (MgO) [2,3].

❖ La région (2) : Représente une zone intermédiaire ($T=36.34\%$).

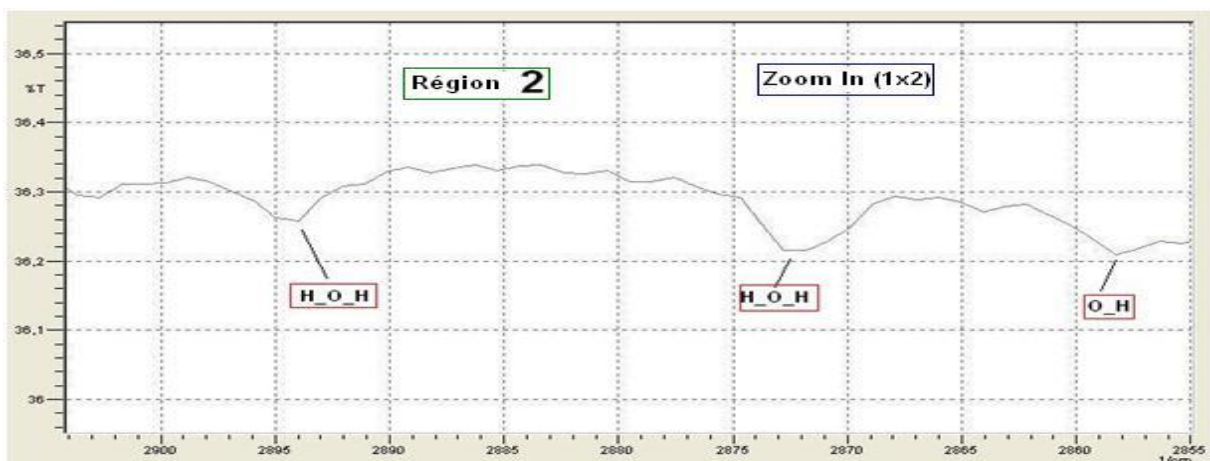


Figure.III.4: Les spectres des (FTIR) de la région (2) pour l'oxyde de fer dopé par (5%) Mg.

Les bandes montrent des pics d'absorption intense aux nombres d'ondes aux environs de ($2861\text{cm}^{-1} - 2876\text{cm}^{-1} - 2891\text{cm}^{-1}$), ces bandes caractéristiques de l'eau libre et des groupements hydroxyles [7].

❖ La région (3) : Représente une zone de forte transmittance ($T=54\%$).

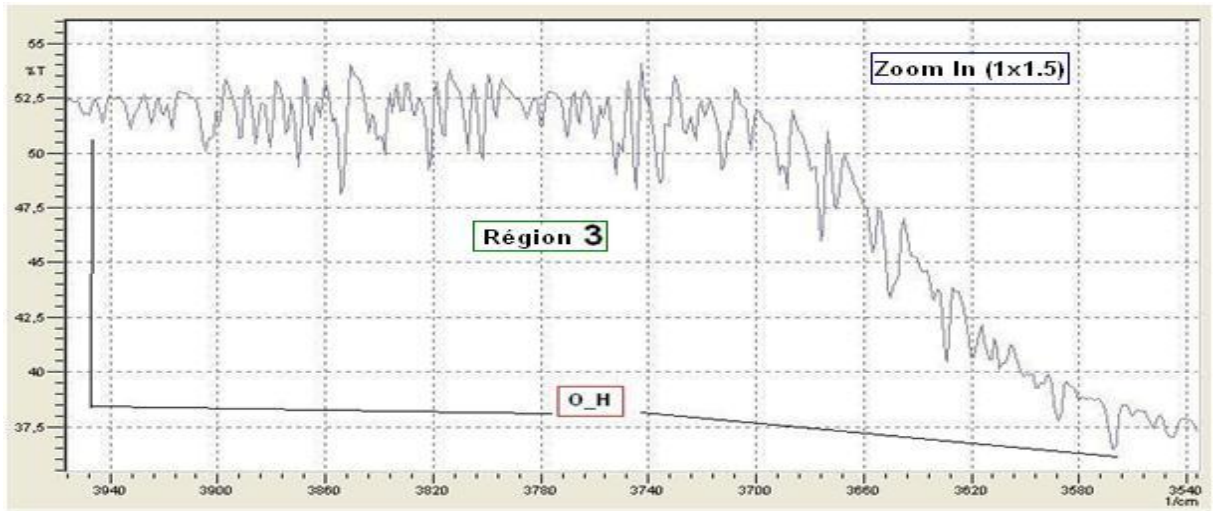


Figure.III.4: Les spectres des (FTIR) de la région (3) pour l'oxyde de fer dopé par (5%) Mg.

On remarque dans la gamme ($3540\text{cm}^{-1} - 3946\text{cm}^{-1}$) la vibration des liaisons (O-H) qui caractérisé les groupements des hydroxyles [7].

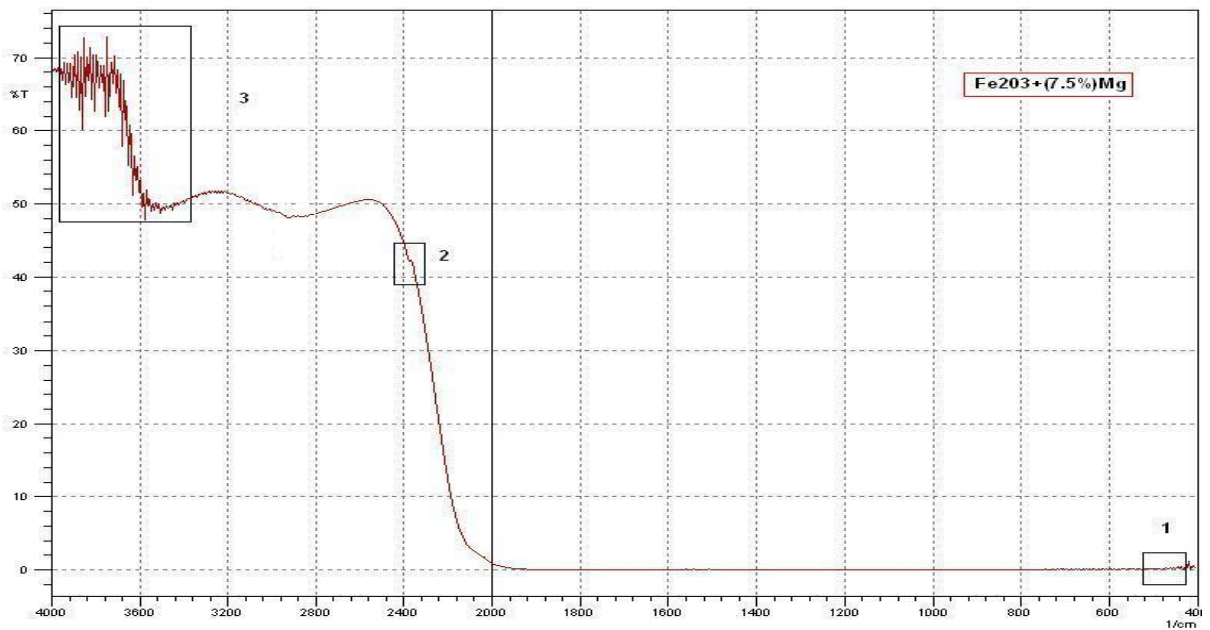


Figure.III.5: Les spectres des (FTIR) pour l'oxyde de fer dopé par (7.5%) Mg.

D'après la figure (III.5), on remarque trois régions généralement plus intenses comparatives avec les spectres des (FTIR) pour l'oxyde de fer non dopé et l'oxyde de fer dopé par (2.5%) Mg et l'oxyde de fer dopé par (5%) Mg.

- ❖ La région (1) : Représente une zone de faible transmittance ($T=0.25\%$).

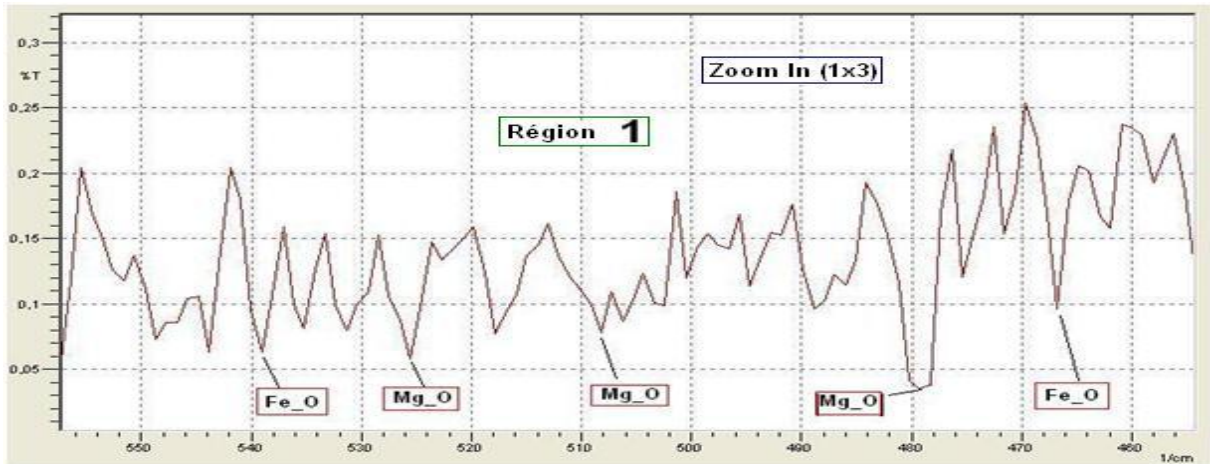


Figure.III.5: Les spectres des (FTIR) de la région (1) pour l'oxyde de fer dopé par (7.5%) Mg.

On observe dans la gamme ($460\text{cm}^{-1} - 556\text{cm}^{-1}$) la vibration des liaisons ($\text{Fe-O} \rightarrow 466\text{cm}^{-1}$ et 539cm^{-1}) qui caractérisé l'hématite (Fe_2O_3) [1], avec un décalage moyen vers la droite égale (2.5cm^{-1}) et on observe aussi la vibration des liaisons ($\text{Mg-O} \rightarrow 478\text{cm}^{-1}$ et 508cm^{-1} et 526cm^{-1}), avec un décalage moyen vers la droite égale (3cm^{-1}) qui caractérisé l'oxyde de magnésium (MgO) [2,3].

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



Figure.III.5: Les spectres des (FTIR) de la région (2) pour l'oxyde de fer dopé par (7.5%) Mg.

Les bandes et les spectres caractéristiques pour les liaisons ($\text{C}\equiv\text{C}$) qui localisée vers (2346cm^{-1}) [4].

❖ La région (3) : Représente une zone de forte transmittance ($T=73\%$).

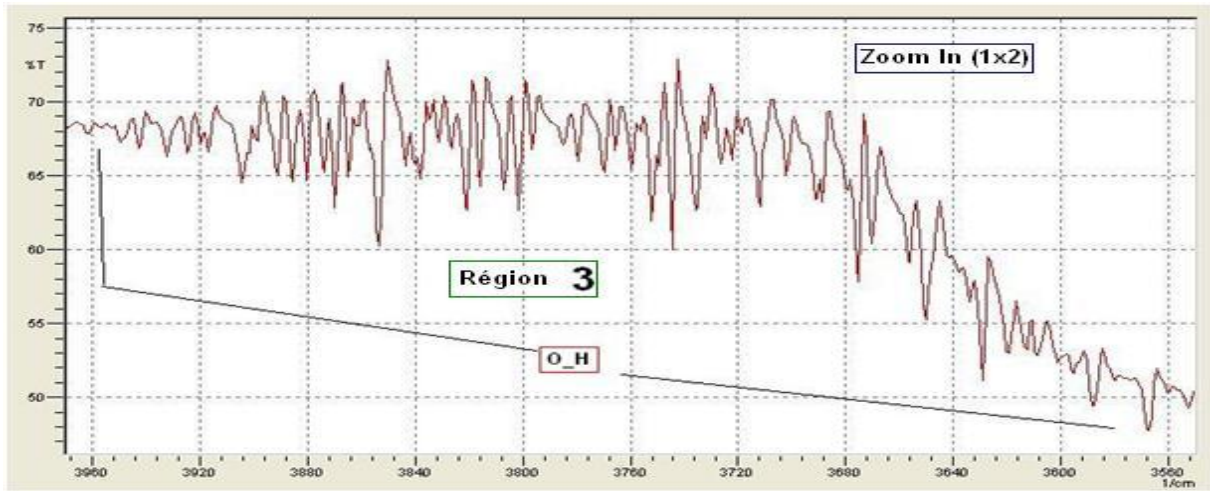


Figure.III.5: Les spectres des (FTIR) de la région (3) pour l'oxyde de fer dopé par (7.5%) Mg.

On remarque dans la gamme ($3560\text{cm}^{-1} - 3960\text{cm}^{-1}$) la vibration des liaisons (O-H) qui caractérisé les groupements des hydroxyles [8].

III.2.Les propriétés optique :

III.2.1.L'analyse du spectrophotomètre UV-VIS:

Dans notre étude, ont été utilisés ; le spectrophotomètre UV-VIS à l'université de Biskra pour la caractérisation optique.

III.2.1.1. La transmittance maximal (T_M):

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance T en (%) qui correspond à une énergie par la loi de Bér-Lambert [9].

$$T = (I / I_0) \times 100 \quad (\text{III.1})$$

Où;

$$T/100 = e^{-\alpha d} \quad (\text{III.2})$$

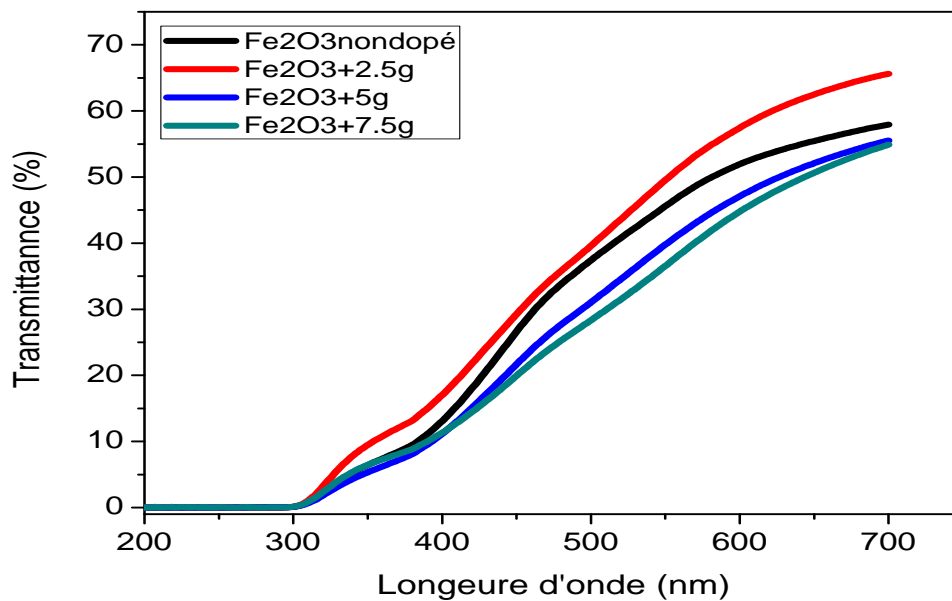
I_0 : est l'intensité de la lumière incidente, I : est l'intensité lumineuse transmise, α : est le coefficient d'absorption, d : est l'épaisseur de la couche [10].

Cette relation peut s'écrire : Dans le cas où la transmittance T est exprimée en (%), le coefficient d'absorption est donné par la formule :

$$\alpha = (1/d) \ln(T/100) \quad (\text{III.3})$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à toutes les interfaces ; air/couche, air/substrat et couche/ substrat. Connaissant l'épaisseur d de la couche, il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance correspondant à une énergie [9].

Sur la figure (III.6), nous avons rapporté les spectres de la transmittance (T%) d'oxyde de fer non dopé et l'oxyde de fer dopé par (2.5%, 5%, 7.5%) Mg.



Figures.III.6: Les spectres du spectrophotomètre UV-VIS d'oxyde de fer (dopé par Mg et non dopé).

D'après la figure (III.6), nous avons regroupé les spectres de transmittance, dans la gamme de (200 à 700) nm, des films élaborés avec différents pourcentages de dopage (2.5%; 5%; 7.5%) par le magnésium, et nous avons remarqué deux régions;

- ❖ La région ($\lambda < 300 \text{ nm}$): Représente une zone de forte absorption qui correspond à l'absorption fondamentale dans les films de l'hématite (Fe_2O_3) cette absorption est due à la transition électronique inter bande, puisque les photons qui possède une énergie plus grand que largeur de la bande interdite (E_g); sont absorbés et due les transitions électronique vers la bande de la conduction à partir de la bande de la valence.

- ❖ La région ($\lambda > 300$): Représente une zone de forte transparence située entre (300 et 700) nm, avec une coupure abrupte se produit entre (300 et 400) nm. Les valeurs de la transmittance est de l'ordre de 54.88% à 65.63% dans domaine visible. La transparence élevée est expliqué par l'énergie des photons qui possède une énergie moins au gap (E_g); sont transmises, On remarque que la transmittance augmente rapidement après la valeur ($\lambda = 300\text{nm}$) donc cette valeur représente le seuil d'absorption des notre couches.

A partir de ces courbes, les valeurs de la transmittance maximal en fonction du dopage par (Mg) ont été extraites. Les résultats sont illustrés dans le tableau (III.1).

Tableau.III.1: Tableau récapitulatif des résultats pour la transmittance maximal.

Le dopage par Mg (%)	Sans dopage	2.5	5	7.5
La transmittance maximal (%)	57.94	65.63	55.54	54.88

D'après ces valeurs, on remarque que; La transmittance augment entre le dopage (0% et 2.5%) Mg, mais entre le dopage (2.5% et 7.5%) Mg, la transmittance diminué. Sur la figure (III.7) nous représentons les dernières remarques.

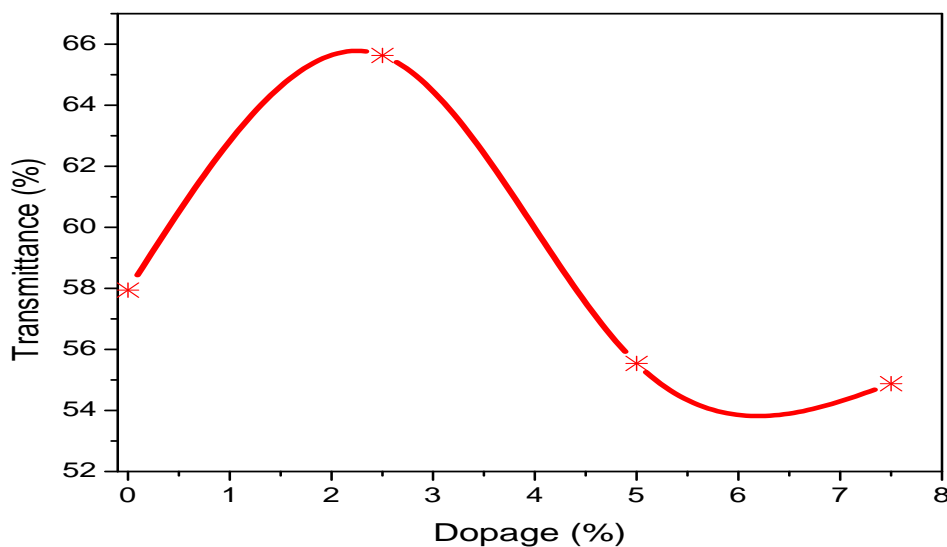


Figure.III.7: La transmittance maximal en fonction du dopage par (Mg)

III.2.1.2. Le gap optique (Eg):

On peut estimer que les transitions énergétiques permises entre la bande de valence et la bande de conduction sont données par les formules suivantes:

- Pour un gap direct : $(\alpha \cdot h \cdot \nu)^2 = B(h \cdot \nu - E_g)$ (III.4)

- Pour un gap indirect : $(\alpha \cdot h \cdot \nu)^{1/2} = B(h \cdot \nu - E_g)$ (III.5)

$A = \alpha \cdot d = -\ln(T) \longrightarrow (A \cdot h \cdot \nu)^2 = B(h \cdot \nu - E_g)$ ou $(A \cdot h \cdot \nu)^{1/2} = B(h \cdot \nu - E_g)$

Avec : **A** : est l'absorbance de films, **d** : est l'épaisseur de films, **T** : est la transmission de films, **B** : est une constante, **Eg**: est le gap optique exprimé en eV, **h.v**: est l'énergie d'un photon en eV.

En traçant le produit $(A \cdot h \cdot \nu)^2$ ou $(A \cdot h \cdot \nu)^{1/2}$ en fonction de $(h \cdot \nu)$, et en faisant une extrapolation dans la zone linéaire de la courbe vers $(A \cdot h \cdot \nu)^2 = 0$ ou $(A \cdot h \cdot \nu)^{1/2} = 0$, on peut calculer la valeur du gap optique **Eg** [11,12].

Sur les figures (III.8), (III.10); Nous avons rapporté les courbes du gap (Eg) d'oxyde de fer non dopé et l'oxyde de fer dopé par (2.5%, 5%, 7.5%) Mg, pour le cas du gap direct et indirect.

- Pour un gap direct :

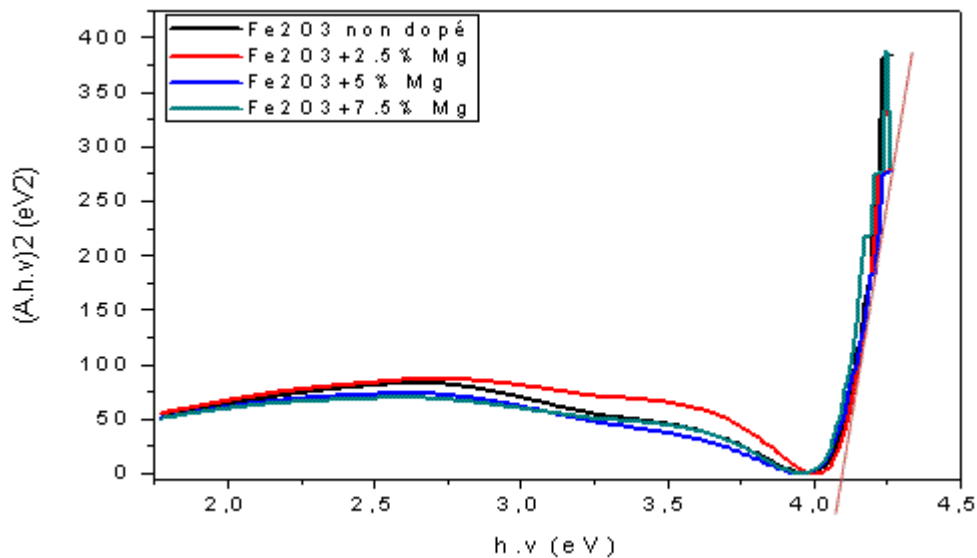


Figure.III.8: Les courbes du gap direct (Eg) d'oxyde de fer non dopé et l'oxyde de fer dopé par (2.5%, 5%, 7.5%) Mg.

A partir de ces courbes, les valeurs du gap optique direct (E_g) en fonction du dopage par (Mg) ont été extraites. Les résultats sont illustrés dans le tableau (III.2).

Tableau.III.2: Tableau récapitulatif des résultats pour le gap optique direct.

Le dopage par Mg (%)	Sans dopage	2.5	5	7.5
Le gap direct (eV)	4.06	4.09	4.02	4.05

D'après ces valeurs, on remarque que; Le gap optique direct augment entre le dopage (0% et 2.5%) Mg, mais entre le dopage (2.5% et 5%) Mg, il est diminué, puis entre le dopage (5% et 7.5%) Mg, le gap optique direct augment. Sur la figure (III.9) nous représentons les dernières remarques.

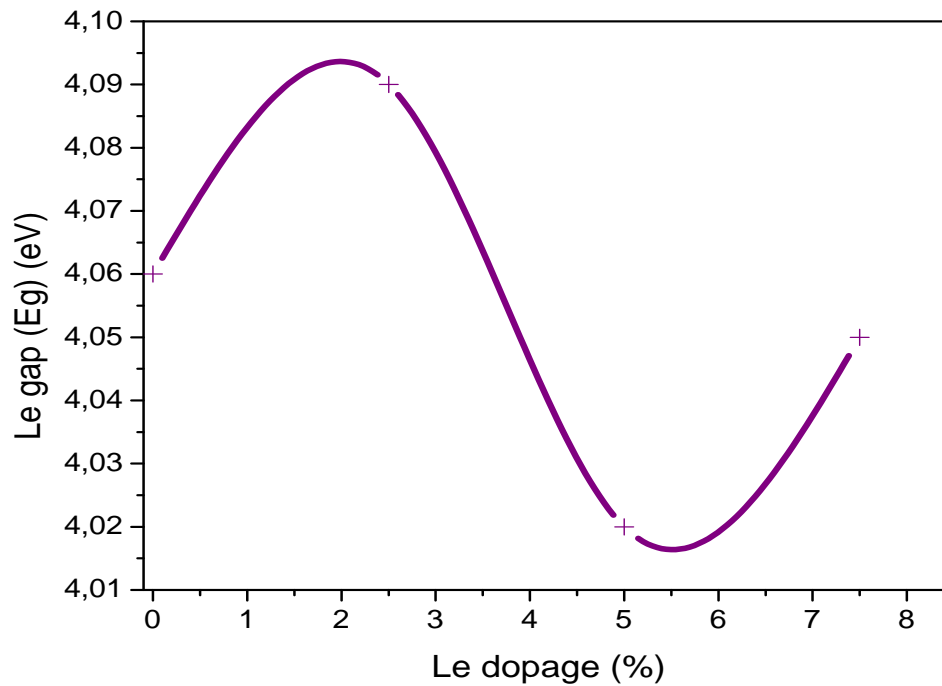


Figure.III.9: Le gap optique direct en fonction du dopage par (Mg)

- Pour un gap indirect :

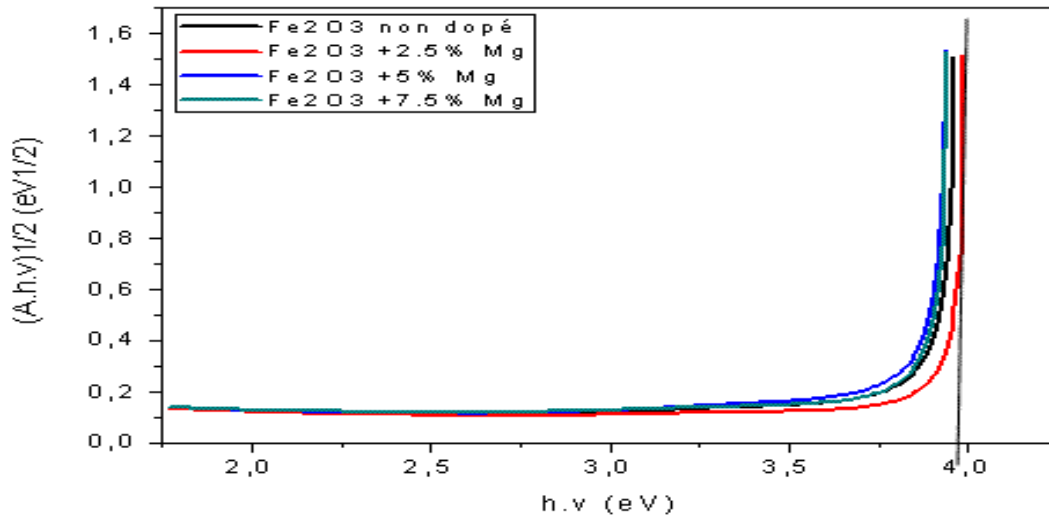


Figure.III.10: Les courbes du gap indirect (E_g) d'oxyde de fer non dopé et l'oxyde de fer dopé par (2.5%, 5%, 7.5%) Mg.

A partir de ces courbes, les valeurs du gap optique indirect (E_g) en fonction du dopage par (Mg) ont été extraites. Les résultats sont illustrés dans le tableau (III.3).

Tableau.III.3: Tableau récapitulatif des résultats pour le gap optique indirect.

Le dopage par Mg (%)	Sans dopage	2.5	5	7.5
Le gap indirect (eV)	3.95	3.98	3.92	3.94

D'après ces valeurs, on remarque que; Le gap optique indirect augment entre le dopage (0% et 2.5%) Mg, mais entre le dopage (2.5% et 5%) Mg, il est diminué, puis entre le dopage (5% et 7.5%) Mg, le gap optique direct augment. Sur la figure (III.11) nous représentons les dernières remarques.

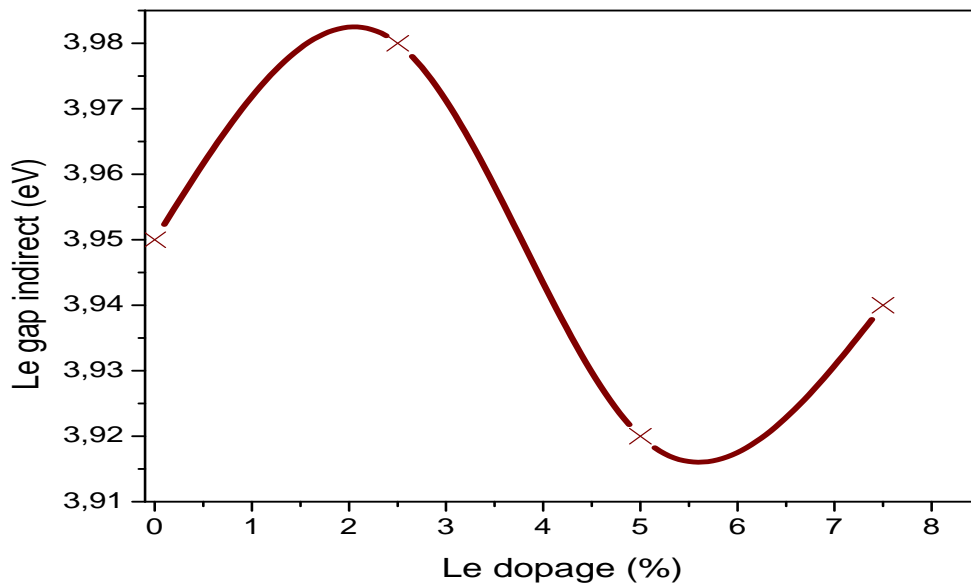


Figure.III.11: Le gap optique indirect en fonction du dopage par (Mg).

III.2.1.2. L'énergie d'Urbach (Eu):

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [13]:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp(h\nu/Eu) \quad (\text{III.6})$$

Avec; $A = \alpha \cdot d = -\ln(T)$

$$A = A_0 \cdot \exp(h\nu/Eu) \quad (\text{III.7})$$

En traçant $\ln(A)$ en fonction de $h\nu$, on peut accéder à la détermination de la valeur de **Eu**.

$$\ln(A) = \ln(A_0) + (h\nu)/Eu \quad (\text{III.8})$$

Où; **A**: Est l'absorbance de films, **A₀**: Est l'absorbance minimal, **T**: La transmittance. **(h.v)**: L'énergie d'un photon en eV, **Eu**: L'énergie d'Urbach.

Sur la figure (III.12); Nous avons rapporté les courbes d'énergie d'Urbach (Eu) d'oxyde de fer non dopé et l'oxyde de fer dopé par (2.5%, 5%, 7.5%) Mg.

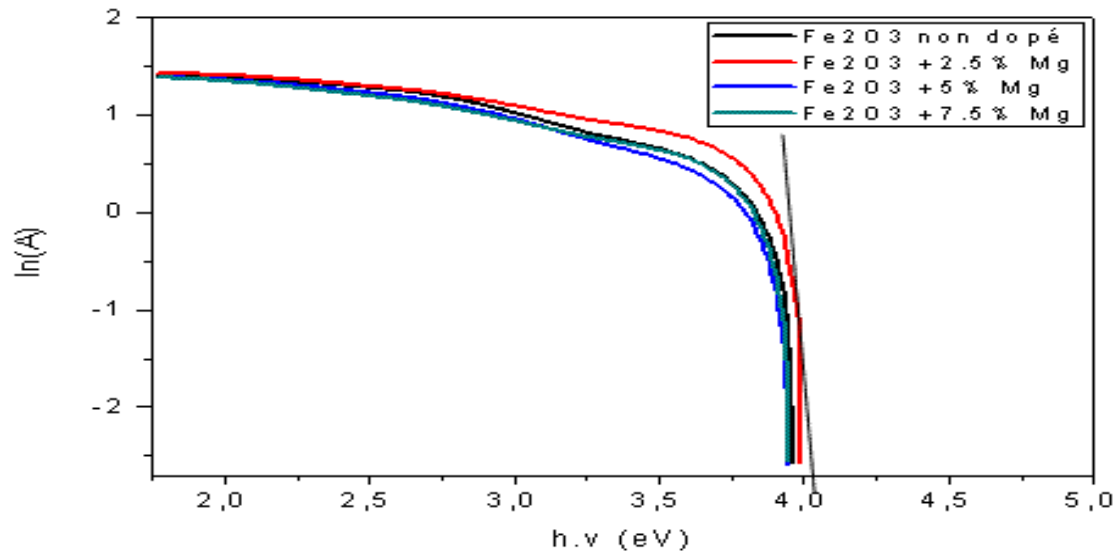


Figure.III.12: Les courbes d'énergie d'Urbach (E_u) d'oxyde de fer non dopé et l'oxyde de fer dopé par (2.5%, 5%, 7.5%) Mg.

A partir de ces courbes, les valeurs d'énergie d'Urbach (E_u) en fonction du dopage par (Mg) ont été extraites. Les résultats sont illustrés dans le tableau (III.4).

Tableau.III.4: Tableau récapitulatif des résultats pour l'énergie d'Urbach (E_u).

Le dopage par Mg (%)	Sans dopage	2.5	5	7.5
$1 / E_u$ (eV^{-1})	3.97	4.02	3.94	3.96
L'énergie d'Urbach (meV)	251.89	248.75	253.81	252.52

D'après ces valeurs, on remarque que; L'énergie d'Urbach (E_u) diminué entre le dopage (0% et 2.5%) Mg, mais entre le dopage (2.5% et 5%) Mg, il est augment, puis entre le dopage (5% et 7.5%) Mg, l'énergie d'Urbach (E_u) diminué. Sur la figure (III.13) nous représentons les dernières remarques.

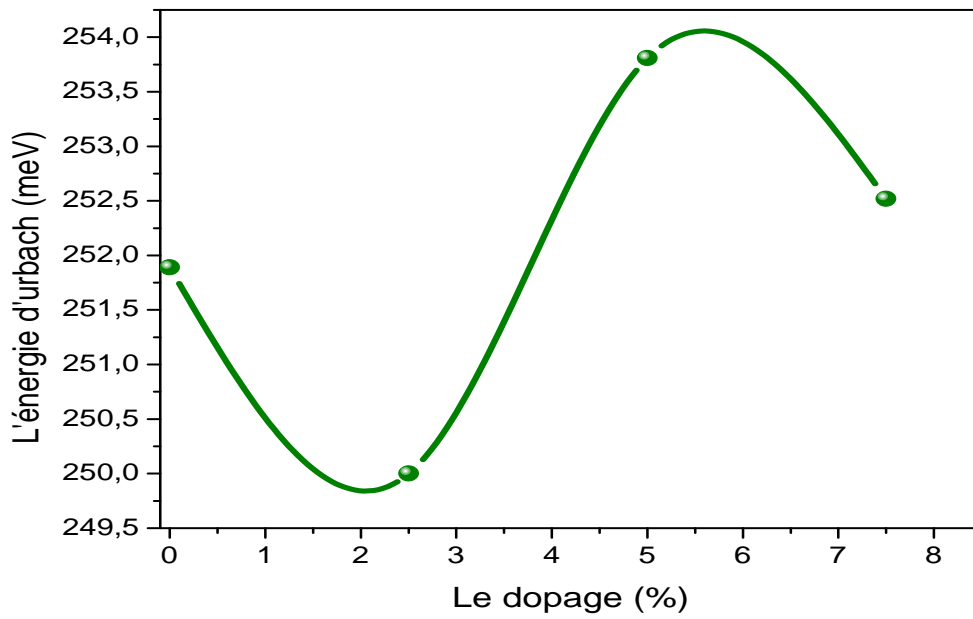


Figure.III.13: L'énergie d'Urbach (Eu) en fonction du dopage par (Mg).

III.3.Les propriétés électriques:

III.3.1.Les mesures des quatre points :

Sur la figure (III.14), nous avons représenté l'appareil des quatre points des notre étude à l'université de Biskra pour la caractérisation électrique.



Figure III.14: L'appareil des quatre points.

Les valeurs de nos mesures, ont été extraites. Les résultats sont illustrés dans le tableau (III.5).

Tableau.III.5: Tableau récapitulatif des résultats pour les mesures des (4) points.

L'échantillon	Sans dopage	2.5% Mg	5% Mg	7.5% Mg
Le courant (I) appliqué (μA)	0.001	0.005	0.005	0.005
La tension (U) mesurée (mV)	53.2	13.5	5.5	20.3

Pour calculer la résistance surfacique (Rs), on utilise la relation (II.6) dans le chapitre deux :

$$R_s = (\pi / \ln 2) \cdot (U/I) = \rho / t$$

A partir de ces valeurs dans le tableau (III.5) et la relation (II.6) dans le chapitre deux, nous calculons les résistances surfacique (Rs). Les résultats sont illustrés dans le tableau (III.6).

Le tableau.III.6: La résistance surfacique (Rs) en fonction du dopage par Mg.

Le dopage par Mg (%)	Sans dopage	2.5	5	7.5
La résistance surfacique (Ω) x10⁶	241.12	12.23	18.4	5

D'après ces valeurs, on remarque que; La résistance surfacique (Rs) diminué entre le dopage (0% et 2.5%) Mg, mais entre le dopage (2.5% et 5%) Mg, elle est augment, puis entre le dopage (5% et 7.5%) Mg, La résistance surfacique (Rs) est diminuée. Sur la figure (III.15) représente les dernières remarques.

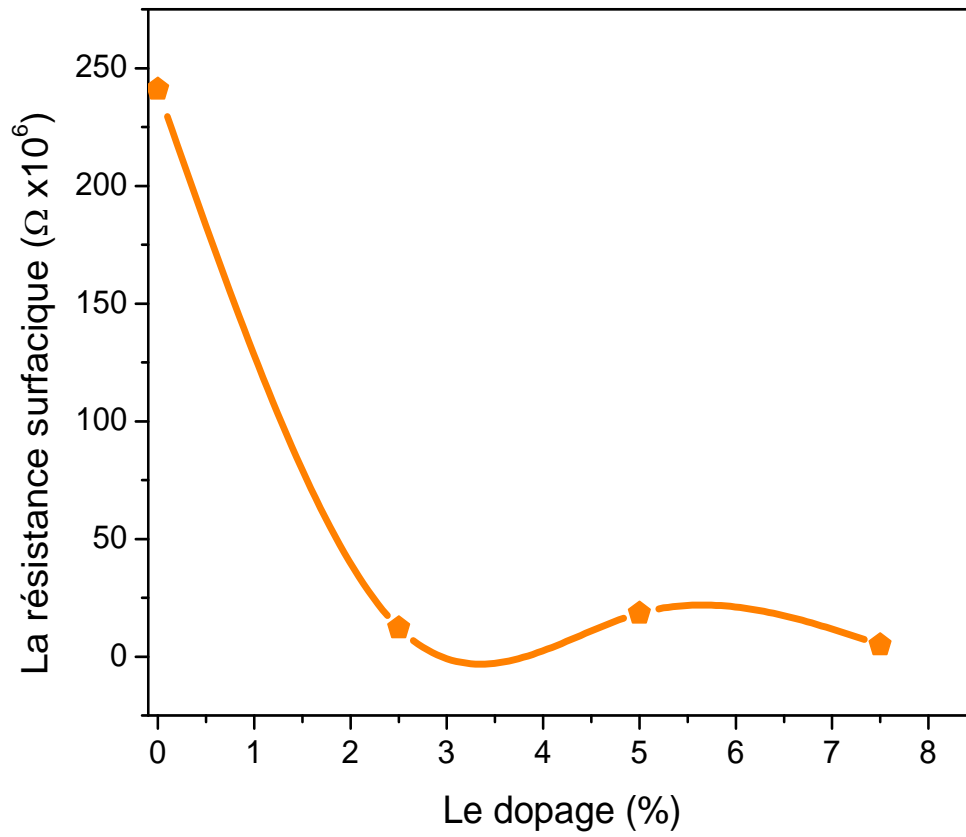


Figure.III.15: La résistance surfacique (Rs) en fonction du dopage par (Mg).

- Références bibliographiques:

- [1] TOUFIC JEAN DAOU," Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques", Thèse Doctorat, Université de Louis Pasteur -Strasbourg I, 2007.
- [7] MOHAMMAD SADIQ, GUL ZAMIN, RAZIA, MOHAMMAD ILYAS, "Synthesis and Characterization of Iron Oxide Nanoparticles Supported on Ziconia and Its Application in the Gas-Phase Oxidation of Cyclohexanol to Cyclohexanone", Modern Research in Catalysis, 2014, 3, 12-17.
- [9] IMANE BOUHAF KHERKHACHI," Study of Thin layers of Tin Sulfide (SnS) Elaborated by Chemical Means for technological applications", These de Doctorate, Med Khider University of Biskra,2017 .
- [10] LILIA BAGHRICHE," Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc et sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique", Thèse de Doctorat, Université Des Frères Mentouri – Constantine, 2015.
- [11] BAZINE ABDELMADJID," Elaboration par (SOL-GEL) et caractérisation d'oxyde métallique (TYPE : α -Fe₂O₃) aux propriétés photo catalytiques", Mémoire de Magister, Université des Frères Mentouri – Constantine1,2017 .
- [12] SAID BENRAMACHE, "Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium", Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider - Biskra, 2012.
- [13] HAFDALLAH ABDELKADER," Dépôt et Caractérisation des Electrodes en couches Minces Transparentes et Conductrices", Thèse Doctorat, Université Des Frères Mentouri – Constantine, 2016.

- [2] بغريش مريم, "تحضير و دراسة الخزفيات الباردة", مذكرة ماجستير, جامعة منتوري-قسنطينة, 2009.
- [3] زواي سهيلة, "دراسة الخزفيات الحيوية المكونة أساسا من الديوبسايد", مذكرة دكتوراه, جامعة قسنطينة 1, 2013.
- [4] سماحي إيمان, "تأثير المعالجة الحرارية على طبقات رقيقة من (TiO₂) مرسبة على مساند من الزجاج", مذكرة ماستر أكاديمي, جامعة قاصدي مرباح- ورقلة, 2014.
- [5] بودايرة بوخميس, "تحضير و دراسة الأغشية و حواملها انطلاقا من مواد خزفية", مذكرة دكتوراه, جامعة قسنطينة 1, 2013.
- [6] د بوزرارة فرحات, " تحضير ودراسة مرشحات انطلاقا من مواد خزفية مكونة أساسا من الكاولان والدولوما", مذكرة دكتوراه, جامعة منتوري قسنطينة, 2005.
- [8] بلعمري جمال, "دراسة خصائص الهيدروكسيابتايد المستخلصة من عظم البقر", مذكرة دكتوراه, جامعة قسنطينة 1 .

conclusion générale

❖ Conclusion générale:

Notre étude a pour objectif l'élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de fer dopé (2.5%, 5%, 7.5%) magnésium par la technique de spray pneumatique d'une part et la recherche des conditions optimales pour le perfectionnement du système de dépôt d'autre part. Le choix de cette méthode est justifié par sa simplicité, sa facilité de mise en œuvre et le non recours au pompage. Pour cela nous avons réalisé un système de dépôt qui repose sur le transport de la solution de départ à l'aide d'un compresseur sur une surface chauffée avec une température régulée (420°C). L'analyse des résultats de variations des propriétés des couches ont permis d'optimiser les paramètres de déposition pour conduire à des couches minces conductrices ayant une grande transparence. Nos couches minces sont des sérieux candidats pour être utilisés dans des applications optoélectroniques.

Dans ce travail nous avons élaboré une série de dépôt des films d'oxyde de fer avec différents paramètres pour étudier l'effet de le dopage (de 2.5% à 7.5%) et la nature du précurseur, (en l'occurrence Nitrate de Magnésium) sur, les propriétés optiques, structurales et électriques.

Les films minces élaborés ont subi une première caractérisation structurale par (DRX), par (FTIR), et la Spectrophotométrie UV-VISIBLE pour l'étude des propriétés optiques, et Le quatre points pour l'étude des propriétés électriques.

Les films réalisés ont été effectués sur des substrats en verre pour des raisons de connaissance de ces substrats et pour des raisons économiques. L'analyse par diffraction de rayon X (DRX) a confirmé que les couches sont amorphe avec faible Intensité, mais L'analyse par (FTIR) a confirmé que les vibrations des liaisons des (Fe-O) et (Mg-O), Sont existe dans la gamme (465cm^{-1} - 545cm^{-1}), avec les vibrations des liaisons des groupements des hydroxyles dans la gamme (3000cm^{-1} - 4000cm^{-1}). L'analyse par la spectroscopie UV-Visible, a permis de savoir quelques propriétés optiques qui incluent, le gap optique, spectres de transmission, l'énergie d'urbach. Les spectres montrent une moyenne transmittance dans domaine visible (jusqu'aux valeurs 55% - 65%). Le gap optique direct varie entre (4.02 et 4.09eV) et Le gap optique indirect varie entre (3.92 et 3.98eV) et le désordre varie (de 250 à 254meV). Les mesures électriques par la méthode à quatre pointes montrent que toutes les couches d'oxyde de fer dopé par le magnésium présentent une bon résistance surfacique, varie entre (5×10^6 et $19 \times 10^6 \Omega$) comparatif avec la couche d'oxyde de fer non dopé ($242 \times 10^6 \Omega$)

Résumé:

L'objectif de ce travail de mémoire est l'élaboration des couches minces d'oxyde de fer dopé (2.5%, 5%, 7.5%) magnésium par spray pneumatique sur des substrats en verre. Pour se faire, nous avons utilisé le chlorure de fer (FeCl_3) comme source d'élaboration des couches minces d'oxyde fer et le nitrate de magnésium ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) comme source de dopage. Les conditions du notre étude; (Température du substrat est 420°C , Distance entre le bec et le substrat est 20cm, Temps du dépôt est 4min, Concentration des solutions est 0.1M, Température du traitement est 400°C). Les résultats obtenus après les caractérisations par DRX, FTIR, UV-Visible et par la méthode à quatre pointes effectuées sur les films élaborés, L'analyse par diffraction de rayon X (DRX) a confirmé que les couches sont amorphe avec faible Intensité, mais L'analyse par spectroscopie (FTIR) a confirmé que les vibrations des liaisons des (Fe-O) et (Mg-O), Sont existe dans la gamme (465cm^{-1} - 545cm^{-1}), avec les vibrations des liaisons des groupements des hydroxyles dans la gamme (3000cm^{-1} - 4000cm^{-1}). L'analyse par la spectroscopie UV-Visible; montre une moyenne transmittance dans domaine visible de l'ordre (55% - 65%). Le gap optique direct varie entre (4.02 et 4.09eV) et Le gap optique indirect varie entre (3.92 et 3.98eV) et le désordre varie (de 250 à 254meV). Les mesures électriques par la méthode à quatre pointes montrent que toutes les couches d'oxyde de fer dopé par le magnésium présentent une bon résistance surfacique, varie entre (5×10^6 et $19 \times 10^6 \Omega$) comparatif avec la couche d'oxyde de fer non dopé par le magnésium ($242 \times 10^6 \Omega$).

Mots Clés : Couches minces, Oxyde de fer, Dopage, Spray pyrolyse pneumatique.

المخلص:

هدف المذكرة هو تحضير شرائح رقيقة من أكسيد الحديد مطعم ب (2.5 بالمائة , 5 بالمائة , 7.5 بالمائة) مغنيزيوم ، بواسطة تقنية الرش الهوائي على مساند من زجاج ، لأجل ذلك استعملنا كلوريد الحديد الثلاثي كمصدر لشرائح أكسيد الحديد، و نيترات المغنيزيوم كمصدر للتطعيم. شروط التجربة كانت كالآتي: (حرارة المسند 420 درجة مئوية، المسافة بين المسند و حامل المرش 20سم، زمن الترسيب 4 دقائق، تركيز المحلول 0.1 مول على اللتر، حرارة المعالجة (الحرارية) 400 درجة مئوية). النتائج خللت عبر؛ جهاز انعراج الأشعة السينية و جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء و جهاز مطيافية الأشعة (المرئية- فوق بنفسجية) وتقنية أربع نقاط. تحليل جهاز انعراج الأشعة السينية أثبت وجود بنية لا بلورية مع شدة ضعيفة جداً و لكن تحليل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء أثبت وجود اهتزازات روابط (حديد-أكسجين) و(مغنيزيوم-أكسجين) عند المجال $[465\text{سم}^{-1}$ - $545\text{سم}^{-1}]$ مع وجود مجموعات للهيدروكسيل و الماء الحر عند المجال $[3000\text{سم}^{-1}$ - $4000\text{سم}^{-1}]$ ، تحليل جهاز مطيافية الأشعة (المرئية- فوق بنفسجية) اظهر أن هناك نفاذية متوسطة في المجال المرئي تتراوح بين (55 و 65 بالمائة)، عرض النطاق الممنوع المباشر يتراوح بين (4.02 و 4.09 إلكترون-فولت)، عرض النطاق الممنوع الغير مباشر يتراوح بين (3.92 و 3.98 إلكترون-فولت)، ذبول طاقة أور باخ تتراوح بين (250 و 254 ميلي إلكترون-فولت)، قياسات تقنية أربع نقاط أظهرت أن كل الشرائح الرقيقة من أكسيد الحديد المطعمة بالمغنيزيوم لديها مقاومة سطحية جيدة تتراوح بين (5×10^6 و 19×10^6 أوم) مقارنة مع أكسيد الحديد الغير مطعم بالمغنيزيوم (242×10^6 أوم).

الكلمات المفتاحية: شرائح رقيقة، أكسيد الحديد، تطعيم، الرش هوائي الحراري.

Abstract :

The objective of this study is; elaboration of thin films of iron oxide doped (2.5%, 5%, 7.5%) magnesium by pneumatic spray pyrolysis technique at glass substrate, we use (FeCl_3) as precursor and ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) as source of doping. The conditions of our work are; (Temperature of substrate is 420°C , Distance between the beck and the substrate is 20cm, Temps of deposition is 4min, Concentration of solutions is 0.1M, Temperature of treatment is 400°C). For that, various techniques of investigation were used: The structural properties of the films were investigated by X-ray diffraction (XRD), and (FTIR) spectroscopy, and optical properties by the UV-Vis spectroscopy and electrical properties by four point technique. Structural analysis of iron oxide thin films by DRX has proved the structure amorphous. But (FTIR) spectroscopy has proved the liaison vibration (Fe-O) and (Mg-O), are exist between 465cm^{-1} and 545cm^{-1} with the liaison vibration (O-H) of hydroxyl and free water between (3000cm^{-1} - 4000cm^{-1}) analysis by spectroscopy UV-Visible; show that middle transmittance at domain visible (55% - 65%). the direct optical gap varied between (4.02 and 4.09eV) and the indirect optical gap varied between (3.92 et 3.98eV) and energy of urbach varied (de 250 à 254meV).the electrical measures by four point technique show that all the thin films of iron oxide doped by magnesium present good surface resistance, varied between (5×10^6 et $19 \times 10^6 \Omega$) comparative with the thin films of iron oxide no doped by magnesium ($242 \times 10^6 \Omega$).

Key Words: Thin films, Iron oxide, Doping, Pneumatic spray pyrolysis.