

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار ثليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Physique Appliquée

Par :

Melle Bouchemal Aicha

THEME

Etude de la nucléation et croissance des films minces réalisés par MOD

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr LAGOUNE Brahim

Mr ABDALLAH Abdelouhab

Mr BEN ARROUDJ Abdelkrim

Mr Guibadj Abdenacer

MCA

MAA

MAA

Pr

Président

Examinateur

Examinateur

Rapporteur

Année Universitaire 2017- 2018

Remerciements

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon Directeur de mémoire **Pr. Guibadj Abdenacer**. Je le remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé, votre grande gentillesse et pour la confiance que vous m'avez accordé en réalisant ce travail.*

*Nous sommes conscientes de l'honneur que nous a fait **Dr. LAGOUNE Brahim** en étant président du jury et **Mr. ABDALLAH Abdelouhab** et **Mr. BEN ARROUDJ Abdelkrim** d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

Je remercie ma famille pour son soutien. Merci à ma mère, spécialiste des coquilles.

Afin de n'oublier personne, mes vifs remerciements s'adressent à tous ceux qui m'ont aidée à la réalisation de ce modeste mémoire.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

*A mes parents pour leur amour inestimable, leur confiance, leur soutien,
leurs sacrifices et toutes les valeurs qu'ils ont su m'inculquer.*

A mes chers frères

A mes chères sœurs

A mes toute ma familles ainsi qu'à mes amis

À tous mes chers amis et mes collègues de l'Université de

AMAR TELIDJI,

A mes collègues et mes amies avec qui j'ai partagé des moments inoubliables voyant naitre cet œuvre.

Aicha

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Chapitre I : Rappels théoriques sur le comportement de la nucléation et de la croissance dans les films minces		
I.1	Variation de l'énergie libre à la nucléation d'une cristallite sphérique en fonction du rayon du germe.	4
I.2	Schéma du modèle de chapeau sphérique impliqué dans la nucléation hétérogène.	5
I.3	Diagrammes d'énergie libre pour un film amorphe obtenu par sol gel ou MOD, un film cristallin et un film fondu en équilibre avec le solide.	6
I.4	Schéma d'interfaces : (a) Cohérente, (b) incohérente et (c) semi cohérente	9
I.5	Schémas d'équilibre de l'angle diédrique aux interfaces : a) interfaces solide - vapeur, (b) solide - liquide, (c) liquide - vapeur.	10
I.6	Variation de la densité de germes critique en fonction de la température pour ΔG^* grand (en rouge) et ΔG^* petit (en bleu).	12
I.7	Evolution de la température en fonction du temps	14
I.8	Schéma illustrant l'énergie d'activation du saut E_a , et, ΔG_g^* la force $\left[PbZrO_3(\mu_4 - O)(OOCCH_3)(OCH_2CH_3)_7 \right]_2$ d'entraînement pour la croissance.	17
I.9	Acétate de Sr.	21
I.10	Échange protonique dans 2,4-pentanedione (ou acétylacétone).	21
I.11	Délocalisation des électrons par effet chélate.	22
Chapitre II : Résultats et discussions		
II.1	Nombre de nucleus en fonction de la température pour différents taux de montée.	26
II.2	Illustration montrant la définition de β à partir du pic de diffraction des rayons X	27
II.3	Comparaison des pics (200) de CeO ₂ pour différentes vitesses de chauffage	28
II.4	l'intensité intégrée du pic (200) pour différentes vitesses de chauffages.	29
II.5	Intensité du pic (200) de CeO ₂ pour deux recuit un RTA et l'autre Flash	30

Acronymes et abréviations

Symbol	Désignation.
CO ₂	Dioxyde de carbone.
FWHM	Full Which at Half Maximum (largeur à mi hauteur).
MOD	Metal Organic Deposition.
STO	SrTiO ₃ .
V	le volume de germe.
A	le volume de germe dans la phase amorphe.
ΔG_v	la différence d'énergie libre par unité de volume.
ΔG_e	la différence d'énergie élastique ou énergie de contrainte élastique par unité de volume.
γ	l'énergie d'interface de la surface récemment formée.
ΔG_{hetero}	la barrière de la nucléation hétérogène.
$\gamma_{sa} \cdot \gamma_{sc}$ et γ_{ca}	respectivement les énergies interfaces nouvellement créées entre le germe et la matrice le germe et le substrat.
a	représente la partie amorphe.
s	représente le substrat.
c	indique le germe cristallin
T	respectivement la chaleur de fusion, la température de fusion, et la température réelle
γ_{ss} , γ_{sv} , et γ_{LV}	respectivement les énergies, solides-solides (joint de grains), solide - vapeur, solide - liquide, et de liquide – vapeur.
ψ , ϕ , et θ	respectivement les angles diédriques du solide - vapeur, du solide - liquide, et de l'angle de mouillage.
V	la fréquence d'un saut d'un atome à travers l'interface.
V_0	la fréquence de vibration d'un atome

R	la constante des gaz parfait
E_{nj}	l'énergie d'activation vraie de la $j^{\text{ème}}$ étape
ΔH_{ni}	la variation d'enthalpie de toutes les étapes i précédant l'étape j .
N	nombre de nucleis
k	constante de Boltzmann
h	constante de Planck
E_n	l'énergie d'activation apparente de nucléation
N_o	le nombre de sites de nucléation potentielle par unité de volume.
ν	le taux de transformation [s-1]
E_a	l'énergie d'activation du saut atomique
Θ	l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans
d_{hkl}	la distance interréticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k et l)

Sommaire

Introduction générale	1
chapitre I : Rappels théoriques sur le comportement de la nucléation et de la croissance dans les films minces	3
I. 1. Introduction	4
I. 2. Rappels théoriques sur le comportement <i>de la nucléation et de la croissance dans les films minces</i>	4
I. 2. a. Nucléation	
I. 2. b. Énergie libre de volume	6
I. 2. c. Énergie interfaciale	9
I. 2. d. Énergie de liaison	11
I. 2. e. Taux de nucléation	12
I. 2. f. Mécanisme de nucléation en régime dynamique	13
I. 2. g. Croissance	16
I. 2. g. Croissance en phase amorphe	16
I.3.Chimie des précurseurs	18
I.3.1. Processus de la décomposition métallo - organique (MOD)	19
I. 3.1.a. Carboxylates	20
I.3.1.b. β -dicétonates	20
I.3.1. c. Processus hybrides et cas des multiéléments	21
I. 3.1.d. Stabilisation des alkoxydes : formation de chelates	22
I. 3.2. Avantages et inconvénients des différents procédés	22
I. 4. Conclusion.	23
chapitre II : Résultats et discussions	24
II.1.Introduction.	25
II. 2. Effet du taux de montée en température.	25

II.3.Méthodes de caractérisation	26
II.3.1. Diffraction de rayons X :	26
II.3.1.1 Principe :	26
II.4 Détermination des contraintes et de la taille des grains :	27
II.4.1. Taille des gains	27
II.5. Influence de la vitesse de montée	27
II. 6. Recuit thermique rapide (RTA)	30
II.7. Conclusion	31
Conclusion générale	33
Références	34

Introduction générale

Introduction générale

Ce travail de mémoire de master a pour but d'étudier l'influence de la vitesse de montée sur les phénomènes de la nucléation et de la croissance dans les couches minces élaborer par la technique Mégato organique sur un substrat monocristallin.

Cette étude a pour objectif de voir la taille des grains en fonction de la vitesse de montée au cours de la pyrolyse de la couche réalisée par MOD.

Au chapitre I nous traitons l'aspect théorique, notamment sur les différents phénomènes du comportement de la nucléation et de la croissance dans les films minces. Une simulation du nombre des nucléus au cours de la nucléation en régime dynamique a été faite.

Dans Le second chapitre nous présentons les prédictions de la simulation de la nucléation en régime dynamique ainsi que le calcul des taille de gains pour différents vitesse de montée (100°C/h, 850°C/h, flash et recuit thermique rapide (rapid Thermal annealing RTA)).

Chapitre I

**Rappels théoriques sur le
comportement de la
nucléation et de la croissance
dans les films minces**

I. 1. Introduction

Dans ce chapitre on rappelle la théorie sur le comportement de la nucléation et de la croissance dans les films minces. Une approche pour la nucléation en régime dynamique est revue qui utilise la vitesse de montée au cours des traitements thermiques comme paramètre. Nos films ont été déposés par la méthode MOD.

I. 2. Rappels théoriques sur le comportement de la nucléation et de la croissance dans les films minces

I. 2. a. Nucléation

Pour modéliser les transformations de cristallisation d'un film mince nous faisons appel aux mécanismes de nucléation hétérogène à l'interface substrat/film et à ceux de nucléation homogène pouvant se produire dans le cœur du film. Ainsi nous explicitons dans la suite les forces mises en jeu et les barrières thermodynamiques à la nucléation homogène et hétérogène [1- 3]. Nous considérons dans cette partie des films obtenus par sol gel ou MOD dans lesquels toute la matière est déposée au début du processus au contraire des techniques physiques dans lesquelles la matière est apportée progressivement. De ce point de vue les films que nous traitons se comportent comme des céramiques très minces où les énergies de surface vont jouer un rôle prépondérant.

Pour la nucléation homogène d'une cristallite sphérique à l'intérieur d'un film amorphe la variation de l'énergie libre de Gibbs est donnée par :

$$\Delta G_{Homo} = V.(\Delta G_v + \Delta G_e) + A.\gamma \quad (I. 1)$$

Où V est le volume de germe, A est surface du germe dans la phase amorphe d'où il est issu, ΔG_v est la différence d'énergie libre par unité de volume, ΔG_e est la différence d'énergie élastique ou énergie de contrainte élastique par unité de volume et γ est l'énergie d'interface de la surface récemment formée. Sur la [figure I.1](#) nous montrons la variation de l'énergie libre d'une couche mince amorphe dans laquelle commence la nucléation d'une cristallite sphérique.

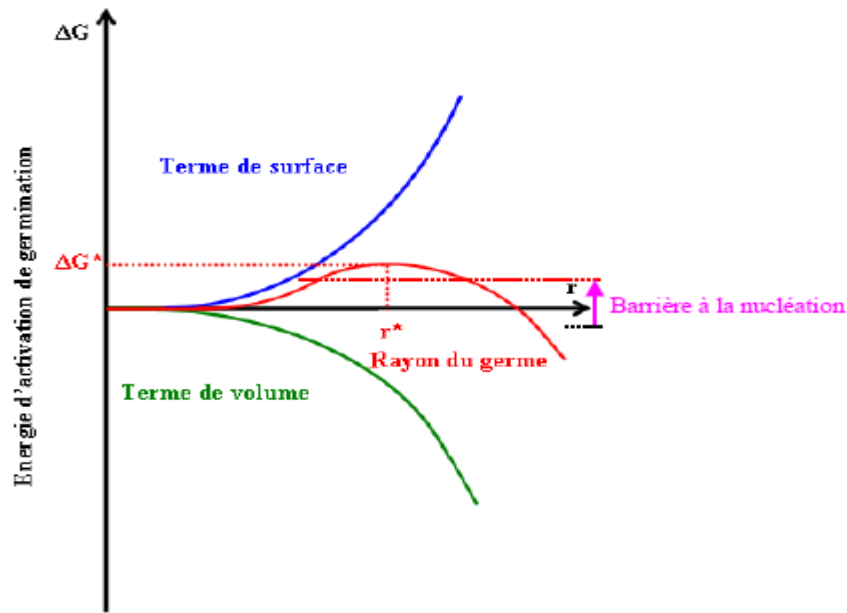


Figure I. 1. Variation de l'énergie libre à la nucléation d'une cristallite sphérique en fonction du rayon du germe.

L'énergie libre au début de la cristallisation du système (films amorphe et germe) est associée à l'augmentation de l'énergie de surface du système dans lequel se produit des germes sous critique. Avec l'augmentation de la taille des germes, le terme d'énergie libre de volume devient dominant, il en résulte une diminution de l'énergie libre du système. Le résultat de ces deux effets compétitifs donne un maximum à l'énergie libre, appelée barrière d'énergie libre de nucléation. Les germes de rayon inférieur au rayon critique ($r < r^*$), c'est à dire les germes sous critique tendent à être consommés et ceux avec des rayons plus grand que la valeur critique ($r > r^*$) tendent à se développer. Ces deux tendances se produisent parce qu'elles mènent à diminuer l'énergie libre globale du système. La barrière d'énergie pour une nucléation homogène stable est donnée par annulation de la dérivée de l'équation (I. 1):

$$\Delta G_{\text{hom}o}^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3.(\Delta G_v + \Delta G_e)^2} \quad (\text{I.2})$$

Les inhomogénéités, telles que les surfaces internes et externes ou autres défauts, peuvent réduire de manière significative la barrière d'énergie de nucléation. Ainsi la nucléation qui est plus stable thermodynamiquement sur ces emplacements est désignée comme nucléation hétérogène. Un germe ayant la forme d'un chapeau sphérique provoque une augmentation d'énergie de surface plus faible que la sphère de rayon équivalent demandée par la nucléation homogène. La

forme du chapeau et ainsi l'énergie de barrière de nucléation dépendent de la combinaison des forces de tension de surface. Le rapport entre ces forces est donné par:

$$\gamma_{sa} = \gamma_{ca} \cos(\theta) + \gamma_{sc} \quad (\text{I. 3})$$

Où l'indice s représente le substrat, c indique le germe cristallin et a représente la partie amorphe. L'énergie interfaciale entre la partie amorphe et le substrat est γ_{sa} , γ_{sc} et γ_{ca} sont respectivement les énergies interfaces nouvellement créées entre le germe et la matrice, le germe et le substrat. L'angle de contact entre le germe et le substrat est θ , et la barrière d'énergie de nucléation réduite proportionnellement à $\cos \theta$. Un schéma du modèle sphérique de la nucléation hétérogène sur un substrat est illustré sur la figure I.2. Dans cette représentation l'angle de contact est approximativement 60° , ce qui diminue la barrière de nucléation d'environ 50%. La relation entre la barrière d'énergie de nucléation hétérogène et de nucléation homogène peut être décrite plus exactement en fonction de l'angle de contact,

pour $\theta \neq 0$, selon :

$$\Delta G_{hetero} = \frac{16\pi\gamma^3}{3.(\Delta G_v + \Delta G_e)^2} \times \frac{(2 + \cos \theta)(1 + \cos \theta)}{4} \quad (\text{I.4})$$

Où ΔG_{hetero} est la barrière de la nucléation hétérogène.

Dans l'équation. I. 4, on remarque que lorsque l'angle de contact θ tend vers zéro l'expression dépendant de θ tend vers zéro, et par conséquent, la barrière de nucléation s'annule. Cependant, la cristallisation dans ces conditions n'est généralement pas observée à basse température en raison de la « barrière cinétique » à la cristallisation car la mobilité atomique est suffisamment réduite pour ralentir les phénomènes de transport requis pour la formation de l'état cristallin.

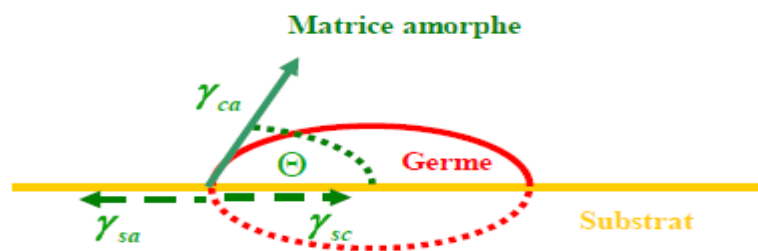


Figure I. 2. Schéma du modèle de chapeau sphérique impliqué dans la nucléation hétérogène.

I. 2. b. Énergie libre de volume

La force d'entraînement du processus de nucléation est la différence entre de l'énergie libre en volume du film amorphe obtenu par sol gel ou MOD et celle du film cristallin, comme

illustré sur la **Figure I. 3**. L'état d'énergie libre plus élevé du film amorphe comparé au film fondu est dû à une faible densité, à une grande surface développée et à une grande quantité en hydroxyle du film [4] ou aux liaisons organiques du polymère. Cependant, cette différence d'énergie libre de volume peut être réduite par des processus de relaxation structural, qui se produisent lors de nucléation dans les matrices amorphes [5- 7]. La relaxation structurale consiste en un réarrangement des atomes dans une structure plus favorable énergétiquement et plus proche de celle du solide, par rupture de liaisons ou par des modifications des angles de liaisons et des longueurs de liaisons, sans par autant former réellement une phase cristalline. La relaxation structurale est favorisée si la diffusion est cinétiquement limitée (c'est à dire à basse température) [7].

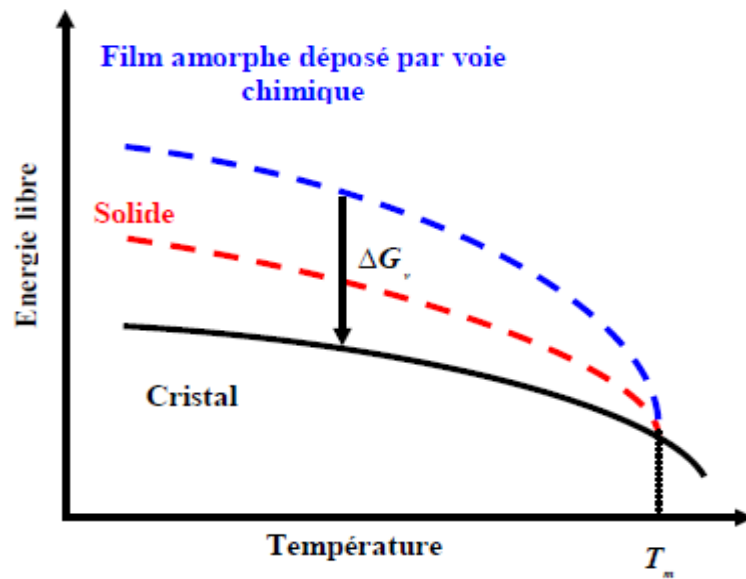


Figure I. 3. Diagrammes d'énergie libre pour un film amorphe obtenu par sol gel ou MOD, un film cristallin et un film fondu en équilibre avec le solide [4].

La différence d'énergie libre de volume entre le film fondu et la phase cristalline est donnée par des grandeurs thermodynamiques classiques:

$$\Delta G_v = \Delta H_f - \int_T^{T_m} \Delta C_p dT - T \cdot \Delta S_v \quad (I.5)$$

avec

$$\Delta S_v = \Delta S_f - \int_T^{T_m} \Delta C_p \frac{dT}{T} \quad (I.6)$$

où ΔH_f est l'enthalpie de fusion, ΔS_f l'entropie de fusion, T_m est la température de fusion, et ΔC_p est la différence de la capacité calorifique entre la phase cristalline et la phase amorphes

Initiale , $\Delta C_{p-crvst} - \Delta C_{p-amor}$. Cette théorie est faite pour la phase fondue. Nous admettons comme d'autres qu'elle peut être étendue à la phase amorphe.

La différence d'énergie libre de volume peut être calculée directement en employant les équations I.5 et I.6 et en utilisant les valeurs connues de la température de cristallisation. Cependant, seulement quelques mesures de capacité calorifique ont été effectuées sur les matériaux amorphes [8]. Pour surmonter cette limitation, des approximations doivent être utilisées pour estimer le changement d'énergie de volume à la cristallisation. En 1950, Turnbull [9] a dérivé une approximation pour la variation d'énergie libre molaire naissante au cours de la cristallisation d'un liquide surfondu. Il a supposé que la différence de l'énergie libre de volume entre les deux phases était nulle à la fusion, parce que ces phases sont en équilibre l'une avec l'autre.

En substituant l'expression de l'entropie

$$\Delta S_v = \frac{\Delta H_f}{T_m} \quad (\text{I. 7})$$

dans la loi fondamentale de la thermodynamique

$$\Delta G_v = \Delta H_s - T \cdot \Delta S_v \quad (\text{I. 8})$$

Turnbull a obtenu une expression pour l'énergie libre de volume, en supposant qu'il n'y a pas de changement de la capacité calorifique entre les deux états ($\Delta C_p = 0$):

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_f (T_m - T)}{T_m} \quad (\text{I. 9})$$

Où ΔH_f , T_m et T sont respectivement la chaleur de fusion, la température de fusion, et la température réelle. Cette expression linéaire offre une approximation raisonnable pour de faibles surfusions (plus petites que 50°C ou $0.1 \cdot T_m$) [10, 11] dans les systèmes vitreux, et est bien vérifiée dans les métaux purs, où ΔC_p est très petit [11]. Cependant, pour une large gamme de surfondus comme les alliages vitreux ou les polymères, l'expression simple de Turnbull devient invalide, à cause de la différence entre la capacité calorifique des phases surfondues et fondues.

Dans la suite, Hoffman [12], Thompson et Speapen [11] ont développé des approximations alternatives, qui sont respectivement appropriées aux matériaux de grand et de petit ΔC_p , bien qu'ils n'exigent aucune connaissance exacte de ΔC_p . De grandes variations de la capacité calorifique ont été observées dans des matériaux ayant des températures de transition vitreuses différentes, notamment dans les verres, ou des polymères, alors que de petites différences de

capacité calorifiques sont observées dans les métaux amorphes ou les alliages, aussi bien que dans la plupart des oxydes amorphes dérivés des méthodes sol gel [11]

Les approximations de Hoffman et de Thompson sont données par :

$$\Delta G_V = \frac{\Delta H_f (T_m - T)}{T_m} \left(\frac{T}{T_m} \right) \quad (\text{Hoffman; grand } \Delta C_p) \quad (\text{I. 10})$$

Et

$$\Delta G_V = \frac{\Delta H_f (T_m - T)}{T_m} \left(\frac{2T}{T_m + T} \right) \quad (\text{Thompson; petit } \Delta C_p) \quad (\text{I. 11})$$

Où $\frac{T_m - T}{T_m}$ est appelée surfusion

Ces approximations concernant un fondu ont été calculées pour le liquide en équilibre avec les matériaux vitreux (verre) et sont basées sur la condition que la fusion est refroidie sous T_m en évitant la nucléation de la phase cristalline thermodynamique stable qui conduit à la formation des matériaux vitreux ou amorphes. Les amorphes dérivant du processus sol gel ou MOD sont créés très en dessous de la température de transition vitreuse où disparaît le volume libre et conduisent donc à des phases de volume molaire plus grand (structure plus ouverte) et ayant une énergie libre de volume plus élevé, comme montré [figure I. 3](#).

I. 2. c. Énergie interfaciale

L'énergie interfaciale est, par définition, l'énergie exigée pour créer une unité structurale à la surface [13]. Si une des phases est gazeuse, l'énergie interfaciale s'appelle aussi l'énergie de surface. Pour les interfaces solides, l'énergie interfaciale peut également être définie comme le travail idéal de clivage par unité de surface pour créer la nouvelle surface [14]. Dans la réalité le clivage n'est pas idéal, parce que le travail doit être dépensé dans une déformation plastique et est évacuée sous forme de chaleur.

Il est généralement supposé qu'un germe homogène dans une matrice amorphe est de forme sphérique (ou légèrement ellipsoïde) dû à la minimisation du rapport surface/volume [15]. A mesure que le rayon critique augmente, ce rapport diminue, et d'autres effets, incluant des énergies interfaciales anisotropes peuvent devenir dominants [15]. Dans ces conditions, il pourrait être thermodynamiquement plus favorable de former une cristallite non sphérique ou même de forme rectangulaire ou triangulaire, afin de minimiser les surfaces de forte énergie ou certaines orientations du cristal. Comme la taille d'un germe dérivé des procédés sol gel ou MOD est approximativement 2 nm, le rapport surface/volume vaut $3 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$ donnant un rôle prépondérant à la surface. Pendant le processus de croissance, ce rapport diminue de manière

significative, et à 50 nm, taille typique de grains obtenus en couches minces par sol gel [16], il est 25 fois plus petit.

Les interfaces cristal/cristal peuvent être classées en trois différentes catégories selon la cohérence de l'interface. Un schéma des trois types d'interfaces, cohérente, semi cohérente, et incohérente, est montré sur la **figure I. 4**. Dans les interfaces cohérentes (I.4.a), nous trouvons une bonne continuité des plans atomiques et des rangées atomiques à travers l'interface, alors que pour l'interface incohérente (I.4.b), l'assemblage atomique est suffisamment faible pour qu'il n'y ait aucune correspondance entre les plans atomiques et les rangées en travers de l'interface, même localement. Les interfaces Semi cohérentes (I.4.c) sont les interfaces les plus communes, et montrent un certain degré d'arrangement atomique, où la continuité des plans du réseau et les rangées existent seulement localement dans quelques régions le long de l'interface. C'est le cas pour les hétéro-épithaxies que forment nos matériaux. Les contraintes à l'interface sont dues aux désaccords de maille des deux matériaux, et sont principalement prise en compte par leur dislocations à proximité du plan de l'interface (I.4.c). Les valeurs typiques d'énergie interfaciale pour les interfaces cohérentes, semi cohérentes, et incohérentes sont respectivement 0.05- 0.2 J/m², 0.2-0.8 J/m², et 0.8-2.5 J/m², [17]. En comparaison, les énergies de surface des métaux et des oxydes sont généralement de l'ordre de 1.0-5.0 J/m² (mesurées sous vide [2]).

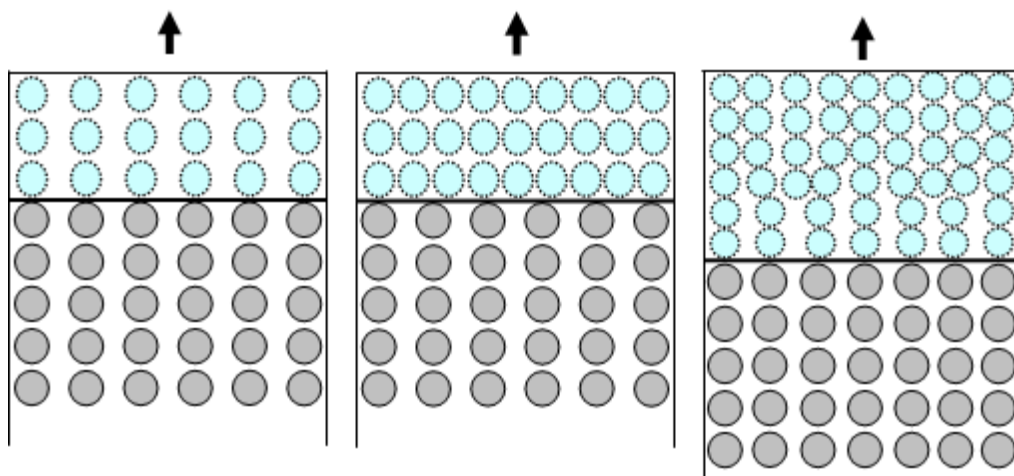


Figure I. 4. Schéma d'interfaces : (a) Cohérente, (b) incohérente et (c) semi cohérente [18].

La technique des équilibres multiphasées est la méthode la plus commune pour la mesure des angles diédriques en équilibre au joint de la frontière d'interphase, comme la **figure I.5** le montre pour le cas de deux grains. Les angles diédriques en équilibre sont reliés par les rapports :

$$\gamma_{ss} = 2\gamma_{sv} \cdot \cos\left(\frac{\psi}{2}\right) \quad (\text{I.12})$$

$$\gamma_{ss} = 2\gamma_{SL} \cdot \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) \quad (\text{I.13})$$

$$\gamma_{ss} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos(\theta) \quad (I.14)$$

où γ_{ss} , γ_{sv} , et γ_{LV} sont respectivement les énergies, solides-solides (joint de grains), solide - vapeur, solide - liquide, et de liquide - vapeur, alors que ψ , ϕ , et θ sont respectivement les angles diédriques du solide - vapeur, du solide - liquide, et de l'angle de mouillage.

Des valeurs pour les énergies d'interfaces peuvent être estimées par des simples calculs basés sur les modèles des liaisons interrompues [17,19]. Howe [17], a calculé l'énergie d'interface du système Or / Nickel et a trouvé une valeur de (0,107 J/ m²), qui est de 30% plus élevé que la valeur expérimentale déterminée (0,071 J/m²) [21]. Ceci prouve que ce modèle simple surestime l'énergie de surface réelle de manière significative, parce qu'il ne permet pas la relaxation des atomes, ou un réarrangement pour minimiser toute l'énergie de surface ou l'énergie d'interface.

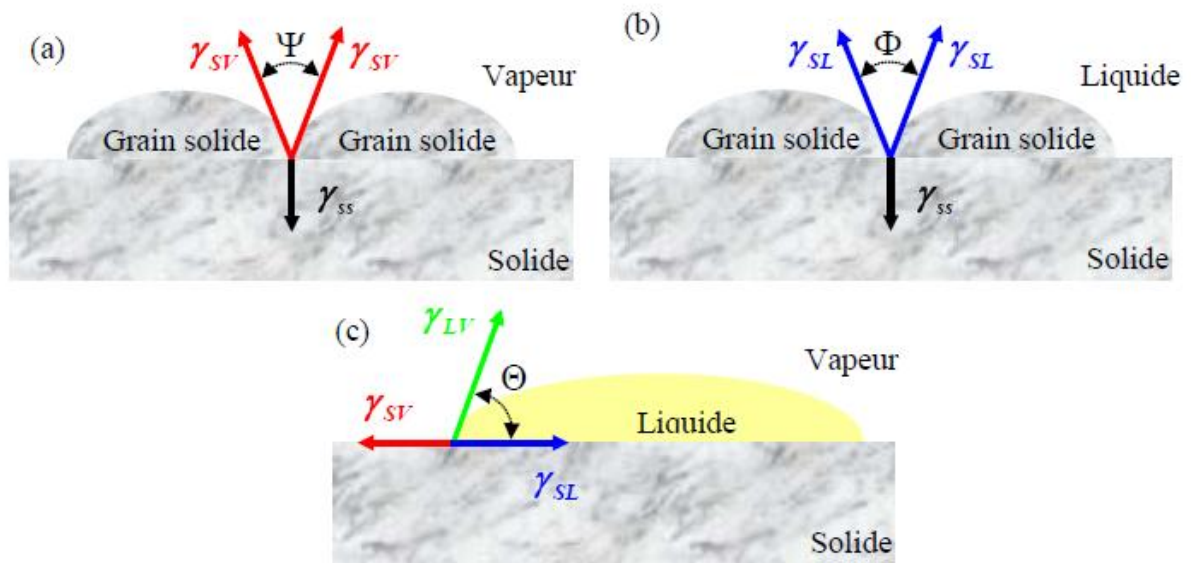


Figure I. 5. Schémas d'équilibre de l'angle diédrique aux interfaces : a) interfaces solide - vapeur, (b) solide - liquide, (c) liquide - vapeur [2,20].

I. 2. d. Énergie de liaison

La nucléation et d'autres transformations impliquent généralement des changements de volume entre la phase parente et la phase cristalline nouvelle. Si la phase parente est liquide ou vapeur, la faible viscosité de la matrice compense par écoulement l'effort de déformation dû au changement de volume [21,22]. Dans ce cas l'énergie élastique (de l'éq. I.1) n'a pas de rôle principal, et sa contribution dans la variation de l'énergie libre peut être négligée.

Dans les systèmes cristallins rigides, la matrice cristalline peut être contrainte par les volumes transformés, avant que la relaxation plastique (dislocation, fluage,..) se produise [15]. Dans ce cas, l'énergie élastique doit être prise en compte. Comme nous avons distingué par l'énergie interfaciale le caractère cohérent ou non de l'interface nous devons distinguer pour

l'énergie élastique les interfaces cohérentes et non cohérentes [15]. Remarquons que cette différence disparaît dans le cas d'un germe sphérique, car l'énergie d'interface domine dans les germes critiques en raison du rapport très élevé surface/volume [15].

L'énergie de contrainte élastique incohérente est plutôt associée à une variation de volume qui est fonction du volume du cristal, qu'à certains types de plans cristallins. Ainsi l'énergie de contrainte élastique est inférieure à l'énergie élastique car la contribution de la contrainte de cisaillement à l'énergie de contrainte élastique incohérente est supposée nulle [15].

Il y a peu d'exemple d'études de l'énergie de contrainte élastique au cours de la nucléation dans les matériaux non amorphes. Dans les matériaux amorphes DeCristofaro et al [23] ont étudiés la densité des métaux amorphes magnétique au cours de la nucléation en utilisant un lecteur magnétique à haute définition. Ils ont montré que la contrainte d'élongation causée par la nucléation était entièrement compensée par la matrice amorphe. La plus forte contrainte était trouvée à proximité de l'interface et un changement du champ de contrainte détecté dans la matrice jusqu'à une distance égale à 5 fois la taille du nucleus (5nm). Cependant, ces contraintes sont faibles, en raison de la grande flexibilité des liaisons et de leurs angles [24]. Il n'y a pas d'indication de contrainte à l'intérieur d'un nucleus. Ces données sont confirmées par simulation en utilisant la dynamique moléculaire [25].

I. 2. e. Taux de nucléation

Selon la théorie classique de la nucléation, la densité de germes critiques produite par unité de temps et supposée pour une montée instantanée à la température T est donnée par :

$$n^* = N_v \exp\left(\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (\text{I. 15})$$

où N_v est le nombre de molécules par unité de volume pour une nucléation homogène ou la densité de sites de nucléation sur l'interface dans le cas d'une nucléation hétérogène. ΔG^* est la barrière d'énergie libre de nucléation. Sur la **figure I. 6** nous présentons la variation de la densité de germes critiques en fonction de la température pour un ΔG^* grand et un ΔG^* petit.

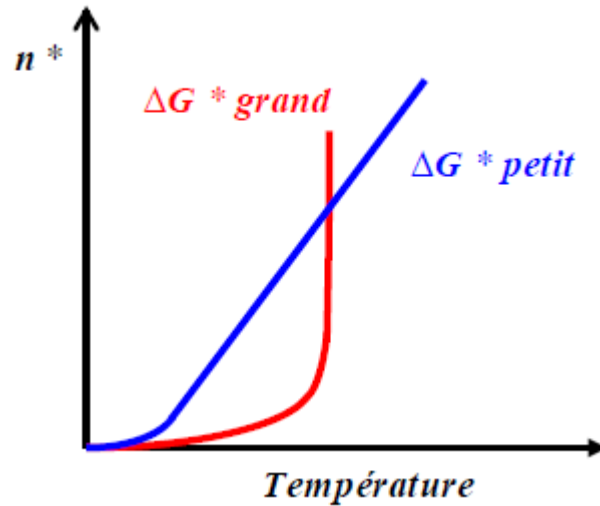


Figure I. 6. Variation de la densité de germes critique en fonction de la température pour ΔG^* grand (en rouge) et ΔG^* petit (en bleu).

Le nombre de germes stables ainsi formés avec le temps par unité de volume peut être exprimé comme :

$$I_v = v.n^* \quad (\text{I.16})$$

Où V est la fréquence d'un saut d'un atome à travers l'interface.

La dépendance avec la température de la fréquence du saut est donnée par :

$$V = V_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{I.17})$$

Où V_0 est la fréquence de vibration d'un atome, R est la constante des gaz parfait et E_a est l'énergie d'activation pour le saut atomique.

En conclusion, substituant les équations I. 15et I. 17dans I.16, le taux de nucléation peut être écrit

$$I_v = V_0 N_v \left[\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \right] \cdot \left[\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \right] \quad (\text{I.18})$$

I. 2. f. Mécanisme de nucléation en régime dynamique

La nucléation a une grande influence sur la cristallisation. Il est donc nécessaire de traiter le mécanisme de la cristallisation à partir du stade de nucléation.

La nucléation se produit de préférence à l'interface matrice – substrat, par conséquent, en première approximation, on peut considérer que la nucléation est une germination aléatoire. Ainsi, dans ce paragraphe, nous pouvons formuler les hypothèses suivantes pour le processus de nucléation:

- a. L'interface du substrat est supposé homogène et isotrope,

b. la nucléation s'effectue:

- soit en une seule étape et l'énergie d'activation apparente de nucléation E_n est l'énergie d'activation vraie,
- soit en une succession de plusieurs étapes dont l'une, la $j^{\text{ème}}$ est très lente, toutes les autres étant suffisamment rapides pour être considérées comme équilibrées.

Dans ce cas, on se ramène au processus précédent en posant que l'énergie d'activation apparente de nucléation est égale à [29- 31]:

$$E_n = E_{nj} + \sum_{i=1}^{i=j-1} \Delta H_{ni} \quad (\text{I. 19})$$

Où E_{nj} est l'énergie d'activation vraie de la $j^{\text{ème}}$ étape et ΔH_{ni} la variation d'enthalpie de toutes les étapes i précédant l'étape j .

c. les N_o sites de nucléation potentielle initiaux ont tous la même probabilité de devenir des nucléis en état de croître.

Dans ces conditions, d'après P. Barret [32], cette transformation peut être traitée suivant la théorie du complexe activé. Ainsi, lorsque l'échantillon est isotherme à la température T , il se crée au sein de l'interface du substrat, au cours du temps t , un nombre N de nucléis donné par la relation:

$$N = N_o [1 - \exp\{-k_0(T)t\}] \quad (\text{I.20})$$

avec

$$K_0(T) = \frac{KT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_n}{K}\right) \exp\left(-\frac{E_n}{KT}\right) \quad (\text{I. 21})$$

où k constante de Boltzmann, h constante de Planck, ΔS_n l'entropie d'activation de nucléation, E_n l'énergie d'activation apparente de nucléation, et N_o le nombre de sites de nucléation potentielle par unité de volume.

En régime dynamique, on peut considérer la montée en température comme une succession d'isothermes de durée dt (figure I. 7).

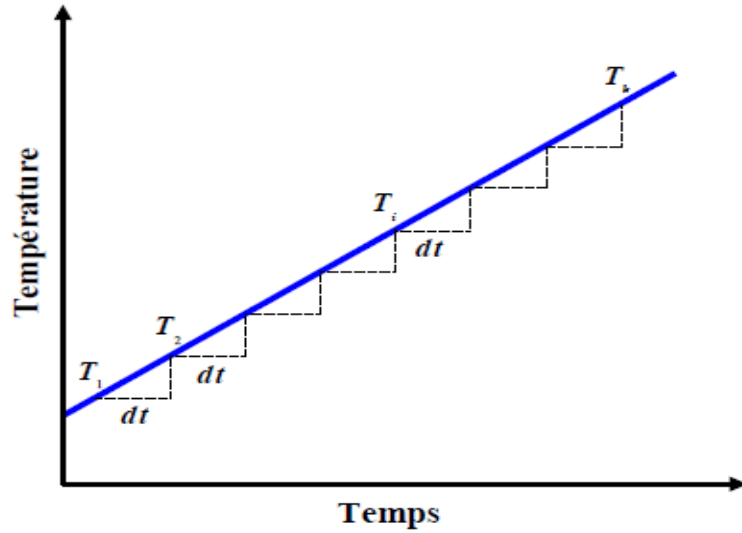


Figure I.7. Evolution de la température en fonction du temps

On en déduit le nombre de nucléis dN_1 apparaissant à T_1 , lorsque l'échantillon est isotherme à cette température pendant une durée dt . D'après la relation (I.20), nous obtenons :

$$\begin{aligned}
 dN_1 &= M(T_1, dt) \\
 &= N_0 [1 - \exp(-k_0 dt)] \\
 &\approx N_0 K_0 dt \\
 &\approx \frac{N_0}{h} KT \exp\left(\frac{\Delta S_n}{K}\right) \exp\left(-\frac{E}{KT_1}\right) dt
 \end{aligned} \tag{I. 22}$$

Le nombre de nucléis dN_1 obtenu lorsque l'échantillon est isotherme à T_i sera

$$\begin{aligned}
 dN_1 &= N_0 K(T_i) dt \\
 &\approx \frac{N_0}{h} KT \exp\left(\frac{\Delta S_n}{k}\right) \exp\left(-\frac{E}{KT_i}\right) dt
 \end{aligned} \tag{I. 23}$$

Le nombre total de nucléis obtenus, lorsque la température passe de T_1 à T_k est

$$\begin{aligned}
 N(T_k) &= dN_1 + dN_2 + \dots + dN_i + \dots + dN_k dt \\
 &= N_0 \sum_{i=1}^k K_0(T_i) dt
 \end{aligned} \tag{I. 24}$$

Comme la température est une fonction continue, la somme discrète devient une intégrale, et le nombre total de nucléides $N(T)$ obtenus en régime dynamique entre la température ambiante T_a et la température T sera:

$$N(T) = N_0 \int_{T_a}^T K_0(t).dt \quad (\text{I. 25})$$

Où $T = vt + T_a$, v étant la vitesse de chauffage, T la température et t le temps. Comme $dt = \frac{dT}{v}$,

la relation (I. 25) devient:

$$N(T) = \frac{N_0}{v} \int_{T_a}^T K_0(t).dt \quad (\text{I. 26})$$

et en tenant compte de la relation (3)

$$N(T) = \frac{N_0 K}{vh} \cdot \exp\left(\frac{DS_n}{k}\right) \int_{T_0}^T t \exp\left(-\frac{E_n}{kt}\right) dt \quad (\text{I. 27})$$

Où il apparaît que le nombre de nuclei N est inversement proportionnel à la vitesse de chauffage. Cette expérience a été tentée avec succès par U. Köster [34] sur des films de silicium amorphe chauffés rapidement par un faisceau d'électrons.

I. 2. g. Croissance en phase amorphe

Dans les films obtenus à partir de solution (sol-gel, MOD), les cristallites nouvellement formées sont incluses dans une phase amorphe plutôt qu'entourées d'une phase cristalline. Si les cristallites commencent à croître, elles peuvent concurrencer la nucléation des nouveaux germes jusqu'à ce que la phase amorphe soit consommée ou que les germes empiètent les uns sur les autres. Le processus de croissance dépend, donc de la nature de l'interface de croissance et peut être décrit similairement à la croissance dans les verres, ou à partir d'un fondu. Dans la croissance standard ($\Delta S_f \langle 2R$), où l'interface est supposée rugueuse à l'échelle atomique, le taux de croissance est plus ou moins isotrope. En revanche, si la variation d'entropie pendant la croissance est grande ($\Delta S_f \langle 4R$) et si un nouveau plan atomique est formé, l'ajout d'atomes se produira seulement aux sites privilégiés ou aux marches. La croissance sera ainsi localisée à ces endroits.

Le modèle de croissance standard est basé sur la théorie de la transition d'état [35].

Dans cette théorie le taux de croissance est déterminé par la vitesse de réaction à l'interface, plutôt que par diffusion, le taux de la croissance isotrope (unité longueur/s) pour une interface rugueuse à l'échelle atomique est donnée par :

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad u = v.a. \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)\right] \quad (\text{I. 28})$$

où v est le taux de transformation [s⁻¹], de l'ordre de grandeur de la fréquence de Debye, a est la distance dont le cristal avance par couche atomique, qui est également appelée largeur de

l'interface. ΔG_g^* est la force motrice de croissance, qui est semblable à l'énergie libre de barrière de nucléation. Pour un germe se développant sur un substrat, la variation du volume du germe et de sa surface sont donnés par :

$$dV = 4\pi r^2 dr \frac{(1 + \cos \Theta)(1 - \cos \Theta)^2}{4} \quad (\text{I. 29})$$

et

$$dA = dA_1 + dA_2 = 8\pi r dr \frac{(1 + \cos \Theta)(1 - \cos \Theta)^2}{4} \quad (\text{I. 30})$$

où dA_1 est l'aire dans le plan de l'interface, et dA_2 est l'aire du chapeau du nucleus. Par conséquent, la force motrice pour la croissance peut être écrite comme :

$$\Delta G_g^* = \frac{\partial(\Delta G)}{\partial V} = \Delta G_v + \Delta G_e - \frac{\Delta \gamma_i + \Delta \gamma_s}{h} + \frac{\Delta \gamma_{ca}}{r} \quad (\text{I. 31})$$

avec $h = r \cdot f(\Theta)$, $\Delta \gamma_i = (\gamma_{sa} + \gamma_{sc})$ et $\Delta \gamma_{ca} = \gamma_{\text{phase-cristalline}} - \gamma_{\text{phase-amorphe}}$

Comme pour le taux de nucléation, la fréquence de saut avec la température est donnée par :

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{I. 32})$$

où v_0 est la fréquence de vibration d'un atome, R est la constante de gaz parfait, et E_a est l'énergie d'activation pour le saut atomique. Un schéma pour illustrer la signification de l'énergie d'activation pour le saut d'un atome à travers l'interface, E_a et la force d'entraînement pour la croissance, ΔG_g^* , sur le taux de croissance sont montrés sur la **figure I.8**. Cette illustration peut être également employée pour décrire le taux de nucléation discuté avant.

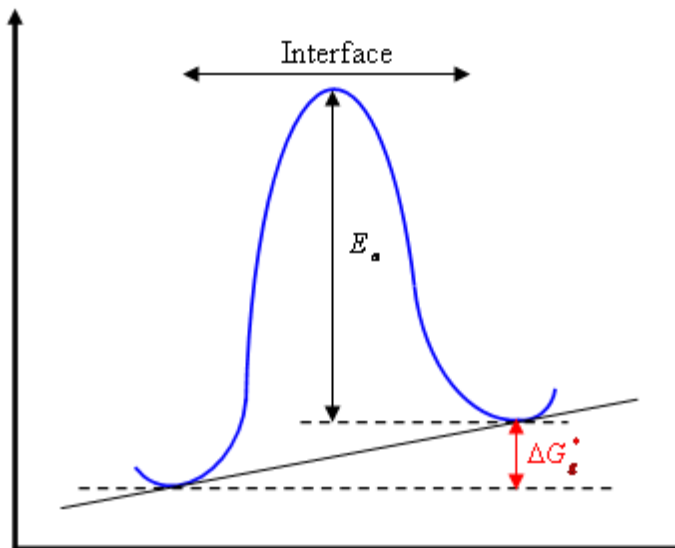


Figure I. 8. Schéma illustrant l'énergie d'activation du saut E_a , et, ΔG_g^* la force

$[PbZrO_3(\mu_4 - O)(OOCCH_3)(OCH_2CH_3)_7]_2$ d'entraînement pour la croissance, d'après [21].

Le taux de croissance atomique sur une surface lisse à travers d'un matériau amorphe peut être écrit comme

$$u = a.v \left[\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \right] \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_g^*}{RT}\right) \right] \quad (I. 33)$$

avec

$$\begin{aligned} -\Delta G_g^* &= \frac{\partial(\Delta G)}{\partial V} = \frac{\partial([\Delta G_v - \Delta G_e]) \cdot dV - [\Delta \gamma_i + \Delta \gamma_s] \cdot dA_1 + \gamma_{ca} \cdot dA_2}{\partial V} \\ &= \Delta G_v + \Delta G_e - \frac{\Delta \gamma_i + \Delta \gamma_s}{h} + \frac{\Delta \gamma_{ca}}{r'} \\ u &= a.v_0 \left[\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \right] \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{-\Delta G_v - \Delta G_e + \frac{\Delta \gamma_i + \Delta \gamma_s}{h} - \frac{\Delta \gamma_{ca}}{r'}}{RT}\right) \right] \end{aligned}$$

où a est l'épaisseur de l'interface, v_0 est la fréquence du saut atomique à travers l'interface,

E_a est l'énergie d'activation du saut atomique, et ΔG_g^* est la force motrice de la croissance des grains. Les termes qui constituent la force motrice sont définis comme suit : ΔG_v est la différence d'énergie libre de volume entre les phases amorphes et cristallines (cf, figure I.3). ΔG_e est l'énergie élastique, h est l'épaisseur du film, r' est le rayon du germe dans le plan de l'interface, A_1 est l'aire de l'interface plane du grain en contact avec l'interface, A_2 est la surface de l'interface nucleus – matrice, $\Delta \gamma_i = (\gamma_{sc} - \gamma_{sa})$ est la différence de l'énergie d'interface entre les phases amorphes et cristallines et le substrat, $\Delta \gamma_s = (\gamma_{surface-c} - \gamma_{surface-a})$ la différence des énergies de surface des phases amorphes et cristallines, et $\Delta \gamma_{ca}$ est l'énergie interfaciale entre les phases cristallines et amorphes.

La croissance du germe est généralement guidé par la différence d'énergie libre de volume entre les phases amorphes et cristallines (ΔG_v). De plus, la minimisation des termes d'énergie interfaciale et de surface peut augmenter la force motrice de la croissance des grains. Ceci est dû au fait que pour un noyau situé sur l'interface, son énergie interfaciale avec le substrat est plus petite que l'énergie correspondant à l'interface amorphe-substrat $\gamma_{sc} > \gamma_{sa}$

Par conséquent, le germe se développe, et l'envahissement de la surface de l'interface abaisse son état d'énergie par $\Delta \gamma_i = (\gamma_{sc} - \gamma_{sa})$. La différence de l'énergie interfaciale agit ainsi en tant

que force motrice supplémentaire pour la transformation. Le même principe est valable pour des nucléis liés à la surface avec $\gamma_{surface-c} > \gamma_{surface-a}$. Les termes d'énergie élastique et d'énergie interfaciale tendent à réduire la force d'entraînement en raison de la création de l'interface.

I.3.Chimie des précurseurs

La première découverte du procédé sol gel a été l'objet d'une publication en 1846 par J. E.Bellman [36], où il a obtenu à température ambiante la formation de gel de silice à partir d'hydrolyse d'un alcoxyde métallique par exposition à l'humidité ambiante de l'air.

Au cours des trente dernières années un intérêt renouvelé [37] quand des inorganiques monolithiques ont été formés et convertis à basses températures en verres évitant le passage par fusion à haute température. De nos jours le procédé sol-gel est largement utilisé dans le traitement des céramiques, les nouveaux verres, les fibres, les abrasifs, et aussi dans le 1^{er} domaine des couches antireflet ou absorbantes, des couches pour filtres optiques, semi-conductrices ou simplement protectrices,...Particulièrement au cours de ces vingt dernières années les méthodes du dépôt chimiques utilisant des solutions (CSD) ont été beaucoup utilisées pour l'obtention de films minces; activité qui vise les applications des diélectriques ou des ferroélectriques en électronique [38-40]. Des recherches significatives ont aussi été également consacrées à la fabrication de supraconducteur, particulièrement de 2^{ème} génération dit « coated conductors », déposés sur les substrats bi axialement texturés de nickel [41-58].

La CSD peut être décrite comme une technique de dépôt à l'ambiante (température et atmosphère), qui exige moins d'investissement coûteux que les méthodes physiques (dépôt sous vide). Elle combine un procédé de mise en forme rapide et bon marché avec une grande flexibilité chimique, une haute pureté, une facilité de contrôle de la stoechiométrie, une grande aptitude au dopage et une facile obtention de films continus. Le procédé CSD regroupe au moins deux techniques d'obtention de films d'oxydes : les procédés sol-gel et la décomposition de métaux-organiques MOD que nous introduirons plus loin. En outre, les méthodes de transformation chimiques utilisées dans le sol gel ou la MOD permettent la fabrication des films cristallins denses par traitement à basse température, en raison de la grande surface développée de la matrice amorphe, rendant possible la densification par écoulement visqueux qui réduit au minimum les recours à la diffusion dans l'état solide à haute température. Cependant la CDS requiert le contrôle de la porosité résiduelle, en jouant sur la séquence de séchage – pyrolyse pendant sa densification (spécialement dans les films épais), la thermodynamique et la cinétique de la cristallisation.

Dans la fabrication de couches minces d'oxyde à multi éléments beaucoup de types de précurseurs métal-organique peuvent être utilisés, s'ils sont solubles dans un solvant commun [59]. Les précurseurs sont des alcoxydes de métal, M(OR), comme l'ethoxyde de métal, l'iso-propoxyde de métal, où les

carboxylates de métal, $M(OOCR)_x$, tel que l'acétate, le propionate, l'éthylhexanoate, et le neodecanoate ; les β -diketonates, tels que des acétylacétonates de métal. Ici R représente un groupe alkyl. Une des raisons de l'intérêt des alkoxydes est leur facilité de mise en solution dans un solvant commun. La plupart des alkoxydes sont également fortement sensible à l'eau, et doivent être préparés et traités sous atmosphère inerte. Le procédé sol-gel exploite d'ailleurs cette propriété de façon contrôlée pour synthétiser l'oxyde à très basse température, comme nous le décrivons plus loin.

Pour les couches minces ferroélectriques et supraconductrices, les méthodes de préparation des solutions les plus communes peuvent être classifiées selon trois groupes² [59 ,60]:

A - Procédés sol gel qui utilisent souvent le 2-methoxyethanol comme solvant et réactif.

B-Procédés hybride ou de chélate qui utilisent les agents chélatant comme que l'acide acétique ou la diéthanolamine qui permettent de réduire la réactivité de l'alkoxyde.

C- La décomposition des composés métallo-organique (MOD) qui utilisent un carboxylate peu sensible à l'eau.³

I.3.1. Processus de la décomposition métallo - organique (MOD)

La deuxième approche de synthèse en solution qui est généralement utilisée pour la formation de film par CSD, est la décomposition de métal organique (MOD) comme les carboxylates ou les β -diketonates (type acétylacétonate). L'approche consiste à dissoudre simplement les composés métal - organique dans un solvant commun, habituellement le xylène, à combiner les solutions à la stoechiométrie désirée. Puisque les composés précurseurs sont peu sensibles à l'eau, ils auront une faible tendance à l'oligomérisation comme en chimie de sol – gel, ce qui permet de maintenir localement la stoechiométrie souhaité. Cependant, il n'est pas a exclure que les précurseurs soient sous forme de cluster qui vont eux imposer la stoechiométrie locale. Nous donnerons un exemple plus loin concernant les carboxylates de Sr. Cet aspect du procédé, avec l'utilisation de solvants non interactifs l'un

sur l'autre, suppose un simple mélange des composés préliminaires. Le détail des réactions impliquées dans cette technique de décomposition de métal organique est peu décrit dans les articles de revue. Dans ce travail, par la suite, on traitera le cas particulier de carboxylates de terres rare (La, Ce) et Zr.

I. 3.1.a. Carboxylates

Les carboxylates métallique sont des sels des acides carboxyliques, $R-COOH$, où R représente un groupe alkyle tel que méthyle, CH_3 (cas des acétates), éthyle, C_2H_5 (cas des propionates), etc. Ces sels sont généralement polaires ce qui est le cas de l'acétate de Sr **figure I. 9**. Les

carboxylates peuvent normalement être dissous dans leurs acides parents, pour les carboxylates à courte chaîne alkyle (acétate), la solubilité à l'eau ou aux solvants polaires est lié au caractère polaire du sel rappelée en **figure I. 9**. De ce fait il ne s'agit pas strictement d'une mise en solution mais dans la mesure où l'addition d'eau ne conduit pas à la formation de gel, puis de précipité, on dit qu'ils sont stables à l'eau. Les carboxylates à longue chaîne alkyle (comme 2-4 éthyhexanoate, $R = C_7H_{15}$) sont soluble dans les solvants non polaires comme la xylène. Les carboxylates sont souvent utilisés comme précurseurs de cations de faible valence comme Pb^{2+} , Sr^{2+} , et Ba^{2+} pour fabriquer des films ferroélectrique [66].

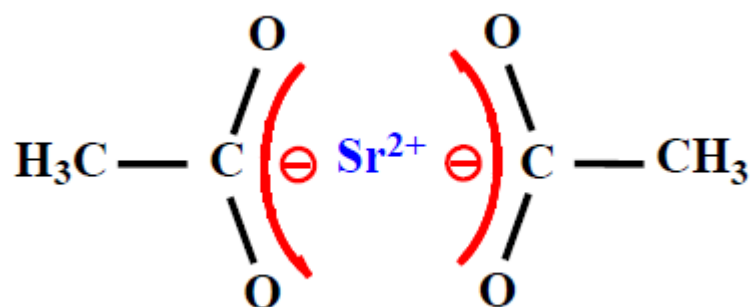


Figure I.9. Acétate de Sr.

I.3.1.b. β -dicétonates

Les molécules organiques avec deux groupes céto séparés par un groupe de méthylène (CH_2) s'appellent les β -dicétones. Ces molécules subissent une réaction interne d'échange protonique (céto - énol), selon laquelle le groupe céto est converti en groupe d'alcool (**Figure I. 10**) :

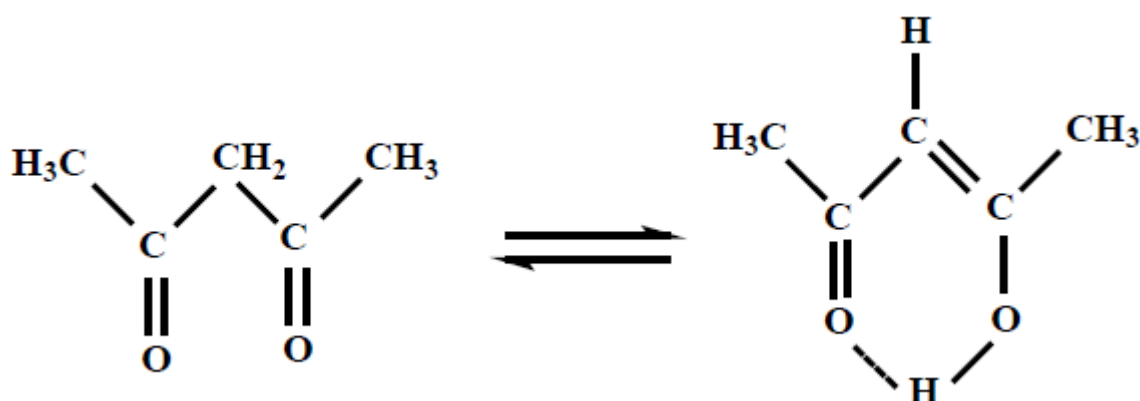


Figure I. 10. Échange protonique dans 2,4-pentanedione (ou acétylacétone).

Par l'intermédiaire du groupe d'alcool, on peut alors former des alcoxydes métalliques qui sont fortement stabilisés par l'addition du groupe céto dû à l'effet de chélate, et encore plus, dû à la

I. 3.1.d. Stabilisation des alkoxydes : formation de chélates

Contrairement aux procédés utilisant le 2-méthoxyéthanol, la phase de mise en solution du procédé de chélate est relativement simple et rapide. Des précurseurs d'alkoxyde ou d'acétate sont dissous dans un solvant chélatant, tels que l'acide acétique [59, 72, 73], l'acide trifluoroacétique (TFA) [74-77], ou acétylacétone Hacac [72, 73, 75,77 -80]. Semblable au procédé sol gel alkoxyde, une réaction d'échange de ligand est initiée, où le groupe alkoxy est remplacé par le groupe chélaté et réduit la sensibilité à l'hydrolyse du précurseur [47, 53, 59,63]. Pour terminer la synthèse de la solution, les solvants (par exemple, méthanol et eau) sont ajoutés pour modifier la viscosité de la solution, aussi bien que les caractéristiques du précurseur. Tandis que la préparation de la solution est relativement rapide et facilement effectuée, il s'avère que la réaction de chélation est complexe et a tendance à favoriser les réactions secondaires lentes (vieillessement), qui rendent le procédé moins contrôlable [59, 61].

I. 3.2. Avantages et inconvénients des différents procédés

La MOD, de chimie plus rustique, est simple à manipuler mais le précurseur déposé est de composition très éloignée de celle du produit finale et va nécessiter un contrôle délicat de phases de nucléation et de croissance avec de possibles réactions à l'état solide dans le cas de multicomposants.

La voie MOD est à l'heure actuelle sans doute plus simple à mettre en oeuvre dans le domaine des coated conductors où la souplesse du procédé, sa simplicité, sa non toxicité, sa facilité de mise à l'échelle industrielle sont des critères de choix prioritaires.

I. 4. Conclusion.

Dans ce paragraphe nous avons vu la théorie sur La compréhension de la théorie de la nucléation et la croissance dans les films minces, la maîtrise de la chimie des précurseurs et de cerner le palier de formation de CeO₂ vont jouer sur l'élaboration des couches tampons pour supraconducteur par la technique MOD sous atmosphère réductrice d'Ar + 5% H₂ et préparés par la chimie douce ainsi que la simulation de la nucléation en régime dynamique.

Chapitre II

Résultats et discussions

II.1.Introduction.

Dans cette partie nous allons comparés et discutés les résultats expérimentaux avec celle simulés pour le phénomène de nucléation dans les films minces élaborer par le procédé métal – organique (MOD) en fonction du taux de montée.

II. 2. Effet du taux de montée en température.

Nous avons utilisé des travaux antérieurs effectués sur une série de recuit Ce(EH)₃ /STO sous atmosphère réductrice (Ar-5%H₂) [81] en modifiant les vitesses de montées pour étudier et voir l'effet du taux de montée sur les phénomènes de nucléation et de croissance des films CeO₂/SrTiO₃.

Le cycle thermique a été réalisé à différentes vitesses de chauffage (300°C/h, 1000°C/h, instantanée, rapide thermal) avec un palier de 2h à 850°C. Le changement du taux de chauffage est attendu modifier la température de nucléation [82-83] pour des raisons cinétiques. Dans le chapitre précédant on a vu que la vitesse de chauffage modifie le nombre de nucléus, que l'on a modélisé en intégrant l'équation (I. 27) donnant le nombre de nucléus en fonction de la température.

$$N(T) = \frac{N_0 K}{vh} \cdot \exp\left(\frac{DS_n}{k}\right) \int_{T_0}^T t \exp\left(-\frac{E_n}{kt}\right) dt \quad (\text{I. 27})$$

Cette fonction a été intégré en utilisant le logiciel mathematica puis le logiciel MAPAD pour nous permis de tracer cette fonction pour voir l'évolution du nombre de nucleus en fonction du taux de montée.

Dans la **figure II. 1** ci-dessus nous présentons $N = f(\text{vitesses de montées})$ en fixant

$A = \frac{N_0 k}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_n}{k}\right) = 1$ et $E_n = a = 0,1kT$ pour les calculs. L'objectif est de se rendre compte qualitativement de l'évolution de ces variations pour différentes vitesses de montées. On remarque que le nombre de nucléus est moins important lorsque le taux de chauffage croit.

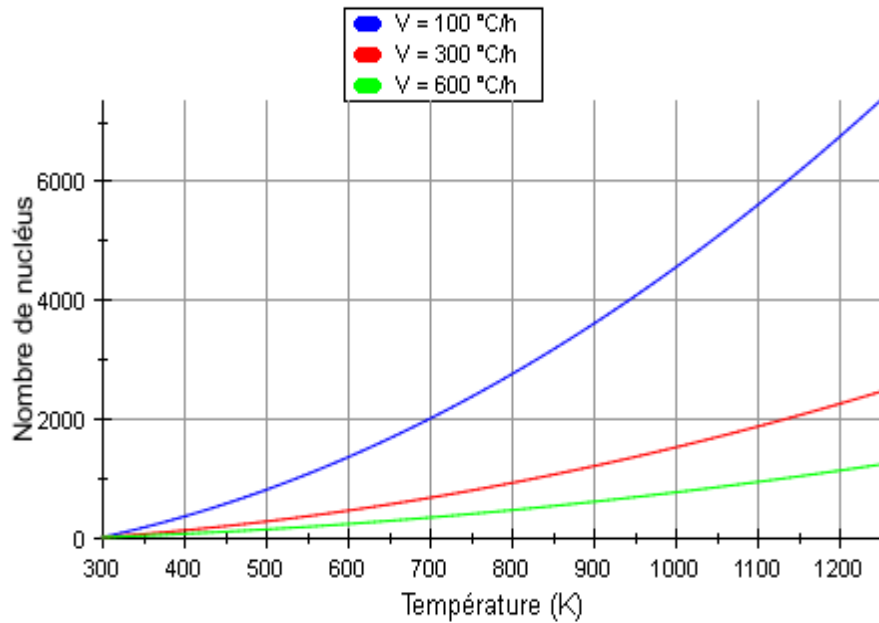


Figure II. 1. Nombre de nucléus en fonction de la température pour différents taux de montée.

II.3.Méthodes de caractérisation.

Nous présenterons dans cette partie, les diverses techniques d'investigation que nous avons utilisés, pour caractériser les poudres que nous avons élaborées.

II.3.1. Diffraction de rayons X :

La diffraction de rayons X permet d'avoir des informations sur les directions de croissance cristallographique des couches de CeO₂.

II.3.1.1 Principe :

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier.

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda$$

Où d_{hkl} est la distance interréticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k et l), θ l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et, enfin, λ la longueur d'onde des photons X.

II.4 Détermination des contraintes et de la taille des grains :

II.4.1. Taille des grains

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer [84-85]

$$D = \frac{0,9.\lambda}{\beta.\cos\theta}$$

D : est la taille des grains ($[D]=\text{nm}$).

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X

θ : est l'angle de diffraction.

β : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian (figure II.2).

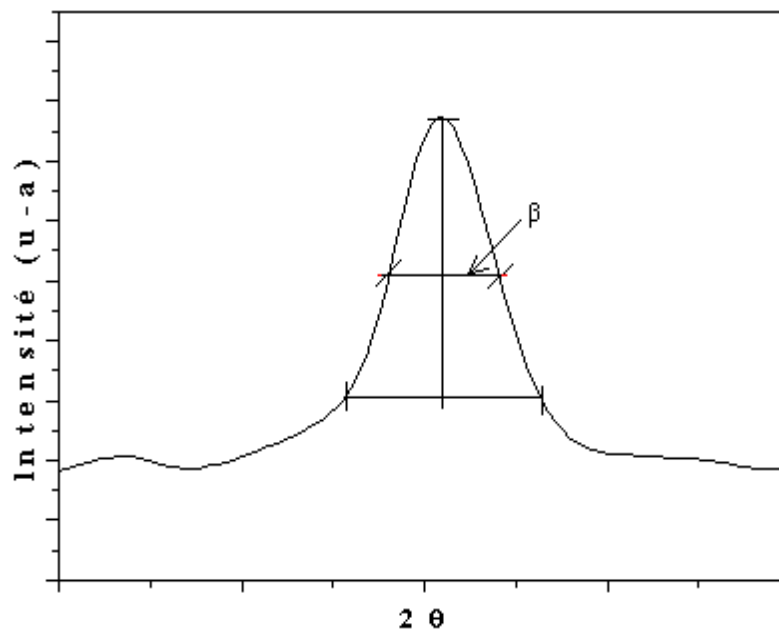


Figure II.2. Illustration montrant la définition de β à partir du pic de diffraction des rayons X

II.5. Influence de la vitesse de montée.

On a effectué une série de recuit sous flux Ar-5% H_2 en modifiant les vitesses de montées pour cerner l'effet du rythme du recuit modéré sur les phénomènes de nucléation et de croissance des films $\text{CeO}_2/\text{SrTiO}_3$.

L'accroissement a été accompli à différents cadences de chauffage (100°C/h, 300°C/h, 850°C/h) avec un palier de 2h à 850°C. Le changement de la cadence de chauffage est attendu

pour modifier la température de nucléation pour des raisons cinétiques. L'augmentation de la vitesse de chauffage retarde la nucléation à grande température T où sous refroidissement (undercooling) deviennent plus petit, ceci pourrait avoir un effet positif sur la nucléation et la croissance [82-83]. **Figure II.3.** montre une comparaison du programme de temps des différentes expériences effectuées. Bien que le temps du palier de recuit ait été plutôt long, il n'y avait aucun chevauchement dans les traitements thermiques qui laisse comparer l'effet de la vitesse de chauffage en toute sécurité. L'augmentation de la cadence de chauffage a eu un effet sur l'intensité diffractée de phase de CeO_2 . Noter que dans nos conditions expérimentales seulement les crêtes (100) sont enregistrées en raison de la croissance épitaxiale sur les surfaces (100) de SrTiO_3 .

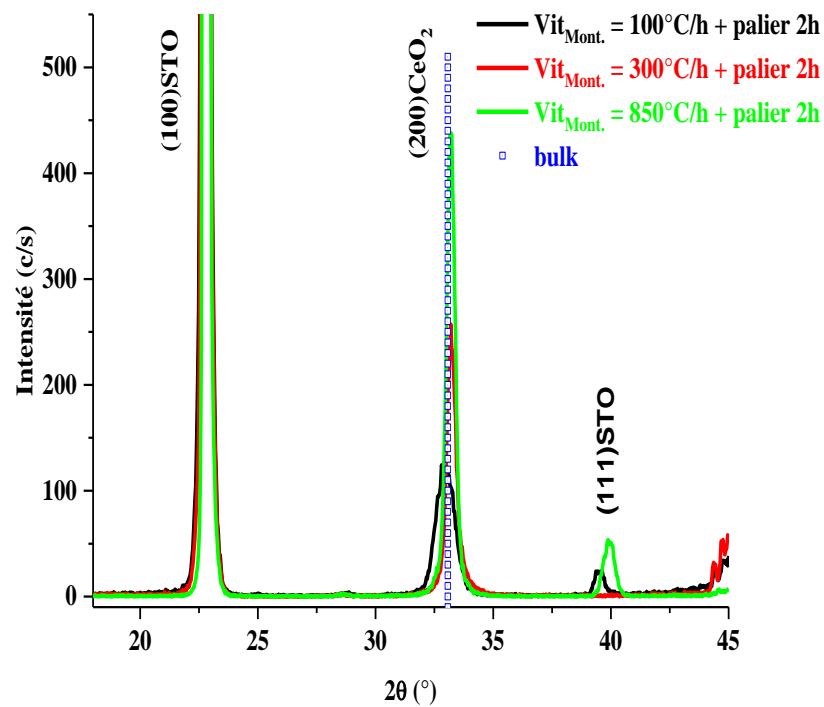


Figure II.3. Comparaison des pics (200) de CeO_2 pour différentes vitesses de chauffage

L'intensité et l'intensité intégrée du pic (200) augmente respectivement de 120 c/s à 450 c/s et (voir **Figure II.4.**) quand la vitesse de chauffage est passe de 100°C/h jusqu'à 850°C/h. Curieusement nous avons remarqué un effet sur le substrat de la procédure de chauffage. Lors d'augmenter le régime de chauffage, la réflexion principale de substrat, c'est à dire (100) SrTiO_3 à 22.75° (2θ) a été atténuée tandis qu'un pic à 40° attribuée à SrTiO_3 (111) émerge indiquant une recristallisation extérieure du substrat. En raison du monocristal aime le comportement du film, les intensités (200) améliorée traduisent une cristallisation améliorée de CeO_2 . Il ne peut

pas être qu'un effet du temps épuisé à Température élevé puisque l'intensité la plus normale est constatée pour la vitesse de chauffage la plus élevée.

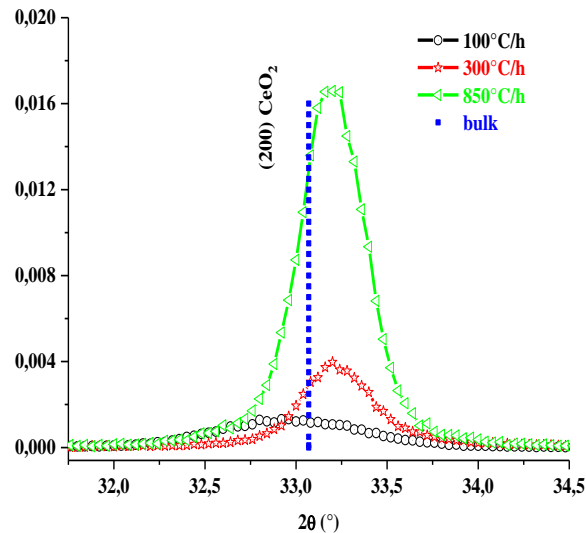


Figure II.4. l'intensité intégrée du pic (200) pour différentes vitesses de chauffages.

Ce phénomène intéressant est lié au procédé de nucléation qui se produit à température élevée dans une plage de températures où sous refroidissement (undercooling) est réduit et puis la différenciation entre la nucléation hétérogène et homogène est efficace.

L'effet de la vitesse de chauffage sur la contrainte et le grosseur du grain a été étudié utilisant le tracé de Williamson-Hall [86-87] des mesures sur (100) ($l = 2, 4, 6$) fait une pointe. La contrainte sur plans (200) est petite, dans la rangée quelque 10^{-3} comparé à ce qui est prévu des caractéristiques en volume où il devrait être -2% ($\Delta d/d = -2\%$). Ceci montre que le film est relaxé. En augmentant la cadence de chauffage de 100°C/h à 600°C/h augmenter la contrainte de $2 \cdot 10^{-3}$ à $6 \cdot 10^{-3}$. Alors un procédé plus rapide mène à une contrainte accrue qui est raisonnable. La taille du grain augmente également avec la vitesse de chauffage de 20 nm jusqu'au $\sim 60 \text{ nm}$ un phénomène non lié au palier de recuit parce que les temps de chauffage intégrés étaient similaires, vue sur **figure II. 4**. Ceci montre qu'un certain phénomène d'activation se produit en raison de la nucléation retardée. Peut-être, parce que la nucléation se produit à une température plus élevée, la croissance se produit dans une plage de températures plus efficace.

Tableau II. 4. donne la contrainte et la taille du grain du tracé de Williamson-Hall pour des films de CeO_2/STO différents régimes de chauffage.

Vitesse de chauffage (°C/h)	Contrainte ε	Taille du grain \varnothing (nm)
100	$2 \cdot 10^{-3}$	20
300	$4 \cdot 10^{-3}$	27-40
600	$6 \cdot 10^{-3}$	58

II. 6. Recuit thermique rapide (RTA)

On compare l'intensité du pic (200) de CeO_2 pour deux recuit à la température de 900°C sous flux Ar-5\%H_2 (figure II. 5), l'un est un recuit thermique rapide (temps total du recuit 60 s) et l'autre est un recuit à une vitesse de 1500°C/h dit recuit flash ou l'échantillon $\text{Ce}(\text{EH})_3/\text{STO}$ subi la même procédure de recuit sauf ici l'enceinte en verre contenant l'échantillon est fixé sur un socle ou le four tubulaire est mobile sur des rail viens enfermer l'enceinte.

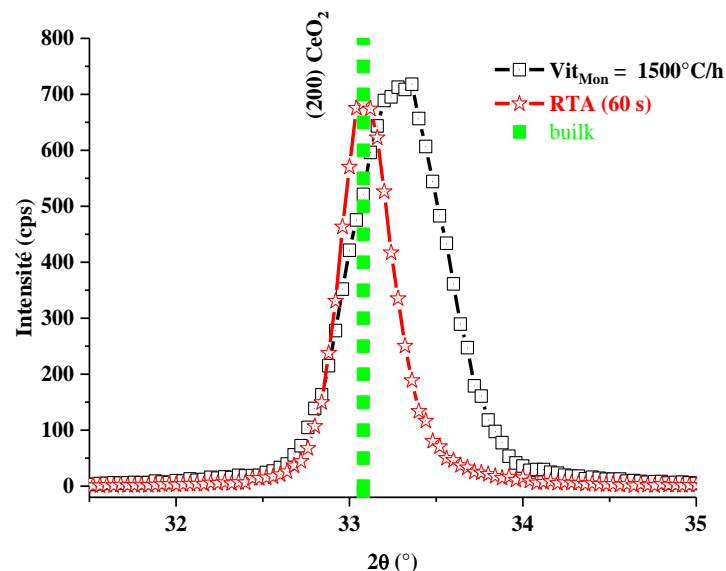


Figure II. 5. Intensité du pic (200) de CeO_2 pour deux recuit un RTA et l'autre Flash

L'analyse des diffractogrammes θ - 2θ des deux recuit ont révélé que pour le recuit RTA le pic (100) de STO est beaucoup moins intense que pour les autres recuit Flash ils sont dans un rapport $I_{(100)\text{STO-Flash}} / I_{(100)\text{STO-RTA}} = 3,4$. De même que la microstructure pour les recuits

thermiques rapides donne des valeurs moins compétitives par rapport au recuit suivi d'un palier (voir tableau II. 5). Après le recuit RTA on a remarqué que l'échantillon est de couleur noir très vif du au dépôt de carbone au cours de la transformation de $Ce(EH)_3$ en CeO_2 et ce carbone se met dans les joint de grains et bloque ainsi la croissance du film. R. W. Schwartz et Al. ont attribué la dégradation des paramètres de la microstructure à la présence du carbone au cours de transformation de la partie organique [4590].

Tableau II. 5. Montrant une comparaison de la microstructure pour le recuit RTA et Flash.

Recuit	$\Delta\omega$ (°)	$\Delta\phi$ (°)	θ - 2θ (°)	$I_{(100)STO}$ (c/s)
1500°C/h	0.44	0.71	33.36	85338,65
RTA	1.24	1.26	33.08	25111,75

II.7.Conclusion

Nous avons comparé l'étude de la simulation de la nucléation en régime dynamique avec résultats expérimentaux qui sont en bon accord avec une vitesse de moyenne à de grains.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette l'étude a montrée que le traitement thermique de la couche $\text{CeO}_2/\text{SrTiO}_3$ a différentes vitesse de montée qu'un comparions entre la vitesse de montée et la taille des gains se situe pour $300^\circ\text{C}/\text{h}$ qui est en bon accord avec les études de la simulation de la nucléation en régime dynamique.

L'augmentation de la vitesse de chauffage a pour effet de repousser la nucléation vers les hautes températures où le « sous refroidissement » est réduit ce qui favorise la nucléation hétérogène orientée. On a aussi constaté que l'augmentation de la vitesse de chauffage diminuait le nombre de nucléus créés, ce qui favorise l'obtention de grains de plus grande dimension.

Enfin, il faudrait étudier l'effet de la vitesse de montée conjugué à la variation de la PO_2 sur la texture des couches tampons sur substrat métalliques.

Références

Références

- [1] J. S. Morrell, Z. B. Xue, E. D. Specht, A. Goyal, P. M. Martin, D. L. Lee, T. G. Chirayil, M. Paranthaman, C. E. Vallet, and D. B. Beach, *J. Mater. Res.* 15, (2000) 621.
- [2] Y. M. Chiang, D. P. Birnie, and W. D. Kingery, *Physical Ceramics*, John Wiley, Sohns, New York, (1997), pp 351-513.
- [3] S. Roorda, S. Doom, W. C. Sinke, P. M. L. O. Scholte, and E. van Loenen, *Ph.y. Rev. Lett.* 61, (1988) 219.
- [4] J. C. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Boston, (1990).
- [5] F. F. Lange, *Science* 173, (1996) 903.
- [7] P.H. Mott. A.S. Argon, and U.W. Suter. *Phil. Mag.* 67, (1993) 931.
- [8] S. R Elliot, *Physics of Amorphous Materials*. Longman, London-New York (1984).
- [9] D. Turnbull, *J. Appl. Phys.*, 32 (1950) p. 1022.
- [10] E. Celik, H. Okuyucu, L H Mutlu, M. Tomsic, J. Schwartz, and Y.S. Hascicek, *IEEE Trans. Appl. Superconductivity* 11, (2001) 3162.
- [11] C.V. Thompson and F. Spacpen, *Acta Metall.* 27, (1979) 1855.
- [12] J. D. Hoffman. *J. Chem. Phys.* 29, (1958) 1192.
- [13] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. 3 Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Wienheim, Germany (1987).
- [14] *Cerius 2 - Interface Builder, Manual*, MSI Inc., San Diego (1998).
- [15] J.W. Christian. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys: an Advanced Textbook in Physical Metallurgy*. Pergamon Press, Oxford and New York (1975).
- [16] H. Dobberstein, R. W. Schwartz, P. G. Clem, D. L. Carrol, and R. Czerw, *Materials Research Society*, Warrendale, PA, Vol. 619, (2000).
- [17] M. Howe, *Interfaces in Materials*. Wiley & Sons, New York (1997).
- [18] D. Wolf and S. Yip, *Materials Interfaces: Atomic-Level Structure and Properties*, Chapman et Hall, London and New York (1992).
- [19] M. W. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*. McGraw-Hill Companies, New York (1996).
- [20] N. Zouvelou, X. Mantzouris, P. Nikolopoulos. *Materials Science and Engineering A* 495 (2008) 54–5
- [21] J. M. Howe, *Inter. Mat. Rev.* 38, (1993) 233.
- [22] W. D. Kingery, *Introduction to Ceramics*, Wiley, New York (1976).
- [23] N. DeCristofaro, Private Communication. C3! KJ Overshott, *IEEE Trans. Mag.*, 17, (1981) 2698.
- [24] A.G. Reversz and F. P. Fehlner, *Oxid. Met.* 15, (1981) 297.

- [25] J.K. Bording and J. Taftø, *Phys. Rev B* 62, (2000) 8098.
- [26] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals*. Oxford University Press, Oxford (1985).
- [27] J. D. Eshelby, *Proc. R. Soc. A* 241, (1957) 376.
- [28] G. Schumacher, *Z. Metallkd.* 91, (2000) 913.
- [29] [Tran Huu Danh, A. Defresne et M. Soustelle *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 18 (1980) 169-183.
- [30] P. Barret, *J. Chim. Phys.*, 70 (1973) 225.
- [31] A. Souchon, Thèse présentée à l'Institut National Polytechnique de Grenoble, Avril (1977).
- [32] P. Barret, *Cinétique hétérogène*, Gauthier-Villars Ed., (1973) p. 258.
- [33] H. J. Borchardt et F. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 41.
- [34] U. Koster, *Phys. Status Solidi, A* 48 (1978) 313.
- [35] M.N. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics* McGraw-Hill Companies, New York (1996)
- [36] J. J. Ebelman, *Ann.* 57, (1846) 331.
- [37] J. Fukushima, K. Kodaira and T. Matsushita *J. Mater. Sci.*, 19, (1984) 595.
- [38] K D Budd, S K Dey and D A Payne, *Brit. Ceram. Soc. Proc.* 36, (1985) 107.
- [39] S K Dey, K. D. Budd and D. A. Payne, *IEEE Trans. UFFC* 35, (1988) 80.
- [40] S. Engel, K. Knoth, R. Hühne, L. Schultz, B. Holzapfel. *Supercond. Sci. and Technology* 18(10), (2005) 1385-1390.
- [41] A. De Santis, G. Grimaldi, et *Al. physica C* 354 (2001) 223-226.
- [42] T. Kato, T. Muroga, Y. Iijima, T. Saitoh, T. Hirayama, I. Hirabayashi, Y. Yamada, T. Izumi, Y. Shiohara, Y. Ikuhara. *Physica C* 412–414 (2004) 813–818.
- [43] K. Knoth, R. Hühne, S. Oswald, L. Schultz, B. Holzapfel. *Supercond. Sci. and Technology* 18(3) (2005) 334-339.
- [44] A. Baldini, M. Bindi, A. Botarelli, A. Gauzzi, L. Gianni, S. Ginocchio, A. Tuissi, E.Villa, S. Zannella. *Physica C* 372–376 (2002) 1385–1388.
- [45] E. Stewart, M.S. Bhuiyan, S. Sathyamurthy, M. Paranthaman. *Materials Research Bulletin* 41 (2006) 1063–1068.
- [46] G. Li, M.H. Pu, R.P. Sun, W.T. Wang, W. Wu, X. Zhang, Y. Yang, C.H. Cheng, Y. Zhao. *Journal of Alloys and Compounds* 466 (2008) 429–434
- [47] F. Sen, E. Celik, M. Toparli . *Materials and Design* 28 (2007) 708–712.
- [48] L. Arda, S. Ataoglu, S. Sezer, Z. Abdulaliyev. *Surface & Coatings Technology* 202 (2007) 439–446.
- [49] T. Muroga, H.Iwai, Y. Yamada, T. Izumi, Y. Shiohara, Y. Iijima, T. Saito, T.Kato, Y. Sugawara, T. Hirayama. *Physica C* 392–396 (2003) 796–800.
- [50] T. Manabe, M. Sohma, I. Yamaguchi, W. Kondo, K. Tsukada, S. Mizuta, T. Kumagai. *Physica C* 412–414 (2004) 896–899.
- [51] S. Chen, Z. Sun, K. Shi, S. Wang, J. Meng, Q. Liu, Z. Han. *Physica C* 412–414 (2004) 871–876.
- [52] J.C. Nie, H. Yamasaki.. *Physica C* 460–462 (2007) 1384–1385.
- [53] J.C. Nie, Z.Y. Hua, Q.Y. Tu, H. Yamasaki. *Physica C* 460–462 (2007) 1353–1354.
- [54] M. Shirakawa, M. Miura, T. Ohazama, Y. Shingai, A. Saito, M. Mukaida, S. Ohshima. *Physica C* 412–414 (2004) 1277–1280.

- [55] X.M. Cui, G.Q. Liu, J. Wang, Z.C. Huang, Y.T. Zhao, B.W. Tao, Y.R. Li. *Physica C* 466 (2007) 1–4.
- [56] Z.M. Yu, P. Odier, L. Ortega, P.X. Zhang, C.S. Li, X.H. Liu, L. Zhou *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 460, Issues 1-2, 28 July (2008), p. 519-523
- [57] A.C. Pierre, *Introduction to Sol-Gel Processing*, Kluwer Academic Publishers, Boston, (1998), p.11-89.
- [58] R. W. Schwartz *Chem. Mater.* 9, (1997) 2325.
- [59] C. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Boston, (1990).
- [60] A. Seifert, F. F. Lange, and J. S. Speck, *J. Mater. Res.* 10, (1994) 680.
- [61] J. Livage, *J Solid State Chem.* 64, (1986) 322.
- [62] C. Sanchez, F. Babonneau, S. Doeuff, and L Eautstic, *Ultrastructure Processing Of Advanced Ceramics*, Wiley, New York (1998) p.77.
- [63] B. A. Tuttle and R. W. Schwartz, *Mater. Res. Soc. Bull.* 21, (1996) 49.
- [64] A.C. Geiculescu and H.G. Spencer, 1. *Sol-Gel Sci. Techn.* 11, (2000) 25.
- [65] R. W. Schwartz, B C. Bunker. D. B. Dimos, R. A. Assink, B. A. Tuttle, D. R. Tallant, and I. A. Weinstock, *Integrated Ferroelectrics* 2, (1992) 243.
- [66] R. A. Assink and R. W. Schwartz, *Chem. Mater.* 5. (1993) 511.
- [67] R.C. Mehrotra, R. Bohra, D.P. Gaur, *Metal β -Diketonates and Allied Derivatives*, Academic Press, NewYork, (1978).
- [68] K. Chae, D.A. Payne, Z. Xu, L. Ma, *Chem. Mater.* 6 (1994) 1589.
- [69] K. Kato, C. Zheng, J.M. Finder, S.K. Dey, Y. Torii, *J. Am. Ceram. Soc.* 8 (1998) 1869.
- [70] K. Kato, *Jpn J. Appl. Phys.* 37 (1998) 5178.
- [71] R.W. Schwartz, R.A. Assink, T. Headley, *J. Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 243, 245, (1992).
- [72] G.Yi, Z.Wu, M.Sayer, *J.Mater.Sci.*, 64, (1988) 2717.
- [73] T. Manabe, I. Yamaguchi, W. Kondo, T Kumagai, and S. Mizuta, *J. Mater. Res.* 13, (1998) 834.
- [74] Y. Takahashi, et. Al., *J. Mater.Sci.*, 25, (1990) 3960.
- [75] P. C. McIntyre and M. J. Cima, 1. *Appl. Phys.* 77, (1995) 5263.
- [76] K.Gupta, R. Jagannathan, E. I. Copper, E. A. Giess, J. L Landman, and B. W. Hussey, *Apply. Phy. Lett.* 52, (1988) p. 2077.
- [77] R. W. Schwartz, P. G. Clem, E. R. Byhoff, M. Van Stry, T. J. Headley, and N. A. Missert, *J. Am. Ceram. Soc.* 82, (1999) 2359.
- [78] S. Y. Chen and I. W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.* 77, (1994) 23332.
- [79] T. J. Boyle, D. Dimos, R. W. Schwartz, T. M. Alam, M. B. Sinclair, and C. D. Buchheit, 1. *Mater. Res.* 11, (1997) 1022.
- [80] P. G. Clem, *Dissertation PhD*, University of Illinois, Urbana-Campaign (1996).
- [81] D.Abdenacer GUIBADJ. *realisation de multicouches pour supraconducteurs a haute température critique par methode chimique*(2009).
- [82] J. P Aimé, R. Boisgard, G. Couturier, *Microscopie de Force Dynamique. Cours de Nanophysique par sonde locale de Force.* 2005. CPMOH Université Bordeaux I
- [83] Z.M. Yu, P. Odier, L. Ortega, L. Zhou, P.X. Zhang, A. Girard, *Materials Science and*

- Engineering B 130 (2006) 126–131.
- [84] [39] L. A. Goodman, RCA Rev. 1974; 35:613.
- [85] [40] C. M. Lampert. Sol. Energy Mater. (1981), 6-11.
- [86] [41] A. Cavallaro, F. Sandiumenge, J. Gàzquez, T. Puig, X. Obradors, J. Arbiol, H. Freyhardt. Adv. Funct. Mater., 16, (2006) 1363-1373.
- [87] [42] G. K. Williamson, W. H. Hall,. Acta Metall. 1, (1953) 22-31.
- [88] [43] J. Bernard, Oxydations des métaux, Gauthier-Villard, Paris,
- [89] [44] Z.M. Yu, P. Odier, L. Ortega, L. Zhou, P.X. Zhang, A. Girard, Materials Science and Engineering B 130 (2006) 126–131.
- [90] [45] R. W. Schwartz, T. Sheller, R. Waser. C. R. Chimie 7 (2004) 433–461.

ملخص:

مذكرة الماستر هذه مكرسة لنظرية التنوي والنمو في الطبقات الرقيقة التي طورتها الكيمياء اللينة باستخدام طريقة المعدنية العضوية (الترسيب العضوي المعدني) MOD. لقد أبلغنا عن السلوكيات المختلفة للتنوي والنمو في الأغشية الرقيقة أثناء الانحلال الحراري. تم إجراء مقارنة بين التنوي في النظام الديناميكي عن طريق المحاكاة. في الجزء التجريبي لدينا تأثير معدل الارتفاع على حجم الحبوب من أجل العثور على سرعة الارتفاع المناسبة للحصول على أفضل حل وسط بين حجم الحبوب و التنوي -النمو في الأفلام التي تنتجها MOD.

الكلمات المفتاحية : للتنوي-النمو- الترسيب العضوي المعدني -الانحلال الحراري- حجم الحبوب

Résumé:

Ce mémoire de master est consacré à la théorie de la nucléation et de la croissance dans les couches minces élaborées par la chimie douce utilisant la méthode pour les métal-organique MOD (Metal Organic Deposition). Nous avons relaté les différents comportements de la nucléation et de la croissance dans les films minces au cours de la pyrolyse. Une comparaison de la nucléation en régime dynamique a été faite par simulation. Dans la partie expérimentale on a l'effet de la vitesse de montée sur la taille des grains afin de trouver la vitesse de montée adéquate pour avoir le meilleur compromis entre la taille des grains et la nucléation –croissance dans les films élaborés par MOD.

Mots-clés : Nucléation, Croissance, MOD, pyrolyse, la taille des grains

Summary:

This master thesis is devoted to the theory of nucleation and growth in thin layers developed by soft chemistry using the method for the metallo-organic MOD (Metal Organic Deposition). We have reported the different behaviors of nucleation and growth in thin films during pyrolysis. A comparison of the nucleation in dynamic regime was made by simulation. In the experimental part we have the effect of the rate of rise on the size of the grains in order to find the adequate rise speed to have the best compromise between the size of the grains and the nucleation -growth in the films produced by MOD.

Key words: Nucleation, growth, MOD, pyrolysis, the grains in order