

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليدي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOuat
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
قسم علوم المادة
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Physique

Option : Physique appliquée

Par : M^{elle}. Herouala Hanane

THEME

**Etude de la microstructure et la texture des
couches minces élaborées par métallo-
organique déposition MOD**

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. NOURI Abdallah

MCA

Président

M^{elle}.BATANA Fatima Zohra

MAA

Examinatrice

Mr.GUIBADJ Abdenacer

Pr

Promoteur

Année Universitaire 2019/2020

Remerciements

Avant tout, je remercie Dieu le tout puissant pour nous avoir donné la santé, la volonté, le courage et la patience afin de mener à bien ce modeste travail.

je tien à exprimer ma gratitude à tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont accompagnée et soutenue tout au long de ce travail.

En premier lieu, mes plus sincères remerciements et reconnaissances vont spécialement à mon promoteur Pr.GUIBADJ Abdenacer, professeur à l'Université AMAR Telidji-laghouat, pour la qualité de son encadrement, de ses orientations et ses précieux conseil qui m'ont guidé à réaliser ce travail.

J'exprime aussi mes sincères remerciements aux membres du jury.

Monsieur NOURI Abdallah, m'a fait l'honneur de présider le jury, et ainsi de juger ce travail.

Mes remerciement s'adressent aussi à Melle. BATANA Fatima Zohra, qui m'a fait l'honneur en acceptant l'évaluation de ce travail.

M^{elle} HEROUALA Hanane

DEDICACES

Tout d'abord je remercie Dieu de m'avoir donné la force d'accomplir ce travail que je dédie à mes parents pour leur amour, leur soutien et leur confiance.

Rien n'aurait été possible sans eux.

A mes plus belles étoiles qui puissent exister dans l'univers ; ma chère mère, celles à qui je souhaite une longue vie.

A mon cher père qui n'a pas cessé de m'encourager et de se sacrifier pour que je puisse franchir tout obstacle durant toutes mes années d'études,

A ceux que j'aime et je respecte :

A mes frères et mes sœurs et spécialement les anges de la maison

A toute ma grande famille, qui m'a accompagné durant ce long parcours,

A tous mes amis de l'Université AMAR Teli-dji-laghouat, et en particulier Fazo, Fatiha, Anfal, Maria.G et Maria .B, à ma sœur et compagne "Belqis", à tous mes collègues avec qui j'ai passé des moments inoubliables et en garde de merveilleux souvenirs.

Et à mon mari et à sa famille, A tout ceux que j'ai oubliés qui m'ont apporté d'aide et soutien durant ces années de formation.

Merci à tous.

H.Hanane

Sommaire

Dédicace

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générales **1**

Chapitre I :présentation,enjeux et état de l'art

I-1. Introduction	2
I-2. La méthode de déposition des métallo-organique	2
I-2-a. Dépôts par spin coating	2
I-2-b. Dépôts par dip coating	5
I-2-c. Dépôts par pulvérisation chimique dite spray	8
I-3. Elaboration des couche d'oxydes tampons	8
I-4. les différentes utilisation des couches oxyde texturées	9
I-5. conclusion	10

Chapitre II :les techniques de caractérisation

II-1. Introduction	11
II-2. Diffraction	11
II-3. Montage Bragg-Brentano en θ - 2θ	12
II-3-1. Montage '4 cercles' figures de pôles	13
II-4. Texture biaxiale	14
II-4-1. figures de pôles	14

II-4-2. Utilisation en mode ω - scan(rocking curve)	15
II-4-3. Utilisation en mode ϕ - scan	17
II-5. Conclusion	18

Chapitre III : partie expérimentales,interprétations

et discussions

III-1. Introduction	20
III-2. Elaboration des couches $\text{CeO}_2/\text{SrTiO}_3$	20
III-3 analyse thermogravimétrique du précurseur (ATG)	20
III-4. La pyrolyse des films $\text{Ce}(\text{EH})_3/\text{STO}$ sous $\text{Ar}+5 \text{H}_2$	22
III-5. Texture biaxiale	23
III-6. Mosaïcité des films $\text{CeO}_2/\text{SrTiO}_3$	25
III-6-a. Mode W-scan (rocking curve)	25
III-6-b. Mode ϕ -scan	25
III-6-c. Figures de pôles	26
III-7. Conclusion	28
Conclusion générale	29
Liste des références	
Résumé	

Liste des figures

Figure	Titre	page
Chapitre I :Présentation,enjeux et état de l'art		
I.1	Dispositif du spin- coater RC8 équipé d'un Gyrset	2
I.2	Dépôt de la solution au centre du substrat	3
I.3	Mise en rotation du substrat	3
I.4	Evacuation de la solution du précurseur vers l'extérieur	5
I.5	Les différentes étapes du processus de dépôt de couches minces par dip-coating	6
I.6	Schéma de la formation de la couche par la méthode du dip-coating	7
Chapitre II : Les techniques de caract		
II.1	Schéma d'un montage Bragg-Brentano θ - 2θ	12
II.2	Photo et schéma cinématique de la mesure de texture	13
II.3	Projection stéréographique.	14
II.4	Canevas de Wulff.	14
II.5	Schéma d'un montage pour un ω -scan avec l'échantillon placé horizontalement : ($\varphi=0^\circ, \chi=0$), mesure de W_{DL} .	15
II.6	Schéma d'un montage pour un ω -scan avec l'échantillon placé verticalement : ($\varphi=90^\circ, \chi=0$), mesure de W_{DT} .	15
II.7	Avec ω - scan est possible de quantifier l'angle de désorientation de l'échantillon	17
II.8	Plan de texture d'un matériau polycristallin	18

Chapitre III : Partie expérimentales interprétations et discussions

III. 1	Analyse thermogravimétrie et analyse thermique différentielle du précurseur $\text{Ce}(\text{EH})_3$ (produit brut) sous argon+5% H_2	21
III. 2	Comparaison du diffractogramme du résidu de l'ATG et de la poudre CeO_2 .	21
III. 3	Diffractogrammes des films CeO_2/STO dans la plage de température (650 – 1050°C), cristallisés sous flux d'argon + 5% H_2 .	23
III.4	Diffractogramme du substrat SrTiO_3	24
III.5	Diffractogramme $\text{Ce}(\text{EH})_3/\text{SrTiO}_3$ recuit à 850°C sous Ar+5% H_2 .	24
III. 6	Rocking curve du plan (200) d'un film de CeO_2 sur STO recuit à 850°C, sous flux (Ar-5%/ H_2).	25
III. 7	φ -scan selon l'orientation (111) d'un film de CeO_2 sur STO recuit à 850°C, sous flux (Ar-5%/ H_2)	26
III. 8	Figure de pole (200) du film CeO_2/STO recuit à 850°C, sous Ar – 5% H_2 à droite représentation de la figure de pole en 3D.	27
III. 9	Figure de pole (111) du film CeO_2/STO recuit à 850°C, sous Ar – 5% H_2 à droite représentation de la figure de pole en 3D.	27
III. 10	Représentation de l'architecture de l'épitaxie du film CeO_2/STO	28

Liste des tableaux

Chapitre I Présentation ,enjeux et état de l'art

Tableau	Titre	page
I.1	Paramètre de maille et désaccords relatifs avec YBCO,dedifférents substrats et couches tampons.	10

Acronymes et abréviations utilisées

ATG	Analyse Thermogravimétrique
IBAD	Ion Beam Assisted Deposition
K	Kelvin
LZO	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
MOD	Metal Organic Decomposition
STO	SrTiO_3
w-scan	Orientation hors le plan
ϕ-scan	Orientation dans le plan
CeO_2	oxyde de cérium
$\text{Ce}(\text{EH})_3$	Cérium(III) 2 éthylhexanoate
YBCO	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Introduction générale

Introduction générale

Ce mémoire de master consiste à l'élaboration et l'étude des méthodes pour caractérisation de la microstructure et la texture de couches minces qui ont été développées au moyen de précipitation organométallique et de différents processus de dépôt sous différentes atmosphères et étapes utilisant le principe de la diffraction des rayons X, qui se concentrera sur l'analyse de la structure en couche mince et de la texture binaire des couches minces du type $\text{CeO}_2/\text{SrTiO}_3$, Par technologie de revêtement par rotation (MOD) à une température appropriée.

Dans le premier chapitre on a relaté une synthèse bibliographique, en présentant l'état d'art, les techniques de caractérisation de la microstructure et la texture des couches minces, les différents processus de déposition et ainsi que les différentes applications de ces couches minces.

Le deuxième chapitre est consacré à les techniques de diffraction des rayons X sont mises en œuvre au cours de cette recherche pour évaluer la microstructure et la texture des couches CeO_2 .

Le dernier chapitre présente les résultats obtenus sur les couches $\text{CeO}_2/\text{SrTiO}_3$, Des traitements thermiques de $\text{CeO}_2/\text{SrTiO}_3$ sous différentes atmosphères ($\text{Ar}-5\text{H}_2$).

Chapitre I

présentation, enjeux et état de l'art

I.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les méthodes de la caractérisation de la microstructure et la texture des couches minces élaborer par la déposition des métalloorganiques (MOD). Nous décrirons les différents processus de déposition, ainsi que les différentes applications de ces couches minces.

I.2. La méthode de déposition des métallo-organique

Cette méthode consiste à élaborer des couches minces en utilisant les précurseurs métalloorganique dissout dans des solvant adéquate, elle est souvent dite la méthode de chimie douce. Les processus de cette méthode sont le spin coating, le dip coating, pulvérisation chimique dite spray.

I.2.a. Dépôts par spin coating

Dans ce processus de dépôts de spin-coating s'est détalé la solution de précurseur du métalloorganique dissout dans un solvant adéquat sur un substrat monocristllin ou métallique texturé pour le dépôt ou étallement du précurseur on utilise le dispositif représenté sur la Figure I.1fabriqué par la société SUSS Microtech Suss RC8 Spin-Coater, dans le procédé du spin coating.le dépôt de la solution de précurseur s'effectue trois étapes distinctes

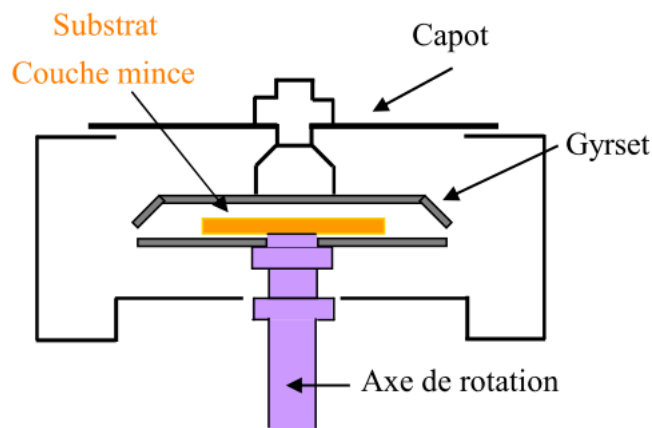


Figure 1

Figure I.1 : dispositif du spin- coater RC8 équipé d'un Gyrset

La première étape consiste au dépôt de la solution sur le centre d'un substrat, de forme rectangulaire ou circulaire et de taille d'un quart de centimètre carré. Avant chaque dépôt les substrats sont nettoyés (alcool, acétone en bain d'ultrason), puis fixé par leur face arrière non polie à l'aide d'un ruban adhésif (double face) sur une lame de verre et cette dernière est posé au centre d'une platine de rotation. Nous déposons manuellement à la micropipette un

volume de quelques dizaines de microlitre de solution de précurseur pour être dans des conditions les plus reproductibles possibles (Figure I.2).

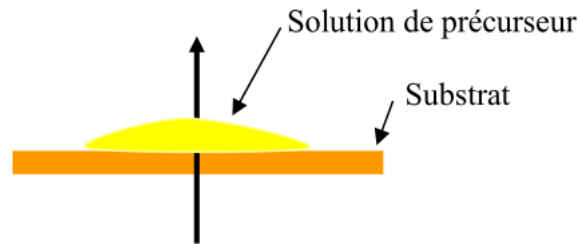


Figure I.2 : Dépôt de la solution au centre du substrat.

La deuxième étape est l'accélération du substrat. Dans cette phase le spin coating est accéléré à la valeur de $3000\text{t/min/s}=500\text{t/s}^2$ jusqu'à sa vitesse de rotation de finale 2500 t/min . Elle est aussi caractérisée par l'expulsion massive de la solution du précurseur de la surface du substrat par le mouvement de rotation. En raison de l'épaisseur initiale du liquide sur la surface du substrat, des vortex spirales peuvent être temporairement présents pendant cette étape : ceux-ci seraient le résultat d'une déformation entre la surface en mouvement et l'inertie de la région en contact avec le substrat. Dans certains cas le substrat atteint sa vitesse désirée alors que le frottement visqueux de cisaillement équilibre exactement la force centrifuge (Figure I.3). Plusieurs équipes ont manifesté leurs intérêts ces dernières années aux recherches sur la préparation de couches minces des oxydes métalliques par des méthodes simples de fabrication (évaporation, sol-gel, pulvérisation chimique, la décomposition métallo-organique.....). Ces méthodes ont l'avantage d'être moins coûteuses, faciles à manier et permettant de déposer des films minces de grande surface ainsi qu'un bon contrôle des conditions de dépôt . [2]

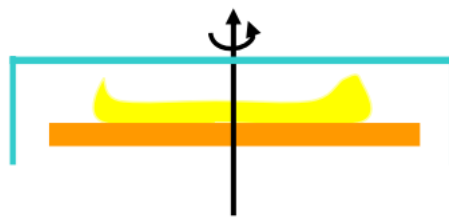


Figure I.3: Mise en rotation du substrat

Le flux de la solution du précurseur sur le substrat en rotation est géré par l'équation de conservation de la masse. En supposant que la densité du solvant et la viscosité du fluide sont constants, l'équation de conservation de masse exprime que le flux de la solution de précurseur évacué est en un rapport avec l'amincissement du liquide. L'équation basée sur cette loi est donnée ci-dessous.

$$-\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\rho \omega^2 r h^3}{3\mu} \right) + \frac{m}{\rho} \sqrt{1 + \left(\frac{\partial h}{\partial r} \right)^2} \quad (\text{I.1})$$

Dans cette équation (h) est l'épaisseur, (r) la distance radiale, (ω) la vitesse angulaire, (ρ) la densité du solvant, (μ) la viscosité du film, et (m) la masse du solvant. Le premier terme à droite dans l'équation précédente est le flux net lié aux forces centrifuges et le deuxième terme est le flux net lié à l'évaporation.

Emslie, Bonner, et Peck (EBP) ont été les premiers à vérifier les lois du spin coating en utilisant des liquides Newtoniens [5]. Ils ont supposé un film initialement uniforme d'une épaisseur h_0 et l'absence d'évaporation afin de développer une solution analytique. Si on suppose la hauteur indépendante de la position radiale. Ce terme est la solution de l'équation suivante:

$$-\frac{dh}{dt} = \frac{2\rho_0\omega^2 h^3}{3\mu_0} \quad (\text{I.2})$$

La résolution de l'équation précédente pour l'épaisseur en absence d'évaporation est montrée ci-dessous :

$$h = h_0 \left(1 + 4\rho\omega^2 h_0 t / 3\mu \right)^{-1/2} \quad (\text{I.3})$$

EBP ont constaté qu'une couche liquide suffisamment régulière deviendra plus uniforme quand elle s'amincit : des profils qui ne seraient pas suffisamment réguliers développeraient une onde du liquide balayée vers l'extérieur, laissant une couche uniforme derrière le front [5]. C'est ce phénomène qui définit la deuxième étape du spin coating relaté précédemment.

La supposition par EBP de l'absence d'évaporation simplifie le phénomène physique, puisque les propriétés du liquide changent en raison de l'évaporation. Meyerhofer [6] a développé un modèle plus précis pour l'épaisseur du film (h) qui inclut l'évaporation comme fonction de la vitesse de rotation. Cette contrainte va changer la solution analytique de l'équation I.1 et doit se conformer à l'approximation de la solution montrée ci-dessous.

$$h_f = \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho} \right) \left\{ \frac{3\mu_0 e}{\left[2\rho\omega^2 \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right) \right]} \right\}^{1/3} \quad (\text{I.4})$$

Ici est le rapport d'évaporation, l'indice indiquant la valeur du paramètre au début de la troisième étape du spin coating.

Dans la solution de continuité, Meyerhofer a supposé que le taux d'amincissement dû à l'évaporation est identique au taux d'amincissement dû aux forces centrifuges, bien que l'amincissement par l'évaporation se produise continuellement. Dans les premiers stades du spin coating, le taux d'amincissement par la force centrifuge est beaucoup plus grand que le rapport d'amincissement par l'évaporation. L'hypothèse d'un taux d'évaporation indépendant de la position du substrat n'est pas appropriée pour les substrats de formes non circulaires (rectangulaires) en raison de grandes variations de pression au-dessus de la surface du substrat. Plusieurs études ont été effectuées pour déterminer le taux d'évaporation en fonction de la position utilisant les substrats ronds [7].

Dans la troisième étape on maintient la vitesse de rotation constante (2500 t/mn) pendant une durée que nous avons fixée à 30 secondes. Au cours de cette phase le solvant va s'évaporer de la couche et la solution s'évacue par les forces centrifuges. L'épaisseur du liquide atteint un point où la couche effective est figée. Cette description a été employée dans les travaux de Meyerhofer [6] où il a quantifié la dépendance de l'épaisseur de la couche avec la vitesse de rotation et la viscosité (Avec des solutions contenant les solvants volatiles, il est souvent possible de voir des couleurs d'interférence quand la rotation est terminée). Des effets de rebord sont souvent constatés à l'extrémité du dépôt de la couche qui est due aux effets de tension superficielle et de la formation de gouttelettes expulsées du rebord du substrat (Figure I.4).

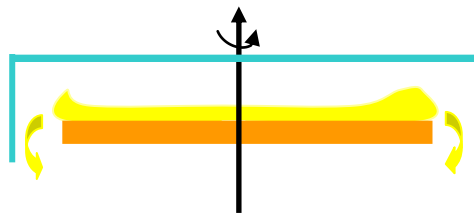


Figure I.4 : Evacuation de la solution du précurseur vers l'extérieur

I.2.b. Dépôts par dip coating

Le procédé pendant l'opération de trempage (dip coating), le substrat est retiré au solution de précurseur à vitesse constante. La couche s'amincit du fait de l'évaporation du solvant et de l'écoulement gravitationnel. Après plusieurs secondes, le processus atteint un régime stationnaire. Le profil du film déposé reste alors constant par rapport à la surface de la solution. La texture et les propriétés de la couches dépend de la taille et de la structure (par exemple de la dimension fractale) des espèces en solution c'est dire de la concentration du

métaloorganique dans le solvant (concentration molaire), et de l'importance de la tension capillaire pendant le séchage, et des cinétiques de condensation. En contrôlant ces paramètres, on peut faire varier la porosité de la couche dans d'un large gamme.

Le « dip-coating » ou bien « trempage tirage » consiste simplement à immerger le substrat dans la solution contenant la solution « sol » et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière (Figure I.5). Le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante. Lors de la remontée à vitesse constante, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux.

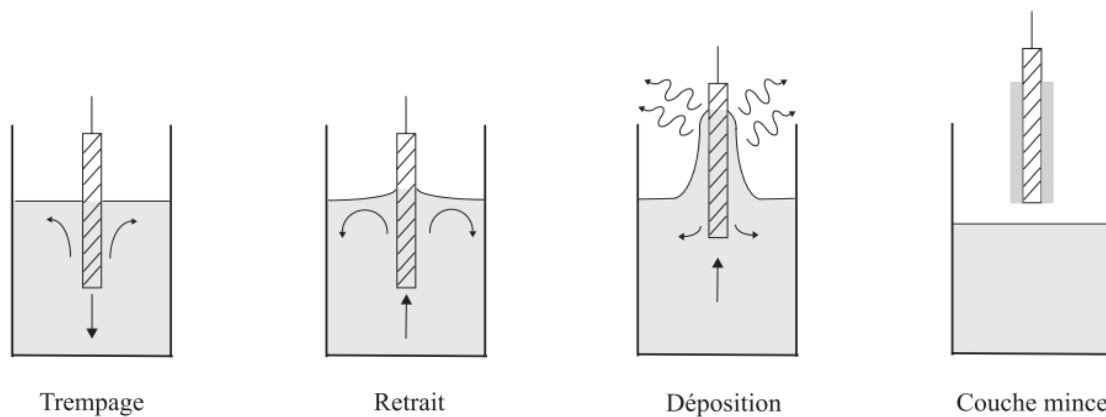


Figure I.5 :différentes étapes du processus de dépôt de couches minces par dip-coating

Dans la Figure I.6 [8]on montre tous les phénomènes physico-chimiques qui se produisent simultanément lors de la remontée. Il s'agit de :Changements structuraux du film déposé par le drainage de la solution,l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. L'évaporation des solvants provoque un rapprochement des monomères facilitant ainsi la polycondensation et le passage à l'état gel. La phase de gélification est beaucoup plus rapide que dans le cas de la formation de gels massifs : on exprime les temps en secondes plutôt qu'en jours ou même en mois.

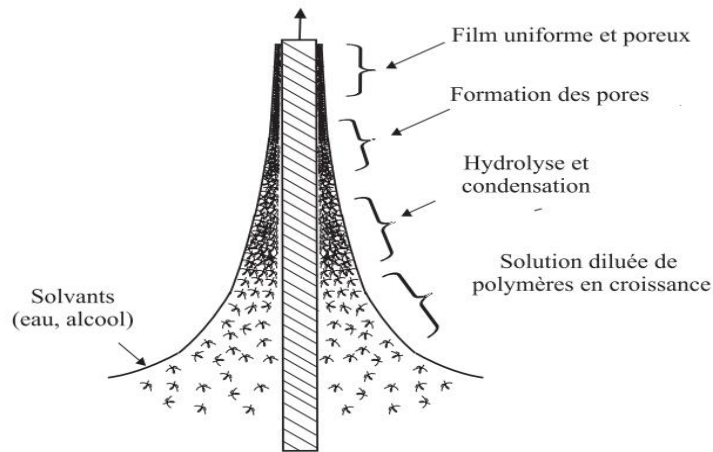


Figure I.6 : Schéma de la formation de la couche par la méthode du dip-coating [8].

Pour effectuer le dépôt, on place l'échantillon au dessus du bécher en téflon rempli du «sol». Contrairement à la Figure (I.5), on fixe soigneusement le substrat sur une pince, et c'est le bécher qui est mobile. Le potentiomètre pilotant le moteur nous permet d'ajuster la vitesse de tirage de 1 à 8,2 cm/min. Une fois le substrat immergé, on le laisse 30 secondes à l'arrêt afin de stabiliser la surface du sol. Cette précaution évite la formation de stries lors du tirage engendrées par le liquide en mouvement (vaguelettes). Après cette attente, la remontée peut être amorcée et la gélification a lieu. L'ensemble de ces opérations est effectué sous une cloche en plexiglas (matière plastique dure) pour éviter la contamination des couches par les poussières extérieures

L'épaisseur des couches, est fonction de six paramètres : la viscosité du sol, la pression, la force de traction (force de tirage), la force de gravitation, la résultante des forces de tension superficielle, le gradient de tension de surface.

Lorsque la viscosité du liquide η , et la vitesse de tirage du substrat v_0 sont assez importantes pour minimiser la courbure du ménisque, l'épaisseur du film déposé, notée h est donnée par la relation :

$$h = c \sqrt{\frac{\eta v_0}{\rho g}} \quad (\text{I.5})$$

Où ρ est la densité, g la constante de gravité, et c est une constante qui est égale à 0.8 pour les liquides considérés comme newtoniens. Dans le cas contraire où la vitesse de tirage du substrat et la viscosité sont faibles (ce qui est souvent le cas dans le procédé sol-gel), on tient classiquement compte de la tension de surface γ_{lv} . L'épaisseur est alors donnée par la relation de Landau et Levich [9]:

$$h = 0,94 \frac{(\eta v_0)^{2/3}}{\gamma_{lv}^{1/6} \sqrt{\rho g}} \quad (\text{I.6})$$

Il suffit donc de diminuer la vitesse de tirage du substrat pour obtenir une plus faible épaisseur du film déposé. Cette variation de la vitesse peut être éventuellement couplée à une dilution de la solution pour diminuer la concentration et ainsi, abaisser la quantité de matière emportée par le liquide. Au laboratoire, des vitesses de remontée de l'ordre de **10 cm/min** permettent l'élaboration de couches minces dont les épaisseurs sont de quelques dizaines de nanomètres. la théorie propose une relation du type :

$$h = \alpha v_0^\beta \quad (I.7)$$

Où α est une constante et β varie entre $1/2$ et $2/3$. Expérimentalement cette valeur de β n'est jamais vérifiée. A titre d'exemple, S. Sallard [10] propose des valeurs pour α de **9.1** et de **0.86** pour β .

I.2.c. Dépôts par pulvérisation chimique dite spray.

Cette technique consiste à projeter une solution contenant les éléments à déposer sur un substrat chauffé. L'intérêt d'une telle méthode réside dans sa simplicité et son faible coût matériel, ainsi que dans un bon contrôle des conditions de dépôt (température du substrat, concentration de la solution de base, temps de dépôt, etc...). Il est possible aussi d'adapter un tel système au traitement de grandes surfaces et transposable à l'industrie. C'est une technique de dépôt de couches minces par pulvérisation chimique réactive. Elle consiste à pulvériser un composé volatil (aérosol) du matériau à déposer sur un substrat maintenu à une température élevée, de façon à provoquer une réaction chimique donnant au moins un produit solide. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction [11].

I.3. Elaboration des couches d'oxydes tampons

Après chaque dépôts les couches des précurseurs sur substrat vont subir des traitement thermique adéquats à des température allant 650°C jusqu'à et celà sous vide ou sous atmosphère contrôlée comme (Ar, Ar +5% H_2 , O_2 ...). Au cours de la pyrolyse de ces films afin d'obtenir une texture biaxiale des phénomènes vont mis en jeu Pour les transformations de cristallisation d'un film mince nous avons fait 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 thermodynamique à la nucléation homogène et hétérogène [1- 3]. Nous considérons dans cette partie des films déposés par sol gel ou MOD dans lesquels toute la matière est déposée au début du processus au contraire des techniques physiques dans les quelles la

matière est apporté 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.

I.4. Les différentes utilisations des couches oxyde texturées

Le plus souvent les couches oxyde texturées sont utilisé élaboration des substrats exploitables pour la réalisation de câbles industrialisables fabriqués par des méthodes chimiques. Ceux-ci devront donc être à texture biaxiale et supporter les contraintes de bobinage. Les matériaux choisis pour réaliser ces rubans sont des alliages de cupronickels industriels relativement économiques par rapport aux autres alliages de nickel traditionnellement choisis. Outre la faculté de se texturer, ils ont des propriétés mécaniques et magnétiques intéressantes permettant par exemple des utilisations sans perte en courant alternatif. Le procédé d'obtention de tels rubans est connu sous l'appellation RABiTS (Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate) et consiste en un laminage suivi d'un recuit. La vocation des câbles pour l'énergie est de transporter le maximum de puissance sur une longueur donnée. Les deux matériaux les plus classiquement utilisés sont le cuivre et l'aluminium. Ils présentent en effet de très bonnes propriétés de conductivité électrique et restent d'un coût raisonnable comparativement à l'argent, meilleur conducteur métallique

Connu[4]

Il est possible de distinguer deux moyens de transport du courant : les fils suspendus et les réseaux enterrés. Dans le premier cas la densité du matériau aura une grande importance, et l'objectif sera de choisir le matériau le plus léger pour une dissipation donnée. L'aluminium avec un produit $\mu \times \rho$ de $7,20 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{kg/m}^2$ sera le candidat idéal. Pour les réseaux urbains enterrés, le critère de poids n'intervient plus et le cuivre, avec sa plus faible dissipation pour une section donnée, est actuellement utilisé. Un des objectifs du développement des câbles supraconducteurs hauts T_c et de remplacer ces câbles cuivre. Dans les villes où la consommation électrique est en constante augmentation, il sera donc possible de transmettre beaucoup plus de courant dans la même section et ainsi d'utiliser l'infrastructure existante, évitant de lourds travaux de terrassement.

Ces câbles pourront également remplacer les fils bas T_c dans leurs applications actuelles, rendant leur exploitation moins onéreuse, en économisant sur la cryogénie.

Ces nouveaux matériaux hauts T_c présentent donc bien des avantages mais, de par leur nature, leur mise en forme est difficile et leur réalisation sur de grandes longueurs est un défi.

Des couches tampons sont donc à envisager pour protéger le supraconducteur (cf.1.3.2) et adapter le paramètre de maille. Le tableau 1 1 présente les désaccords de maille avec l'YBCO des substrats et couches tampons principalement utilisés dans la littérature et durant cette thèse.

Tableau 1 1 : paramètre de maille et désaccords relatifs avec YBCO, de différents substrats et couches tampons[4]

Matériaux	Structure	a_0 à 300K[Å]	Maille équivalente [Å]	Désaccord avec YBCO [%]
Ni	cubique faces centrées	3.52	3.52	-9.38
Constantan	cubique faces centrées	3.57	3.57	-7.86
Cu	cubique faces centrées	3.61	3.61	-6.65
YSZ	cubique/fluorite	5.13	3.63	-6.06
Y ₂ O ₃	cubique/Mn ₂ O ₃	10.6	3.75	-2.67
LaAlO ₃	rhomboédrique /perovskite	5.35	3.79	-1.58
La ₂ Zr ₂ O ₇	cubique /pyrochlore	10.8	3.81	-1.05
Gd ₂ O ₃	cubique /Mn ₂ O ₃	10.81	3.82	-0.79
CeO ₂	cubique /fluorite	5.41	3.83	-0.52
YBCO	orthorhombique	3,83×3,88	3.85	0.00
NdBCO	orthorhombique	3,87×3,92	3.89	1.03
Pd	cubique faces centrées	3.89	3.89	1.03
SrTiO ₃	cubique /perovskite	3.91	3.91	1.53
LaMnO ₃	orthorhombique /perovskite	5,54×5,74	3.91	1.53
BaTiO ₃	quadratique /perovskite	3.99	3.99	3.51
Ag	cubique faces centrées	4.09	4.09	5.87
NiO	cubique /rocksalt	4.17	4.17	7.67
BaZrO ₃	cubique /perovskite	4.19	4.19	8.11
MgO	cubique /rocksalt	4.21	4.21	8.55
Cu ₂ O	cubique	4.25	4.25	9.41
MnO	cubique	4.44	4.44	13.29
CuO	cubique	4.67	4.67	17.56

I.5. Conclusion

Les différentes méthodes d'élaboration des couches minces par le processus MOD par spin-coating, dip-coating et pulvérisation chimique dite spray nous ont permis de mieux cerner l'élaboration des films sur substrat monocristallin. La microstructure et la texture des couches minces élaborer par la déposition des metallo organiques MOD.

Chapitre II

Les techniques de caractérisation

II.1. Introduction

Dans ce chapitre nous relatons les différentes méthodes et les techniques de caractérisation des couches minces texturés biaxiales. Nous décrivons le principe de la diffraction des rayons X puis le montage Bragg-Brentano en θ - 2θ analyse de texture. La diffraction des rayons X de quatre cercles est utilisée pour voir la texture biaxiale où les modes de balayages ω -scan et φ -scan sont utilisés pour connaître la mosaïcité de nos films en analysant sa composante lors du plan .

II-2. Diffraction :

La diffraction c'est l'utilisation de l'interférence d'ondes diffusées par un réseau plus ou moins périodique d'entités. Suivant le type de source utilisée l'entité de diffusion sera différente. Par exemple les photons X auront une interaction avec les électrons des atomes de la maille et les neutrons avec le noyau de l'atome. D'une manière générale il faudra que la longueur d'onde de la source soit de l'ordre de grandeur de l'espacement entre deux points du réseau atomique.

En considérant un cristal, où d est la distance inter-réticulaire du plan cristallin diffractant et λ la longueur d'onde de la source, il y aura un pic d'intensité dans la direction 2θ si la loi de Bragg est vérifiée :

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

n est un entier (appelé ordre de diffraction) et θ le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

La diffraction permet donc de conclure sur l'état cristallographique d'un composé, comme sa cristallinité ou sa texture, et d'identifier les phases en présence, par comparaison avec des bases de données.

Dans l'ensemble des expériences de diffraction le volume mis en jeu sera fonction de la source utilisée, du matériau étudié et de l'angle du faisceau incident avec la surface de l'échantillon. Ce dernier facteur ne prend de l'importance que pour de très faibles valeurs, son influence sera donc exposé dans le paragraphe sur la diffraction de rayons X rasants. L'intensité reçue à une profondeur x , pour une incidence normale, est donnée par la relation de Beer-Lambert :

$$I(x) = I_0 e^{-\frac{\mu}{\rho} x} \quad (\text{II } 2)$$

Où ρ est la densité du matériaux et μ/ρ le coefficient d'absorption linéaire (donné par les Tables Internationales de Cristallographie). Celui-ci est fonction de la longueur d'onde de la source et du numéro atomique du matériau.[12]

II.3. Montage Bragg-Brentano en θ - 2θ

Ce montage conventionnel (Figure II. 1) utilise une source fixe, dans notre cas une anticathode de cuivre (longueur d'onde $1,54 \text{ \AA}$). L'échantillon tourne autour de la direction transverse avec une vitesse ω tandis que le détecteur se déplace à la vitesse 2ω sur un cercle centré sur l'échantillon, appelé cercle goniométrique. Le détecteur, placé en 2θ , enregistre à tout instant les raies de diffraction correspondant à l'angle θ . Le spectre enregistré ne permet donc de voir que les familles de plans parallèles à la surface. Un diffractogramme, proche en intensité de celui donné par les fiches JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard), correspondra à un échantillon polycristallin n'ayant pas d'orientation préférentielle. A l'inverse un échantillon texturé verra les intensités des pics du diffractogramme modifiées. Dans le cas extrême d'une texture biaxiale, aucun pic n'apparaîtra sauf si l'orientation des cristaux est parallèle à la surface, auquel cas nous observerons un pic unique.[13]

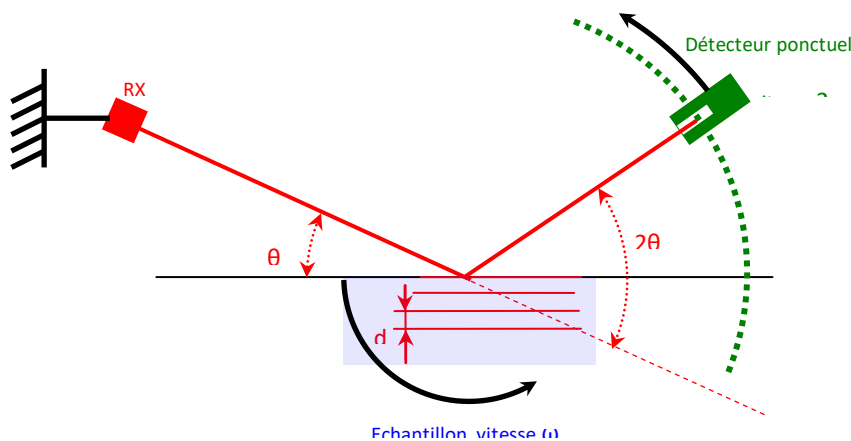


Figure II.1 : schéma d'un montage Bragg-Brentano θ - 2θ .

Ce montage a été utilisé pour d'une part identifier les phases de nos films minces avec comparaison du spectre obtenu aux bases de données (réalisé avec le logiciel EVA). [13]

II.3. Montage "4 cercles", figures de pôles

Ce montage est spécifique à la caractérisation de textures. Il permet de repérer l'orientation d'une famille de plans dans toutes les directions de l'espace. Le porte-échantillon comporte trois axes de rotation et un axe de translation. Une rotation donne l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon (rotation ω), une autre donne l'orientation dans le plan (rotation ϕ). La dernière, appelée χ , permet d'incliner la normale à une famille de plans donnée. Enfin, la translation z , amène la surface de l'échantillon étudié, sur le point d'intersection de l'axe de la rotation ω et de la direction du faisceau incident. Le détecteur ponctuel a une seule rotation possible, lui permettant d'être dans la direction de Bragg pour une famille de plans donnée. [14]

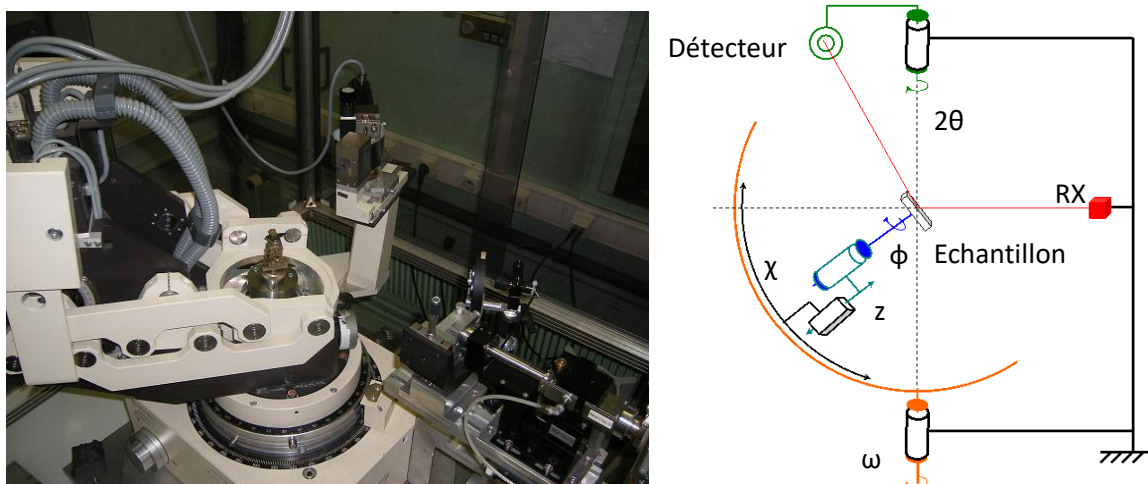


Figure II-2 : photo et schéma cinématique de la mesure de texture.

Dans le montage utilisé (Figure II.2), le diffractomètre est un Seifert MZ-VI où les 4 rotations sont asservies et la translation est réglée manuellement. Le générateur Seifert à anticathode de cuivre est monté à **50 kV**, **40 mA**. La collimation est assurée par une optique multicouche W/Si 2D de Xénocs. L'empreinte du faisceau normal à la surface de l'échantillon, est de **1,5×2,5 mm²**. Un analyseur graphite couplé à un détecteur à scintillation NaI recueille l'intensité diffractée. Le pilotage et l'acquisition se font par l'intermédiaire d'un PC et du logiciel RefleX.[15]

II.4. Texture biaxiale.

II.4.1 Figures de pôles.

L'étude de la texture, consiste à la recherche de toutes les directions d'un plan donné, dans tout le volume du film sur le substrat. Pour une famille, on positionnera le film /substrat et le détecteur de telle manière que les conditions de Bragg $\theta-2\theta$ soient vérifiées pour les plans (hkl) étudiés. Une série de mesures est ensuite réalisée en faisant un balayage simultané de φ et de χ . Les pas en φ sont de 2° (entre 0° et 360°) et ceux en χ sont de 3° (entre 0° et 90°), le temps d'acquisition est de $2s$ par couple. A la fin de l'acquisition, les données sont mises dans une matrice d'intensité, de 180×30 . Les centres d'intensités sont représentés dans une figure de pôle par projection stéréographique des taches de diffraction détectées sur la sphère de pôles (Figure II. 3). Chaque ligne correspond a une valeur donnée d'intensité. Les lignes de niveau et de la projection sont calculées par le logiciel Igor Pro à partir de la matrice de données. Les angles peuvent être retrouvés à l'aide du canevas de Wulff accessibles sur des logiciels gratuits. (Figure II. 4). Ces pas sont relativement grossiers, afin de garder des durées d'expérimentation raisonnables : 4 h par figure.[16]

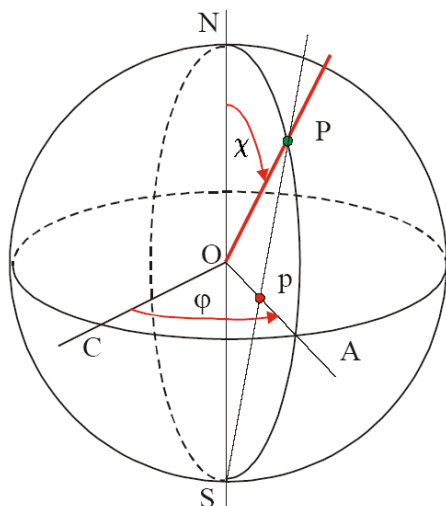


Figure II.3 : projection stéréographique.

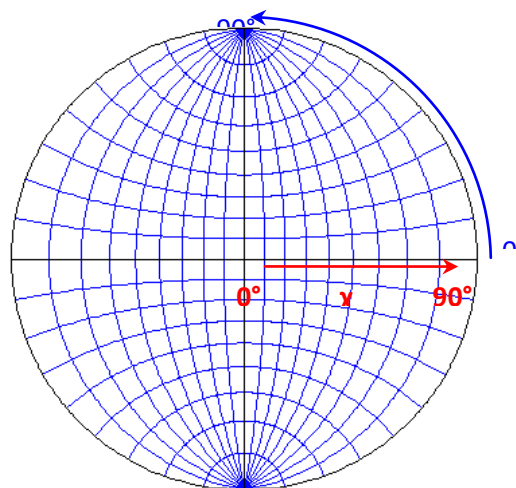


Figure II.4 : canevas de Wulff.

II.4.2. Utilisation en mode ω - scan (Rocking curve).

La première mesure, dite rocking-curve ou ω -scan, quantifie la désorientation hors du plan, c'est-à-dire le fait que les plans cristallins soient plus ou moins parallèles à la surface. Pour cela, l'intensité d'une raie, correspondant à un plan parallèle à la surface, est mesurée en faisant varier légèrement l'angle d'incidence des RX sur le substrat en pivotant l'échantillon. La largeur à mi-hauteur de la distribution pour laquelle on observe une intensité diffractée à l'angle 2θ considéré (dans notre cas $2\theta_{200}$), traduit directement la désorientation hors du plan. Suivant que l'échantillon est placé horizontalement (c'est à dire $\varphi = 0^\circ$: DL est dans le plan de diffraction, Figure II.5) ou verticalement (c'est à dire $\varphi = 90^\circ$: DT est dans le plan de diffraction, (Figure II II.6), il est mis en évidence la dispersion des plans suivant la direction de horizontale (W_{DL}) ou la direction transverse (W_{DT}).[17]

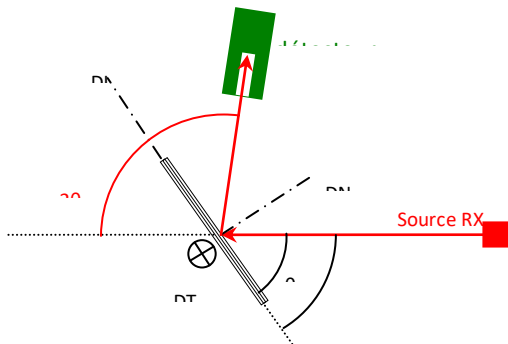


Figure II.5 : schéma d'un montage pour un ω -scan avec l'échantillon placé horizontalement ($\varphi=0^\circ, \chi=0$), mesure de W_{DL} .

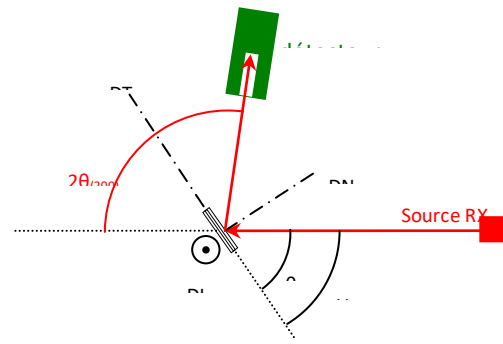


Figure II.6 : schéma d'un montage pour un ω -scan avec l'échantillon placé verticalement ($\varphi=90^\circ, \chi=0$), mesure de W_{DT} .

La seconde mesure, dite scan azimutal ou φ -scan, quantifie la désorientation dans le plan c'est-à-dire le fait que les cristaux soient plus ou moins bien alignés en "damier". Pour obtenir directement cette désorientation, un φ -scan sur une raie correspondant à un plan orthogonal à la surface, serait nécessaire. Or en géométrie de réflexion, cela correspond à travailler avec un très faible angle de diffraction, et n'est donc pas adapté au matériel utilisé. Il sera donc fait des φ -scans sur des raies "mixtes" en général (111) ou (220) , c'est-à-dire ne correspondant à des orientations ni dans le plan ni hors du plan. On notera $\Delta\varphi_{(111)}$ ou $\Delta\varphi_{(220)}$, la moyenne des largeurs à mi-hauteur ($FWHM$) des quatre pics observés.[23]

$$\Delta\varphi_{(hkl)} = \overline{FWHM}_{(hkl)} = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 FWHM_{(hkl)i} \tag{II-3}$$

Il est cependant intéressant de noter que cette valeur est surestimée par rapport à la désorientation vraie dans le plan (W_{DN}). Specht et al. ont montré que chaque $FWHM_{(hkl)}$ pouvait s'exprimer en fonction des vraies désorientations W_{DN} , W_{DL} , W_{DT} et en supposant les distributions gaussiennes [23].

$$FWHM_{(hkl)} = \sqrt{\left(W_{DL} \frac{\cos \varphi}{\tan \chi}\right)^2 + \left(W_{DT} \frac{\sin \varphi}{\tan \chi}\right)^2 + W_{DN}^2} \quad (\text{II.4})$$

En considérant un échantillon isotrope ($W_{DN}=W_{DL}=W_{DT}=W$), l'équation (II.4) devient :

$$FWHM_{(hkl)} = \frac{W}{(\sin \chi)} = \Delta\varphi_{(hkl)} \quad (\text{II.5})$$

C'est donc la moyenne des pics du φ -scan (III), noté $\Delta\varphi_{(III)}$, qui servira à quantifier la désorientation dans le plan. Comme mentionnée ci-dessus, la surestimation par rapport à la désorientation vraie est faible et la largeur des pics est constante.[19]

Ce mode nous permet de déterminer la désorientation en dehors du plan (ab). Pour une position 2θ donnée et un angle χ fixé, c'est la mesure de l'intensité diffractée en fonction de ω . L'angle ω entre la source de rayon X et l'échantillon est variable et les mouvements de détecteur permettent d'observer hors du plan de texture de l'échantillon développé, (Figure II. 7).[20]

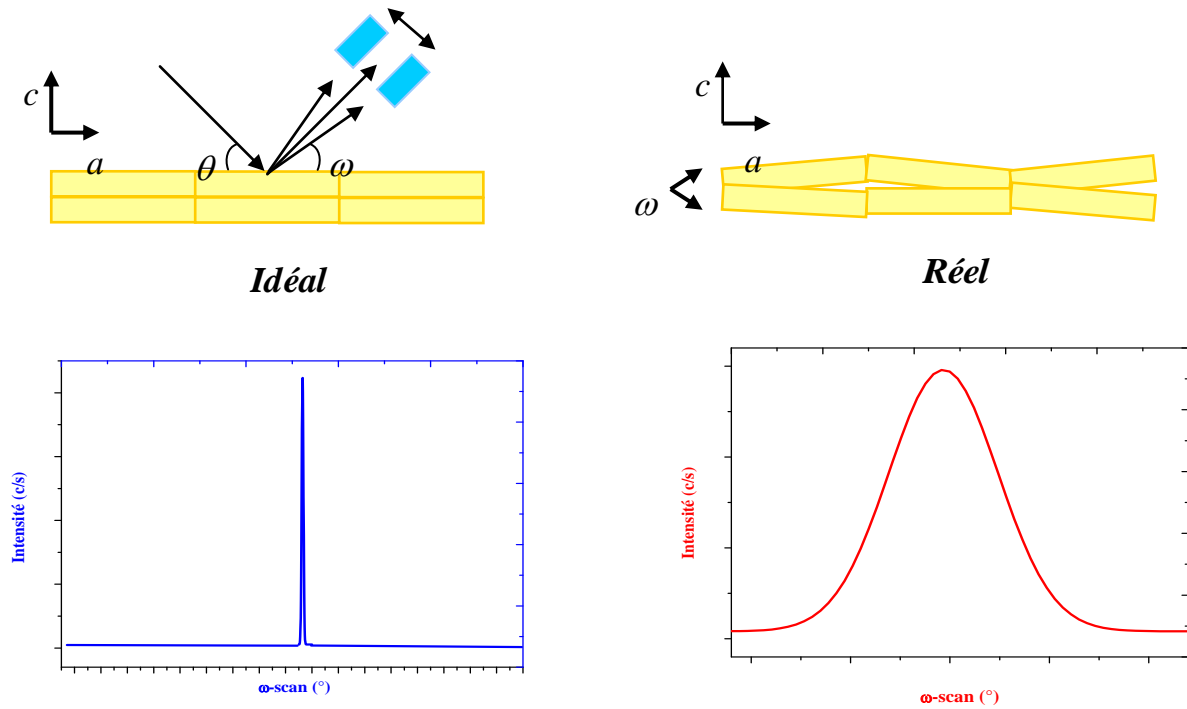


Figure II.7: Avec ω -scan est possible de quantifier l'angle de désorientation de l'échantillon.

II.4.3. Utilisation en mode φ -scan.

Dans l'analyse φ -scan est utilisé pour apprécier la texture dans plan, pour voir si dans tous les films les grains sont orientés dans la même direction respectant son plan de surface (Figure II. 8) [21]

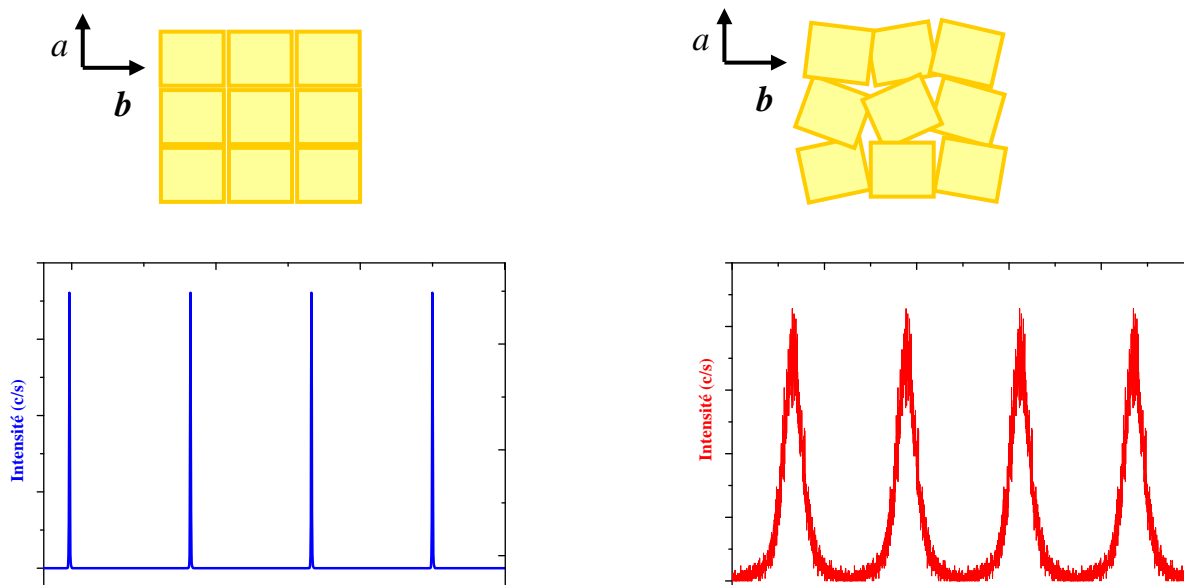


Figure II.8: Plan de texture d'un matériau polycristallin.

Qui vaut 2 pour les plans (220) inclinés à 45° dans une symétrie cubique. Pour un ϕ -scan (111), $\chi = 54,74^\circ$, cette surestimation est $1,5 (1/\sin^2(54,74) \approx 1,4998)$. Cette valeur plus faible se justifie bien car le ϕ -scan (111) est plus "proche" de la périphérie de la figure de pôles, l'influence des désorientations hors du plan est donc minimisée.[22]

II.5. Conclusion.

Les méthodes d'analyse de texture, celle des multi-figures de pôles avait les meilleures performances. Cependant, pour comparer les textures déduites des figures de pôles obtenues par diffraction des R.X, il est nécessaire d'apporter des corrections aux intensités mesurées. Ces corrections ont pour but de ramener le volume du matériau participant à la diffraction à un volume constant, quelles que soient les conditions expérimentales et l'épaisseur de l'échantillon étudié., nous présentons une technique de goniométrie, sous faible incidence permettant d'augmenter le volume diffractant notamment dans le cas des couches de faible épaisseur, par diffraction des R.X, d'observer des couches d'épaisseurs finies, soit dans la géométrie de Bragg-Brentano, soit dans la géométrie sous faible incidence.

Pour une analyse de texture de ces couches, il faut appliquer un coefficient de correction convenable et vérifier l'exactitude de celui-ci lorsque cela est possible. Pour cela, il faut maîtriser les caractéristiques physicochimiques de la couche mince.

Chapitre III

Partie expérimentales, interprétations et discussions

III.1 Introduction.

Dans cette dernière partie est consacrée à l'interprétation des différents diffractogramme et spectre de rayons X. où cette analyse va être porté sur la microstructure et la texture biaxiale des couches minces type $CeO_2/SrTiO_3$ élaborer par spin coating technique MOD où le recuit couches minces ont été recuit à des température et sous Ar-5% H_2 .

III. 2. Elaboration des couches $CeO_2/SrTiO_3$.

Pour synthétiser l'oxyde de cérium CeO_2 , on a utilisé comme précurseur de la poudre d'éthylhexanoate de cérium $Ce(EH)_3$ (Aldrich) dilué dans du toluène à concentrations de **0,05 M/l**. Ces solutions de précurseur ont été déposées sur des substrats monocristallins $SrTiO_3$ en utilisant la technique Spin coating où les meilleurs paramètres de ce processus ont été une accélération à de 3000t/min/s d'une vitesse **2500 t/min** et un temps de **30s**. ces paramètres nous ont permis d'obtenir de bonne couches $Ce(EH)_3/SrTiO_3$. Après chaque dépôts MOD de $Ce(EH)_3/SrTiO_3$, les couches subissent un traitement thermique adéquat afin d'obtenir les oxydes $CeO_2/SrTiO_3$. Ce traitement thermique s'effectue dans une atmosphère réductrice sous flux **Ar-5% H_2** , pour se mettre dans des conditions identiques à celles nécessaires pour les substrats métalliques où il faut éviter l'oxydation du Ni-5% W ou IBAD.

III. 3. Analyse thermogravimétrique du précurseur (ATG).

Cette technique nous permet de visualiser et d'enregistrer l'évolution du précurseur au cours de traitements thermiques sous atmosphère réductrice sous flux **Ar-5% H_2** . Elle a donc été utilisée pour déterminer la diminution de la masse en fonction de la température et de mesurer l'humidité absorbée par le précurseur, la quantité en composés organiques et la température de formation de l'oxyde, ainsi que la détermination de la température adéquate de cristallisation.

Sur la Figure III. 1, nous avons représenté les analyses thermogravimétrie (ATG) (en bleu) et thermique différentielle (ATD) (en rouge) de la pyrolyse du produit $Ce(EH)_3$ (Aldrich brut) sous atmosphère argon + 5% H_2 . On constate deux pics exothermiques l'un à 360°C et l'autre 575°C sont respectivement du le premier à la consommation de la partie organique et le second à la formation de l'oxyde de cérium CeO_2 . Cette analyse nous permet d'observer que la perte de masse à 500°C est de 67,61% et passe 69,87% à 900°C. Cette différence dans la perte de

masse entre 500°C et 900°C (la perte de masse théorique est de l'ordre 69.1%) est due à un déficit d'oxygène dans la maille de cérium puis conduit à la formation CeO_{2-x} [1].

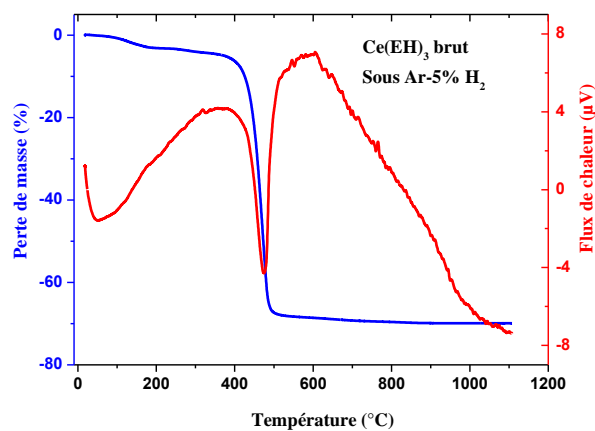


Figure III. 1. Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle du précurseur $\text{Ce}(\text{EH})_3$ (produit brut) sous argon+5% H_2

Après l'analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle du précurseur $\text{Ce}(\text{EH})_3$ le produit résiduel qui est une poudre a été analysée par diffraction de Rayons X des poudres qui confirme la formation de l'oxyde de cérium CeO_2 Figure III.2.

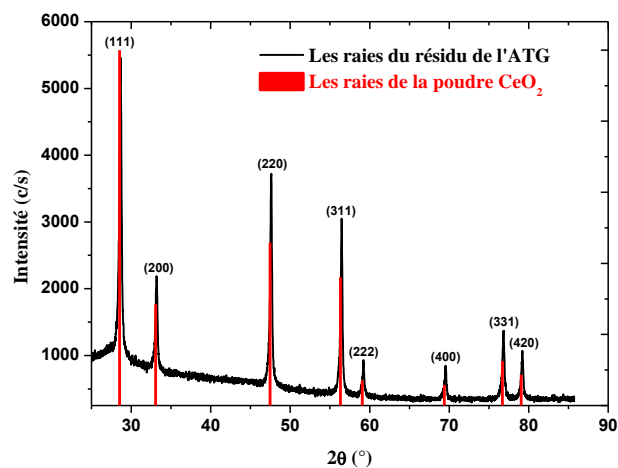


Figure III. 2. Comparaison du diffractogramme du résidu l'ATG et de la poudre CeO_2 .

III. 4. La pyrolyse des films $\text{Ce}(\text{EH})_3$ /STO Sous Ar + 5% H_2 .

Plusieurs traitement thermique ont été effectués afin d'identifier la plage de température pour la synthèse des couches CeO_2 sur substrat monocristallin SrTiO_3 sous flux Ar +5% H_2 (pression 1 bar), c'est-à-dire sous atmosphère réductrice, utilisant un régime de chauffage à vitesse modérée de $300^\circ\text{C}/\text{h}$ suivi d'un palier de 2 heures.

L'analyse des diffractogrammes des films $\text{CeO}_2/\text{SrTiO}_3$ est montrée sur la (Figure III. 3).

- A 600°C aucune trace de CeO_2 cristallisé n'a été trouvée, le film de CeO_2 est dans un état amorphe.
- Le début de la cristallisation se produit à 750°C où un pic de très faible intensité est trouvé aux alentours de 32.8° (2θ), raie (200) de CeO_2 , indiquant des grains de CeO_2 dans les plans (100) sont orientés parallèlement à la surface de STO. Ce résultat est en accord avec les travaux effectués par X. Obradors et al [2].
- Le pic (200) s'est considérablement développé à 850°C sans d'autres contributions importantes, expliquant une croissance hautement texturée. L'intensité diffractée du pic (200) à 850°C est relativement faible ce que nous supposons être lié au traitement sous atmosphère réductrice, phénomène connu par ailleurs sur $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [3].
- A 950°C la raie (200) a disparu et est remplacée par un pic à 29.46° (2θ) correspondant à la formation d'un composé faiblement cristallisé recensé comme SrCeO_3 . Il est accompagné d'un pic attribué à Ti_4O_7 , une forme partiellement réduite de TiO_2 prévu pour être un résidu de la formation de SrCeO_3 . La quantité de SrCeO_3 augmente avec la température et tout le film CeO_2 est converti probablement à 1050°C .

Par conséquent, la plage d'étude de la cristallisation de CeO_2 dans nos conditions (flux (Ar - 5% H_2), vitesse de montée $300^\circ\text{C}/\text{h}$, palier 2h et substrat STO est $\sim 750^\circ\text{C} - 900^\circ\text{C}$. Les études suivantes ont été limitées à 850°C .

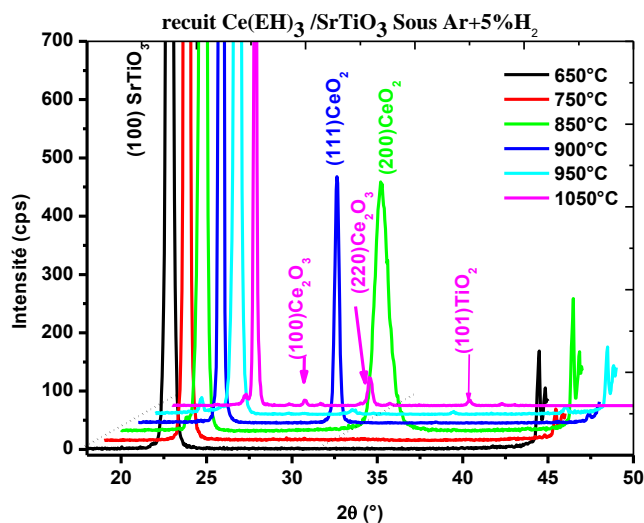


Figure III. 3. Diffractogrammes des films CeO_2/STO dans la plage de température (650 – 1050°C), cristallisés sous flux d’argon + 5% H_2 .

III. 5. Texture biaxiale.

Sur la Figure III.4, on représente le diffractogramme du substrat SrTiO_3 où on remarque que le substrat a une croissance dans la direction (100) qui est monocristallin. Par contre on donne sur la figure III.5 le diffractogramme $\text{Ce}(\text{EH})_3/\text{SrTiO}_3$ recuit à 850°C sous $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$. On constate que l’oxyde CeO_2 a une cristallinité orienté dans la direction (100) selon le substrat SrTiO_3 dans la croissance est représentée dans la Figure III. 5.

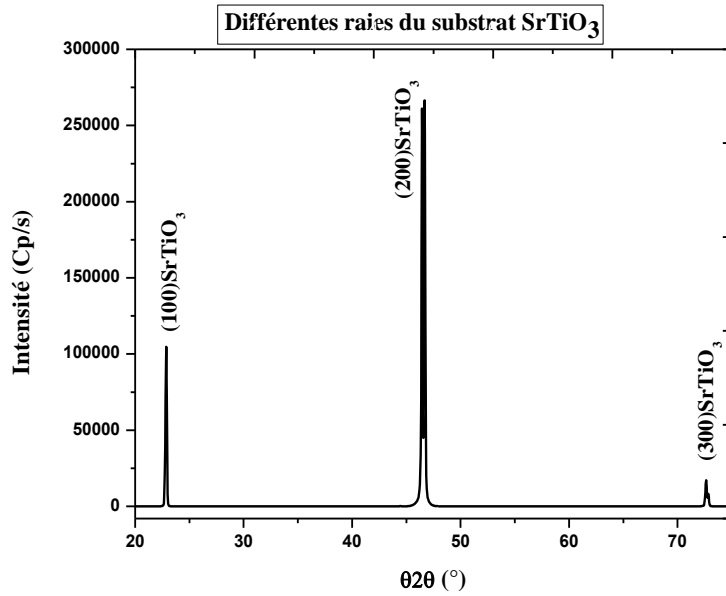


Figure III.4: Diffractogramme du substrat SrTiO₃

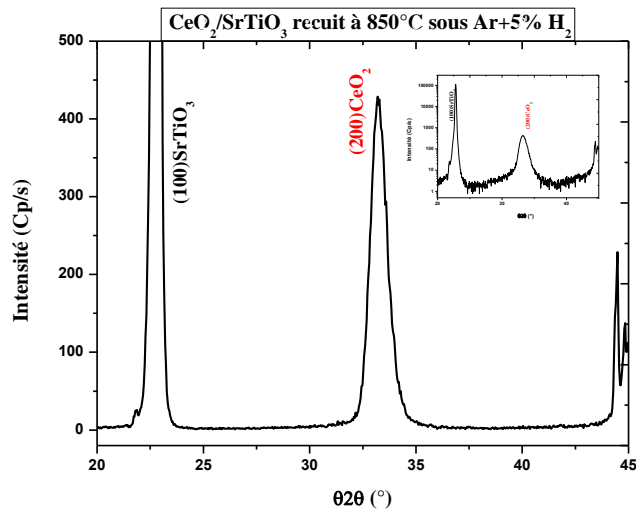


Figure III.5 : Diffractogramme Ce(EH)₃/SrTiO₃ recuit à 850°C sous Ar+5% H₂.

III.6. Mosaïcité des films $\text{CeO}_2/\text{SrTiO}_3$

III.6.a. Mode ω - scan (Rocking curve).

On représente sur la Figure III. 6, la distribution ω -scan pour un film CeO_2 /STO recuit à 850°C , 300°C/h sous flux ($\text{Ar}+5\%/\text{H}_2$). La valeur de la désorientation hors du plan est de $0,70^\circ$ ($\Delta\omega = 0,70^\circ$). Elle est calculée à partir de la largeur à mi-hauteur en fitant le pic par le logiciel OriginLab

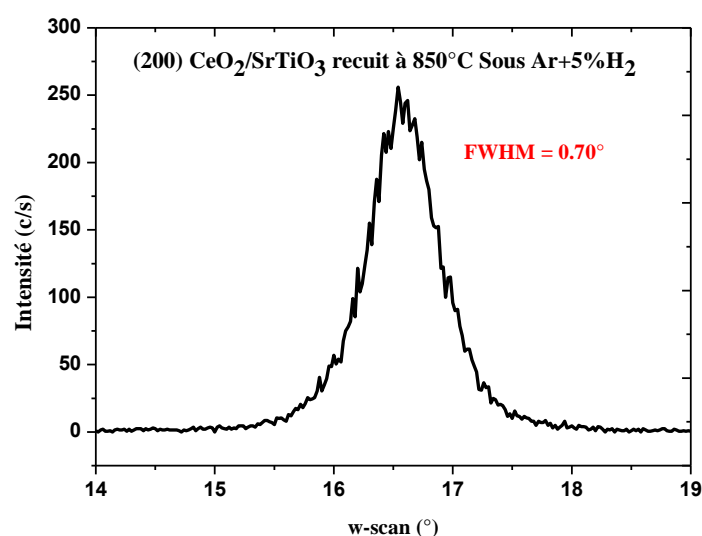


Figure III. 6 : Rocking curve du plan (200) d'un film de CeO_2 sur STO recuit à 850°C , sous flux ($\text{Ar}-5\%/\text{H}_2$).

III. 6. b. Mode φ - scan.

Sur la Figure III. 7 est représenté l'évolution du balayage φ -scan pour l'orientation CeO_2 (111) pour $\chi = 54,74^\circ$. La désorientation des grains sur la surface est inférieure à 0.73° ; Cette valeur est la moyenne des largeurs à mi – hauteur (FWHM° des quatre pics observés et chaque pic est fité par la distribution de Voigt. Ces deux paramètres prouvent que l'oxyde de cérium est épitaxié sur substrat SrTiO_3 en raison du bon accord de maille avec ce réseau

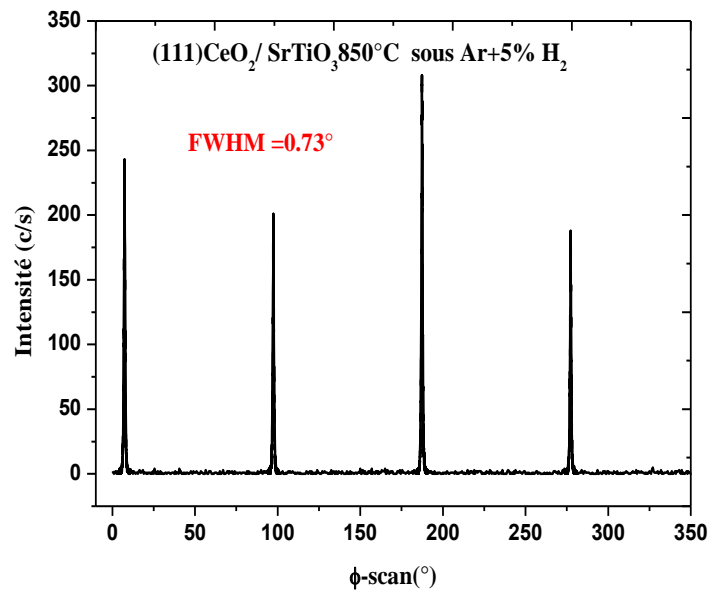
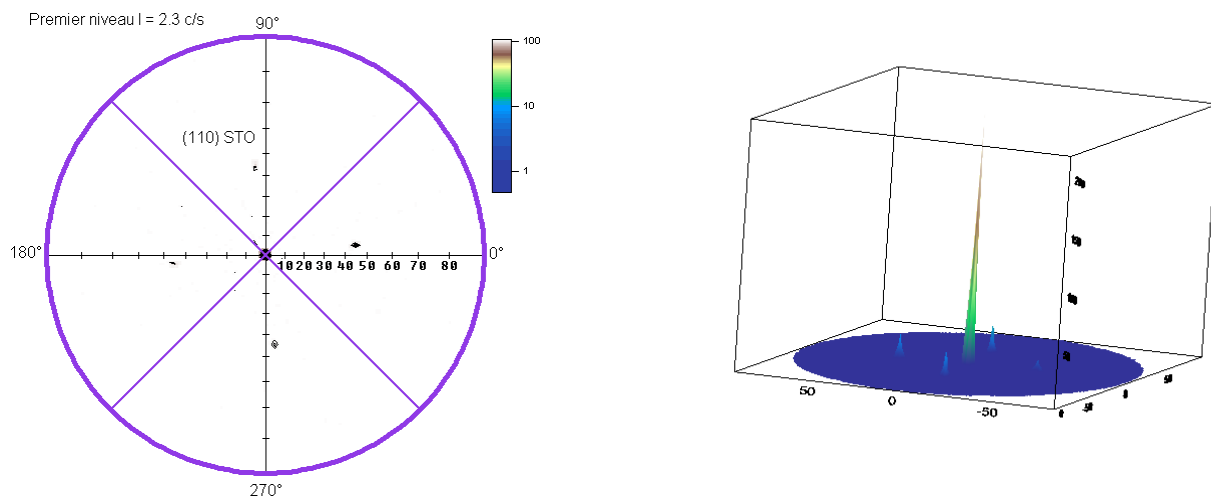


Figure III. 7 : ϕ -scan selon l'orientation (111) d'un film de CeO₂ sur STO recuit à 850°C, sous flux (Ar-5%/H₂)

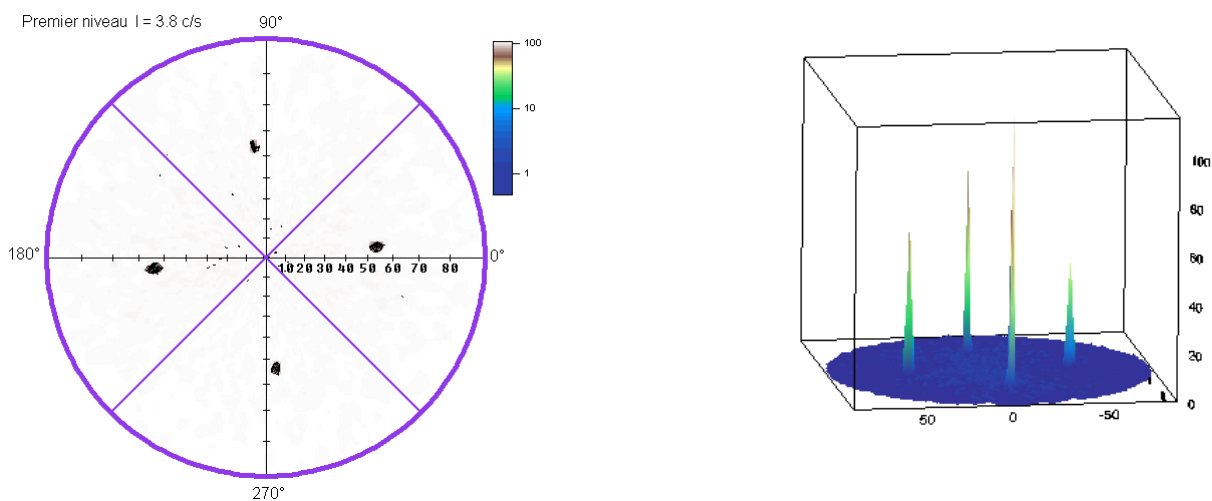
III. 6. c. Figures de pôles.

Sur les Figures III. 8 et 9. On a tracé les figures de pôles par une simple projection des intensités recueillies pour la famille de plans (200) et (111) d'un film CeO₂/STO recuit sous flux Ar – 5% H₂ à la température de 850°C vitesse de montée 300°C/h. Ces figures de pôles montrent que les films CeO₂ sont texturés biaxialement sur SrTiO₃. La Figure III. 8 montre au centre une intensité liée aux plans (200) de CeO₂ qui sont parallèles aux plans (100) de SrTiO₃. On note quatre tâches supplémentaires à $\chi = 45^\circ$ attribuées à la diffraction proche des plans (110) de SrTiO₃. ces tâches permettent de constater que le réseau de CeO₂ est tourné de 45° par rapport à celui de SrTiO₃. La rotation à 45° en φ provient du fait que la maille de la cériine s'adapte à la diagonale de la maille de STO. Sur la figure de pôle à la réflexion du plan (200) les quatre taches à 45° sont dues à la réflexion des plans (110) de STO.

L'ensemble de ces Figures III. 10 .données montrent que la phase CeO₂ (cubique) cristallise selon un arrangement cube sur cube du substrat de SrTiO₃. Dans certains cas, des dépôts ont été effectués sur des substrats texturés de Ni. Il est utile de comparer la qualité de texture de l'oxyde de cérium à celle du nickel. Les spectres ω scan du Ni (200) et de CeO₂ (200) montrent que les valeurs des largeurs de raie à mi-hauteur (FWHM) sont proches (6 - 8° selon travail de S. Morlens [4]).



Figures III. 8. Figure de pole (200) du film CeO_2/STO recuit à 850°C , sous $\text{Ar} - 5\% \text{H}_2$ à droite représentation de la figure de pole en 3D.



Figures III. 9. Figure de pole (111) du film CeO_2/STO recuit à 850°C , sous $\text{Ar} - 5\% \text{H}_2$ à droite représentation de la figure de pole en 3D.

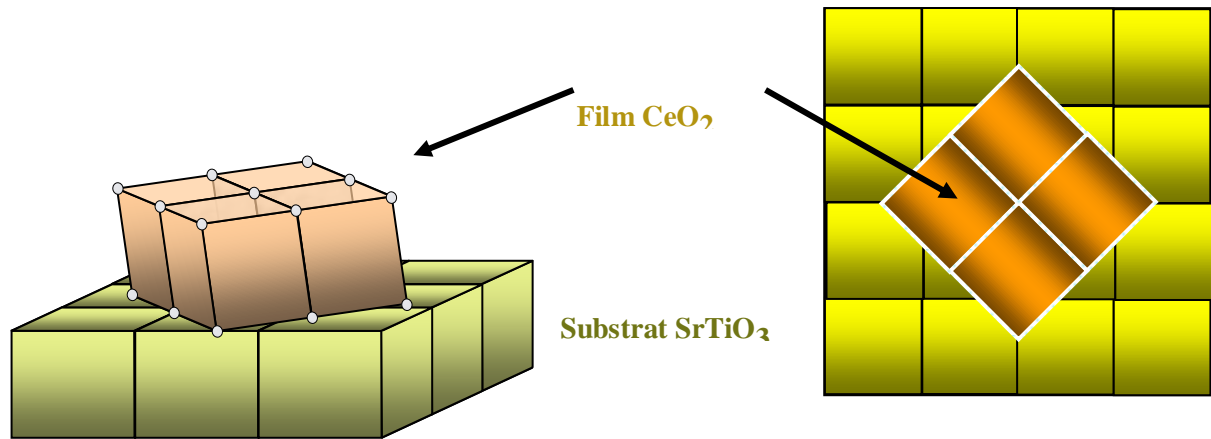


Figure III. 10. Représentation de l'architecture de l'épitaxie du film CeO_2/STO .

III.7.Conclusion

Cette étude nous a permis de mieux comprendre et de cerner les phénomènes de nucléation et le dépôt de $\text{CeO}_2/\text{SrTiO}_3$, la pyrolyse de $\text{Ce}(\text{EH})_3/\text{SrTiO}_3$ respectivement aux températures de 850°C et 950°C sous atmosphère ($\text{Ar}-5\%\text{H}_2$) nous a donné une bonne cristallisation sur les substrats et une texture orientée dans la direction (100) , par le procédé MOD (chimie douce).

Conclusion générale

Conclusion générale:

- * La méthode **MOD** par spin coating nous a permis d'élaborer des films **Ce (EH)₃ /S_rT_iO₂**.
- * La caractérisation et l'analyse des différents diffractogramme nous a aidé à cerner la température de **850°C** pour la meilleure cristallisation des films **C_eO₂/S_rT_iO₂**, ainsi que l'orientation dans le plan et hors plan des grains de **C_eO₂** sur **S_rT_iO₂**.
- * l'ordre = 0,70 °c **W-scan**, 0,73 **Q-scan** qui présente une bonne adaptation cristalline sur les substrat **S_rT_iO₂**.

REFERENCES :

- [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, 621 (2000).
- [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, 219 (1988).
- [4] A. GIRARD thèse de doctorat de l'université de Savoie Discipline: génie des Matériaux Soutenue Le 25 octobre 2006.
- [5] A. Emslie, F. Bonner, and L. Peck, *Journal of Applied Physics*, Vol. 29, p. 858 (1958);
- [6] D. Meyerhofer, *J. APPL. Phys.* 49 (1978) 3993).
- [7] D. Bornside, C. acosko, and L. Scriven, *Journal of Applied Physics*, Vol. 66, Dec. 1989, p. 5185.
- [8] C. Jeffrey Brinker and Alan J. Hurd " Fundamentals of sol-gel dip-coating classification physics abstracts 18.15 20 mars 1994
- [9] M. Maleki, M. Reyssat, F. Restagno, D. Quéré, and C. Clanet. *Landau-Levich menisci. Journal of Colloid and Interface Science*, 354(1):359 – 363, 2011
- [10] T. Brezesinski, D. Fattakhova Rohlfing, S. Sallard, M. Antonietti, First published: 29 August 2006 <https://doi.org/10.1002/sml.200600176> Citations: 136
- [11] SALI Samira Thèse de doctorat en physique Spécialité : Matériaux et Composants Soutenue le 12/ 03/2014, USTHB.
- [12] C. M. Mitchel and J. F. Rowland, *Acta Metall.*, (1954), 2, 55g.
- [13] Field et Merchant, *J. Appl. Phys.*, (1949), 20, 74-75.
- [14] R J. Roe, *J. Appl. Phys.*, (1965), 36, 2024.
- [15] A. Vadon, D. Ruer, R. Baro, *J. Texture*, (1974), 1, 195-
- [16] G. B. Harris, *Phil. Mag*, (1952), 43, 173-123.
- [17] Scrulz, *J. Appl. Phys.* (1949), 20, 1033
- [18] L. K. Jetter, C. I. Mc Hargue, R. O. Williams, *J. Appl. Phys.* (1956), 27, 368.

- [19] H. J. Bunge, Monatsb. Deutsh Akad. Wissensch. Berlin, 1, 27, 400, (1958) et, 3, 97, (1959)
- [20] D. Ruer, R. Baro, J. Appl. Cryst. (1977), 4, 327
- [21] M. Berveiller, Thèse d'état, (1978), Université de Paris XIII
- [22] H. j. Bunge, C. trsting, quantitative texture analysis, D.G.M., Dherùrsel (1e82).
- [23] . J.L. MacManus-Driscoll, Recent developments in conductor pcessing of high irreversibility field superconductors, Annual Review of Materials Sciences 28 1998 421-462.
- [24]. M. Zinkevich, D. Djurovic, F. Aldinger. Solid State Ionics 177 (2006) 989–1001.
- [25]. X. Obradors, T. Puig, A. Pomar, F. Sandiumenge, S. Pinol, N. Mestres, O. Castano, M. Coll, A. Cavallaro¹, A. Palau, J. Gàzquez, J CGonzàlez, J Gutiérrez, N Romà, S Ricart, J.M. Moretò¹, M.D. Rosseland and G.van Tendeloo. Supercond. Sci. Technol. 17 (2004) 1055–1064.
- [26] Z.M. Yu, P. Odier, S. Morlens, P. Chaudouët, M. Bacia, L. Zhou, P.X. Zhang, L.H. Jin, C.S. Li, P. David, O. Fruchart, Y.F. Lu. Gas speed and additional effects on the crystallisation of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ MOD films in press.
- [27] S. Morlens. Thèse de doctorat soutenu à l'université Claude Bernard - Lyon 1. 10-05-2005.
- [28] E.A. Kummerle, F. Guthoff, W. Schweika, G. Heger, J. Solid State Chem.
- [29] Y.A. Boikov, T. Claeson, D. Ertz, F. Bridges, Z. Kvit, Ky. phys. Rev. B 56. (1997) 11312.
- [30] T. Caroff, Thèse doctorat présentée le 21-11-2008 à l'INPG Grenoble.

Résumé :

Le but de cette recherche est d'étudier la microstructure et la texture des couches minces CeO₂/SrTiO₃. Ces films ont été élaborés par la méthode de chimie douce en utilisant comme précurseur le métallo-organique Ce(EH)₃ (MOD). Les couches Ce(EH)₃/SrTiO₃ ont subi une pyrolyse sous argon 5% hydrogène. La caractérisation cristalline de ces films a porté sur l'analyse des diffractogrammes (θ -2 θ scan, ω -scan, φ -scan) qui sont réalisés par diffraction des rayons X en utilisant un diffractomètre de quatre cercles.

Mots clés : MOD – Texture – CeO₂ – Pyrolyse – Diffraction RX - Ce(EH)₃

Abstract :

The aim of this research is to study the microstructure and texture of CeO₂/SrTiO₃ thin films. These films were produced by the soft chemistry method using metallo-organic Ce(EH)₃ (MOD) as precursor. The Ce(EH)₃/SrTiO₃ layers have undergone pyrolysis under argon 5% hydrogen. The crystalline characterization of these films focused on the analysis of diffractograms (θ -2 θ scan, ω -scan, φ -scan) which are produced by X-ray diffraction using a four-circle diffractometer.

Keywords : MOD - Texture - CeO₂ - Pyrolysis - RX Diffraction - Ce(EH)₃

ملخص:

الهدف من هذا البحث هو دراسة البنية الدقيقة والملمس لأغشية CeO₂/SrTiO₃ الرقيقة. تم إنتاج هذه الأفلام بطريقة الكيمياء اللينة باستخدام المعادن العضوية Ce(EH)₃ (MOD) كسلعة. خضعت طبقات Ce(EH)₃/SrTiO₃ للانحلال الحراري تحت 5% أرجون الهيدروجين. ركز التوصيف البلوري لهذه الأفلام على تحليل الانعراج ($\theta - 2\theta$ scan, $w - scan$, $\varphi - scan$) التي يتم إنتاجها بواسطة حيود الأشعة السينية باستخدام مقياس حيود رباعي الدوائر.

الكلمات المفتاحية: MOD - الملمس - CeO₂ - الانحلال الحراري - حيود RX - Ce(EH)₃