

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
« HOUARI BOUMEDIENE »



Mémoire

Présenter pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

En Physique

Spécialité : *Science Nucléaire*

Par : ***Mohamed Fadel KHALLADI***

Thème :

**CARACTERASTION PAR LA REFLECTOMETRIE DE
NEUTRONS DES COUCHES DE SnO₂ ELABOÉES PAR
LA METHODE SOL - GEL**

Soutenu publiquement le 14 Mai 2009, devant le jury composé de :

Mr. BELGAID Mohamed, Professeur USTHB

Président

Mr. IZERROUKEN Mahmoud : Maître de recherche, CRND

Directeur de Thèse

Mme. HADDAD Meriem : Maître de conférences, USTHB

Examineur

Mr. MAGNOUCHE Abdelhalim : Maître de recherche, CRND

Examineur

Mme. TALA IGHIL Razika : Maître de recherche, USTB

Examineur

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Monsieur IZERROUKEN Mahmoud Maître de recherche A au CRND , directeur de ce mémoire, pour avoir accepté de diriger ce travail. Pour sa confiance, sa disponibilité, ses encouragements et ses précieux conseils qu'il a tenu à me prodiguer au cours de la réalisation de ce travail ;

Je remercie également Monsieur BELGAID Mohamed, Professeur à l'USTHB, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de mon mémoire;

J'exprime tous mes remerciements à Madame HADDAD Meriem Maître de conférence à L'USTHB pour avoir accepté de faire partie de mon Jury.,

J'exprime tous mes remerciements à Monsieur MAGNOUCHE Abdelhalim Maître de recherche A au CRND qui malgré ses taches administrative a accepté de faire partie de mon Jury de thèse.

Je tiens à remercier Madame TALA IGHIL Razika, Maitre de recherche B à l'UDTS pour avoir accepté de juger ce manuscrit et de participer à ce jury.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Thomas Krist de l'Institut Hahn-Meitner de Berlin Allemagne pour les analyses effectuées en utilisant le réflectomètre V14.

Je remercie particulièrement Monsieur Boumaour Messoud Directeur de l'Unité de Développement de la Technologie de Silicium (UDTS) et Monsieur Kermadi Salim pour l'accueil chaleureux durant mon séjour au laboratoire de chimie (UDTS).

Je remercie aussi tous les chercheurs du COMENA qui ont participé à la réalisation de ce travail :

- Les responsables du Centre de recherche nucléaire de Draria (CRND)
- Toutes l'équipe du réacteur NUR pour les analyses en utilisant le reflectomètre NUR (CRND)

- Souami Nassim pour les analyses par microscopie électronique à balayage.(CRNA)
- Kadouma Mourad, et Sari Ali pour les mesures de diffraction X. (CRNB)

Je suis reconnaissant à tous mes enseignants qui ont contribué à ma formation et à toute personne qui m'a appris une lettre ou une phrase, qu'ils trouvent ici un petit fruit de leurs sueurs.

DEDICACES

À mes très chers parents

À mes sœurs et frères

À ma femme

À mon fils

À toute ma famille

et à tous mes amis

SOMMAIRE

Introduction	1
Chapitre I : Méthodes d'élaboration de couches minces	
I.1. Introduction	5
I.2. GENERALITES SUR LE MATERIAU SnO₂	5
I.2.1. La structure	5
(i) Structure cristallographique	5
(ii) Propriétés optiques	6
(iii) Détermination du paramètre de la transmission	7
(v) Propriétés électriques de SnO₂	8
I.2.2. Les couches minces de SnO₂	8
I.2.3. Propriétés de couches minces de SnO₂	9
I.2.4. Applications (cellules solaires, capteurs de gaz)	9
(i) Les capteurs de gaz	9
(ii) Les cellules solaires	10
I.3. Méthodes d'élaboration	10
I.3.1. CVD	11
I.3.2. L'évaporation sous vide	11
I.3.3. Pulvérisation ou Spray	11
I.3.4. La pulvérisation cathodique réactive	11
I.3.5. La méthode sol-gel	12

I.4. Description du processus réactionnel Sol-Gel	12
I.4.1. Les procédés Sol-Gel	12
(i) Procédé D.S.C	13
(ii) Procédé P.E.M	13
I.4.2. Différence entre les deux procédés D.S.C et P.E.M.	15
I.4.3. Les réactions mises en jeu dans le procédé sol-gel	15
(i). Hydroxylation de l'ion métallique	16
(ii). Condensation de groupements hydroxylés	16
I.5. Les différentes Techniques de dépôt de couches minces par voie sol-gel	17
I.5.1. Le dip-coating	18
I.5.2. Spin-coating	19
I.5.3. Le spray-coating	21
I.6. Traitement des dépôts obtenus	21
I.7. Avantages de la méthode Sol-Gel	22
I.8. Les inconvénients de la méthode Sol-Gel	22
Chapitre II : La réflectivité des neutrons	
II.1. Introduction	24
II.1.2. Le neutron	24
II.1.3. Équation de Schrödinger	25
II.1.4. Interaction neutron-matière	25
II.1.5. La longueur de diffusion nucléaire	26
II.1.6. Cohérence et incohérence	27
II.2. Réflectivité sur un système non magnétique	30
II.2.1. Indice optique de neutron	30

II.2.2. Angle critique pour la réflexion totale	31
II.2.3. Réflexion sur un milieu homogène : réflectivité de Fresnel	34
II.2.4. Réflexion sur un milieu stratifié	38
II.2.5. Rugosité de l'interface	41
II.3. Analyse de données	42
II.3.1. Formalisme optique	43
II.3.2. Approximation cinématique (Born)	44
II.3.3. Maximum entropie	45
II.3.4. Méthodes de Monte Carlo	46
Chapitre III : Dispositif Expérimental	
III.1. Introduction	49
III.2. Le dispositif expérimental	49
III.2.1. Détecteur de neutrons	50
III.2.1.1. détection de neutrons thermiques	50
III.2.2. Différent types de réflectomètres	51
III.2.2.1. Réflectomètre en temps de vol	52
III.2.2.2. Réflectomètre monochromatique	54
(i) Les cristaux monochromateurs	55
(ii) Sélecteurs de vitesse	56
III.3. Caractéristiques des réflectomètres NUR et V14	56
III.3.1. Le réflectomètre NUR	57

III.3.2. Le réflectomètre V14	62
Chapitre IV : Caractérisation des couches minces de SnO₂	
IV.1. Introduction	65
IV.2 Élaboration de couches minces de SnO₂	65
IV.2.1 Analyse par diffraction des rayons X	68
IV.2.2 Analyse par la microscopie électronique à balayage	70
IV.3 Caractérisation par la réflectivité de neutrons	72
IV.3.1 Procédure expérimentale de la réflectivité	72
IV.3.2 Alignement du faisceau de neutrons	72
IV.3.3 Analyse d'échantillons	79
IV.3.3.1 Analyse de l'échantillon SnO₂/V1	79
IV.3.3.2 Analyse des échantillons SnO₂/V2, SnO₂/V3, SnO₂/V4	81
IV.4 Ajustement de données expérimentales	88
<i>IV.4.1 modèle à une couche</i>	88
<i>IV.4.2 modèle à trois couches</i>	89
IV.5. Effet de la température de recuit sur les différents paramètres	90
<i>IV.5.1. Influence sur l'épaisseur</i>	90
<i>IV.5.2. Influence sur la densité de la longueur de diffusion</i>	91
<i>IV.5.3. Influence sur la porosité</i>	92
<i>IV.5.4. Influence sur la rugosité</i>	93
Conclusion	94
Références bibliographiques	97

Introduction

Le SnO₂ est un matériau très étudié ces derniers années, vu ses caractéristiques optiques et électriques. Il est en même temps conducteur et transparent contrairement à d'autres semi-conducteurs tels que le Si et GaAs. Une étude est engagée actuellement au sein de l'Unité de Développement de la Technologie de Silicium (UDTS) du COMENA pour optimiser tous les paramètres entrant dans la fabrication de couches minces de SnO₂ (le pH des solutions, la concentration des précurseurs, la température de recuit, le temps de recuit ...) afin d'obtenir un matériau présentant des caractéristiques adéquates pour une cellule solaire. Ce travail entre dans le cadre de ce projet et consiste à étudier l'effet de la température de recuit sur certains paramètres de la couche mince de SnO₂ notamment sur l'épaisseur, la densité et la rugosité.

L'étude des propriétés électriques et optiques des couches minces ont fait l'objet de recherches intensives et ont donné naissance au développement de plusieurs techniques de déposition, dont les principales sont: la déposition chimique en phase vapeur (CVD), l'évaporation sous vide, la pulvérisation ou Spray, la pulvérisation cathodique réactive et la méthode sol-gel. Dans ce travail nous avons utilisé la méthode sol-gel pour l'élaboration des couches de SnO₂. L'élaboration de ces couches a été réalisée en collaboration avec l'Unité de Développement de la Technologie de Silicium (UDTS).

Plusieurs techniques sont utilisées pour l'analyse de la surface et de l'interface des couches minces : le microscope électronique à balayage MEB, le porosimètre. D'autres techniques sont également utilisées pour l'analyse de surface notamment, la microscopie en champ proche : AFM (Atomic Force Microscope), STM (Scanning Tunneling Microscope), SNOM (Near-field Scanning Optical Microscope)...etc. Il existe également d'autres techniques très sollicitées ces dernières années comme la réflectivité des rayons X et la réflectivité des neutrons. Nous avons utilisé dans ce travail la réflectivité des neutrons pour caractériser les couches minces de SnO₂. L'analyse de ces couches a été effectuée auprès des réflectomètres NUR de Draria, Algérie et le réflectomètre V14 de Berlin, Allemagne. La réflexion des neutrons est l'une des techniques nucléaires très utilisées ces dernières années pour l'étude des surfaces et interfaces. Vu son importance, elle est implémentée dans plusieurs

réacteurs de recherche dans le monde. Son originalité provient des propriétés des neutrons. Le neutron a un pouvoir de pénétration très élevé. Les neutrons pénètrent à travers la masse de l'échantillon ce qui nous permet l'étude des interfaces cachées. La longueur de diffusion des neutrons varie d'une manière apparemment d'un élément à l'autre et d'un isotope à l'autre. D'où la possibilité de faire la substitution isotopique (Hydrogène /Deutérium) qui est très importante pour l'étude des surfaces et interfaces chimiques. Les neutrons ont un moment magnétique, on peut par conséquent produire des neutrons polarisés. Ils offrent ainsi la possibilité de faire une étude structurale des systèmes magnétiques et des supraconducteurs.

Cette étude se divise en quatre parties qui sont présentées selon le plan suivant :

- le premier chapitre aborde d'une manière générale les différentes techniques d'élaboration de couches minces. Une étude plus détaillée est consacrée à la méthode sol-gel.
- le deuxième chapitre est consacré à l'optique neutronique : l'interaction neutron-matière et le calcul théorique de la réflectivité de neutrons par une couche mince simple et multicouches. Les différents modèles de simulation et d'ajustement de données expérimentales sont également cités dans ce chapitre.
- le troisième chapitre est réservé à la description des dispositifs expérimentaux : le Réflectomètre NUR de Draria, Algérie et le Réflectomètre V14 de Berlin Allemagne. Les différentes parties constituant les équipements sont également décrites.
- le chapitre quatre comprend la partie expérimentale : l'élaboration des couches minces de SnO₂ par la méthode sol-gel et leurs caractérisation par la technique de réflexion des neutrons.

Chapitre I

Méthodes d'élaboration de couches minces

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons le matériau SnO₂, les principales méthodes d'élaboration et les techniques de dépôt de couches minces. Nous allons nous consacrer à la méthode sol gel associée au dip-coating, technique utilisée dans cette étude pour élaborer des couches minces de SnO₂.

I.2. Généralités sur le matériau SnO₂

Le SnO₂ appartient à une classe de matières qui combinent la haute conductivité électrique avec la transparence optique et donc constitue un composant important pour les applications optoélectroniques [1-5]. Les couches de SnO₂ présentent une bonne adhérence et sont d'une grande stabilité mécanique (dureté proche de celle du verre) et chimique (résistant à l'action de nombreux acides et bases). Aujourd'hui, on rencontre souvent les couches minces de SnO₂ dans les détecteurs de gaz [6,7]. Leur gap d'énergie élevé permet d'utiliser ces couches comme des fenêtres optiques aussi bien que des électrodes transparentes aux panneaux solaires [8].

I.2.1. La structure

(i) Structure cristallographique

La structure du dioxyde d'étain est tétragonale de type rutile. La maille élémentaire (Figure. I.1) est quadratique ($a = b = 4,75 \text{ \AA}$ et $c = 3,18 \text{ \AA}$) et contient six atomes, deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle.

Positions des atomes : Sn (0, 0, 0); (0.5, 0.5, 0.5)

O (u, u, 0); (1-u, 1-u, 0); (0.5-u, 0.5+u, 0.5), (0.5+u, 0.5-u, 0.5)

u est le paramètre de position égale à 0.304 Å.

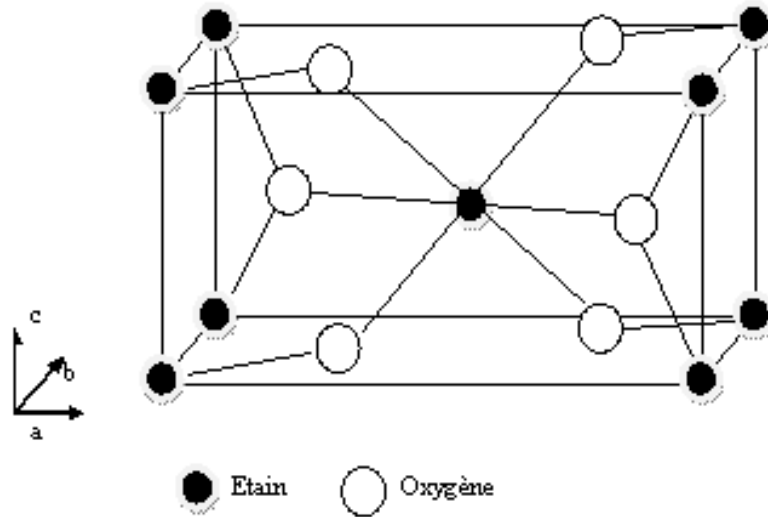


Figure I.1 : La maille élémentaire du réseau de SnO₂

Les paramètres de la maille du réseau de SnO ₂	Calculé
a (Å)	4.809
c (Å)	3.159

Tableau .I.1 : Paramètres de maille de SnO₂ [9].

(ii) Propriétés optiques :

Les propriétés optiques du semi-conducteur dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée $E=h\nu=hc/\lambda$ est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est à dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap). Ainsi si l'on veut que le matériau soit

transparent dans toute l'étendue du visible, il est nécessaire que le gap soit au moins aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (400 nm à 800nm). Une bonne transparence dans tout le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 3.1 eV.

Donc sous la forme de couche mince, le SnO₂ d'un gap de 3.8 eV est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible.

(iii) Détermination du paramètre de la transmission :

Les couches de SnO₂ présente une bonne transparence optique, leur transmission montre une dépendance de la longueur d'onde et aussi de l'épaisseur de ces couches, d'où l'intérêt de la détermination avec précision de leurs épaisseurs.

Heavens [10] a donné l'expression (I.1) de la transmission d'une couche mince déposée sur un substrat de verre à face parallèles (Figure.I.2) en fonction de l'amplitude 'A' de l'onde transmise pour une incidence normale d'une radiation monochromatique.

$$T = \frac{n_1}{n_0} |A|^2 \tag{I.1}$$

Où l'amplitude *A* est défini par :

$$A = \frac{t_1 t_2 \exp(-2\pi i \eta d / \lambda)}{1 + r_1 r_2 \exp(-4\pi i \eta d / \lambda)} \tag{I.2}$$

Avec : *n*₀ l'indice de réfraction de l'air (*n*₀ = 1) et l'autre *n*₁ de verre,

d est l'épaisseur de couche, *λ* la longueur d'onde,

η = *n* - *ik*, où *n* est l'indice de réfraction de couche et *k* est le coefficient d'extinction,

t_1 et t_2 sont les coefficients de transmission sur les faces avant et arrière,

r_1 et r_2 sont les coefficients de réflexion sur les faces avant et arrière.

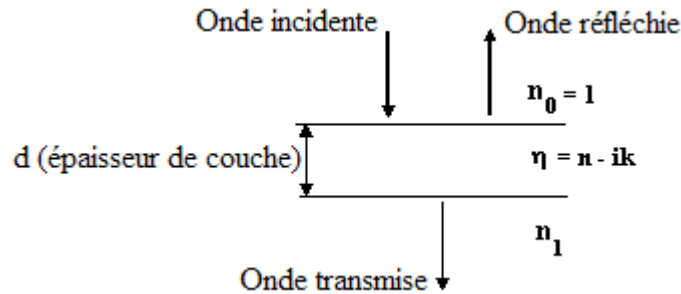


Figure. I.2 : Transmission et réflexion sur une couche mince de SnO₂ d'une radiation monochromatique.

(iv) Propriétés électriques de SnO₂

La microstructure des couches (taille des grains, rugosité, porosité,...) joue un rôle important sur les propriétés électriques d'un oxyde semi-conducteur puisque la hauteur des barrières de potentiel qui existent entre les grains dépend essentiellement de la morphologie du matériau de départ et des conditions de synthèse.

Les propriétés électriques des couches de SnO₂ sont aussi influencées par leurs épaisseurs. De nombreuses études montrent l'effet de la variation de l'épaisseur des couches sur la résistivité [11,12].

I.2.2. Les couches minces de SnO₂

On trouve dans les couches minces de SnO₂ une coexistence d'une haute transparence avec une bonne conductivité électrique ce qui n'est pas le cas pour la plupart des métaux. Ces oxydes sont connus sous le nom d'oxydes transparents et conducteurs (TCO : Transparent Conductive Oxide).

Le dioxyde d'étain est transparent dans le visible et le proche infrarouge (IR), c'est un isolant parfait, mais à cause des défauts de structure due aux lacunes d'oxygène qui agissent comme

donneurs au sein du matériau, ce matériau possède une bonne conductivité électrique à la température ambiante.

I.2.3. Propriétés des couches minces de SnO₂

Les couches de SnO₂ possèdent une transmission optique supérieure à 80 % avec une très bonne conductivité et une forte réflectivité dans l'infrarouge. Ces propriétés dépendent essentiellement des paramètres caractérisant le matériau et donc aussi de la méthode d'élaboration des couches.

L'épaisseur apparaît comme le paramètre fondamental dans la caractérisation des couches élaborées. L'accroissement de l'épaisseur et donc de la taille des grains, entraîne une diminution de la transmission optique et une augmentation de la conductivité et de la réflectivité dans l'IR. Par ailleurs, l'épaisseur dépend essentiellement du temps de dépôt, de la température et du temps de recuit des couches minces.

I.2.4. Applications (cellules solaires, capteurs de gaz)

Le SnO₂ en couches minces, est un matériau semi-conducteur poly cristallin dont les utilisations sont multiples notamment dans les composés électroniques à semi-conducteurs (transistors, électrodes transparentes, dispositif photovoltaïques...).

(i) Les capteurs de gaz

Parmi les caractéristiques essentielles du SnO₂ comme un matériau semi-conducteur est l'existence au voisinage de sa surface d'une zone de déplétion superficielle à faible densité de porteurs qui peut s'enrichir en porteurs libres par transfert électronique lorsque des lacunes d'oxygène de surface sont créées. Ces dernières peuvent par exemple être obtenues par réaction d'oxydation du CO. Une modification de la concentration électronique dans la zone de déplétion entraîne une évolution de la conductance électrique. C'est cette propriété qui est à l'origine de l'emploi de couches minces de SnO₂ polycristallins comme éléments sensibles dans les capteurs de gaz polluants réducteurs comme CO, H₂S ou NO_x.

(ii) Les cellules solaires

Il est bien connu que la conversion effective de l'énergie solaire exige des couches absorbantes sélectives pour le spectre solaire. Le paramètre qui représente la qualité des couches pour ce but est la sélectivité, définie comme le rapport d'absorptance / émittance (α/ε).

Le SnO₂ a pu s'imposer dans les industries de l'énergie solaire [13]. Les données expérimentales montrent que la performance des cellules solaires à hétérojonctions peut être améliorée en utilisant le SnO₂ comme matière anti réfléchive en forme de couches minces [5, 14,15]. Le SnO₂ est utilisé également comme électrode transparente dans les cellules photovoltaïques [3,16].

Une large variété de techniques et revêtement des matières a été utilisé pour obtenir de telles couches sélectives. Dans ce qui suit, nous citons les différentes méthodes utilisées dans l'élaboration de couches minces en générale.

I.3. Méthodes d'élaboration

L'étude des propriétés électriques et optiques des couches minces ont été l'objet de recherches intensives et ont donné naissance au développement de plusieurs techniques de déposition, dont les principales sont [17-19] :

- La déposition chimique en phase vapeur (CVD)
- L'évaporation sous vide
- Pulvérisation ou Spray
- La pulvérisation cathodique réactive
- La méthode sol-gel

• I.3.1. CVD

L'obtention, par la méthode CVD (Chemical Vapor Deposition) des couches de SnO₂ se fait par la vaporisation d'un composé d'étain volatil convenable, puis par son oxydation, par O₂, H₂O, O₃ ou l'eau oxygénée (H₂O₂) [20-22], sur les substrats choisis.

- **I.3.2. L'évaporation sous vide**

La méthode d'évaporation sous vide consiste à produire des vapeurs à partir de poudre d'oxyde (SnO_2 ou SnO), puis à les transporter sous vide (10^{-5} - 10^{-6} torr), vers les substrats sur lesquels elles seront déposées. Les vapeurs sont obtenues en chauffant le matériau à déposer par effet joule ou bombardement électronique. Elle est souvent suivie par un recuit du dépôt obtenu.

- **I.3.3. Pulvérisation ou Spray**

Cette technique consiste à pulvériser à l'aide d'un gaz inerte sous pression un composé d'étain dissous dans un solvant approprié sur un substrat chauffé à des températures s'élevant jusqu'à 800°C . Dans certaines variantes, les solutions ou le jet subissent un préchauffage et le substrat peut tourner dans un but d'uniformisation du dépôt [23-25].

- **I.3.4. La pulvérisation cathodique réactive**

Une cible en métal Sn ou d'oxyde SnO_2 placée dans une nacelle est bombardée par un faisceau d'électrons ou d'ions dans une enceinte contenant de l'oxygène ou un mélange d'oxygène argon. Des décharges RF (radio fréquence) produisent un plasma d'oxygène qui réagit soit avec la surface de la cible soit avec les atomes projetés sur le substrat. Ce dernier est placé sur une cathode chauffée et polarisée en continu ou en RF. Le processus se déroule sous vide. Bien que cette méthode ne nécessite pas des températures de substrat élevées, des recuits à des températures s'élevant jusqu'à 700°C sont indispensables pour l'amélioration de la qualité des couches obtenues [26-28].

- **I.3.5. La méthode sol-gel**

Le procédé sol gel représente une méthode d'élaboration de matériaux sous formes de poudres ou des couches. Ce procédé qui s'est développé d'une façon importante au cours de ces dix dernières

années, principalement pour l'obtention de couches minces de haute qualité optique, consiste à créer un réseau d'oxydes par polymérisation des précurseurs moléculaires en solutions.

L'idée de base de cette méthode consiste à partir d'un mélange de précurseurs liquides et homogènes à l'échelle moléculaire de transformer ce liquide en solide par des réactions chimiques ayant lieu à température ambiante.

I.4. Description du processus réactionnel Sol-Gel

La méthode sol-gel est apparue un peu avant le 20^{ème} siècle comme une nouvelle méthode de synthèse chimique du verre. Il permet par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion des matières premières à haute température. Ce procédé a été élargi à divers matériaux non vitreux [29,30].

Les procédés 'sol-gel' consistent à synthétiser chimiquement des matériaux (céramiques et verres) par voie douce car cette méthode se réalise à basse température, en phase liquide (assurant une bonne homogénéité). Elle fait appel à des précurseurs qui sont souvent des organométalliques du type alcoxydes, car ils sont très solubles dans les solvants. Ces derniers sont sous forme de monomères inorganiques et présentent des taux d'hydrolyse facilement contrôlable.

I.4.1. Les procédés Sol-Gel

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Un « sol » est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol », par le biais de réactions chimiques, en un réseau appelé « gel ».

Le principe de base du procédé sol-gel est le suivant :

Une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation) à température ambiante, d'où le terme de « chimie

douce ». Le passage entre les deux états sol et gel est accompagné par un état intermédiaire c'est l'équilibre sol-gel. Deux voies sont possibles pour atteindre cet équilibre (Figure .I.3) :

- Le procédé D.S.C (Déstabilisation d'une solution colloïdale).
- Le procédé P.E.M (Polymérisation d'une entité Moléculaire).

(i) Procédé D.S.C

Le traitement chimique des sels ou des oxydes métalliques va mener à une dispersion d'oxydes hydratés (colloïdes) très mobiles. La réduction de la mobilité ces oxydes conduit à l'état gel. Les colloïdes se présentent comme un précipité dans un solvant, par ajout d'électrolyte qui sert à créer des particules chargées ceci donne naissance au mouvement répulsif (état sol).

L'atténuation de la mobilité peut être effectuée par décroissement de volume (évaporation suivie d'un séchage), ou par une augmentation de la charge des colloïdes.

(ii) Procédé P.E.M :

La polymérisation d'une entité moléculaire (état sol) va nous amener à un état visqueux (gel). Les précurseurs de cette méthode sont des organométalliques mais les alcoxydes sont souvent les plus utilisés car la plupart d'entre eux, donnent des poudres fines d'oxydes par simple hydrolyse.

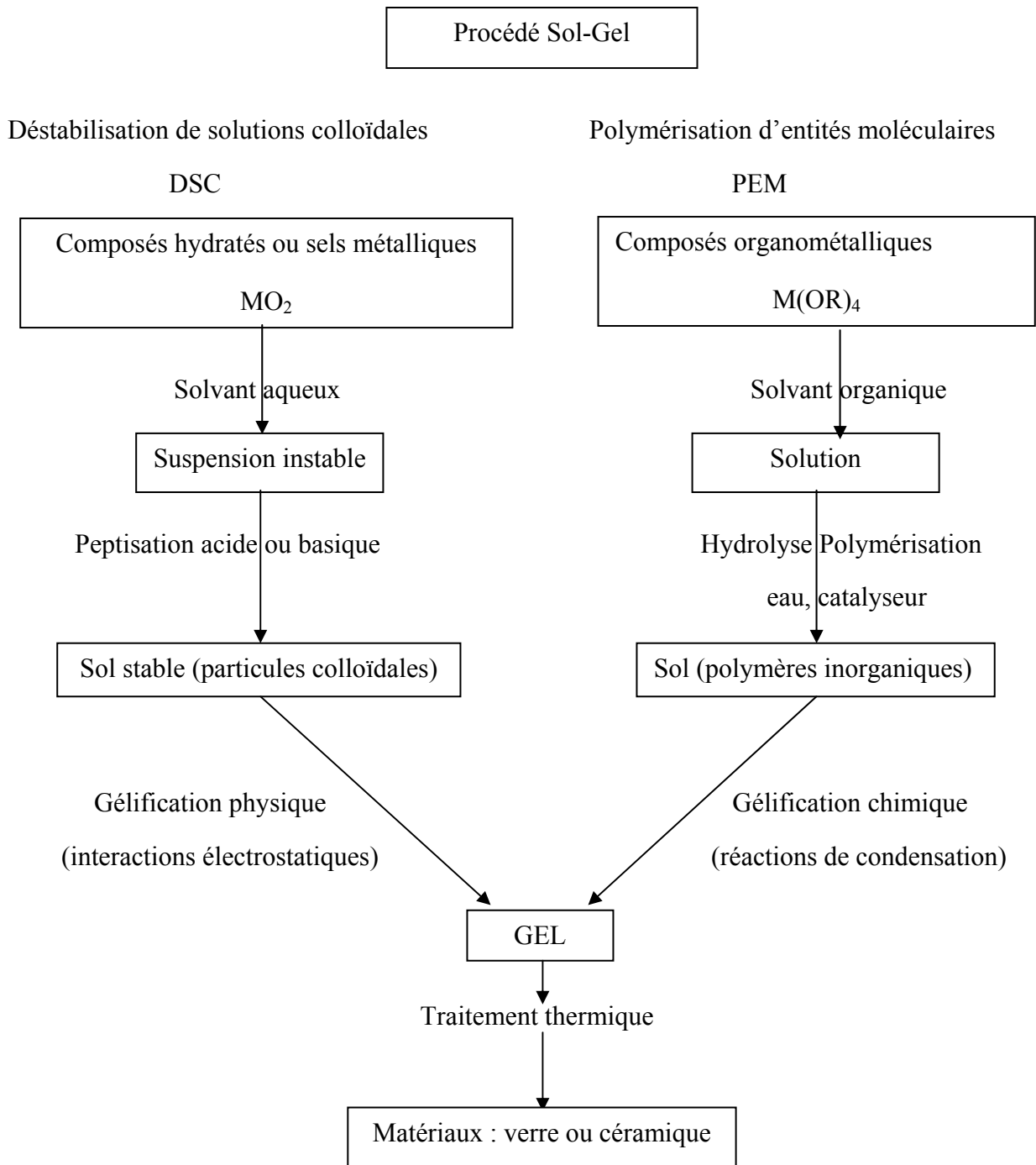


Figure : I.3 : Le procédé sol-gel.

I.4.2. Différence entre les deux procédés D.S.C.et P.E.M.

(i) Procédé D.S.C

- la cohésion du gel est assurée par des interactions électrostatiques (des liaisons de Van Der Waals).

- le volume de gel nous donne une information sur les interactions électrostatiques c'est-à-dire quant les interactions sont fortes le gel sera très condensé et vis-versa.

(ii) Procédé P.E.M

- la cohésion du gel est assurée par des liaisons chimiques de type métal-oxygène-métal.

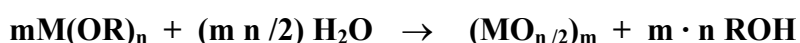
- la gélification se produit lorsqu'un réseau tridimensionnel suffisamment étendu se forme.

I.4.3. Les réactions mises en jeu dans le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est un procédé d'élaboration des matériaux qui consiste par le biais de réactions d'hydrolyse-condensation, à former un véritable réseau d'oxyde à partir de précurseurs moléculaires [31]. Ces précurseurs moléculaires sont essentiellement des composés métallo-organiques de type alcoxyde $M(OR)_n$, où M est un métal (Si, Sn, Ti, Zn...) et R un groupement alkyl $-C_nH_{2n+1}$ ($-CH_3$, $-C_2H_5...$) [32].

Le passage du précurseur moléculaire à la poudre ou au matériau, fait intervenir des réactions de polymérisation assez semblables à celles qui ont été développées dans le domaine des polymères organiques.

La réaction générale entre un alcoxyde métallique et l'eau, dans le cas où elle serait totale, peut s'écrire :



L'opération se fait en deux étapes :

(i) Hydroxylation de l'ion métallique :



L'hydrolyse est l'attaque nucléophile de l'eau sur le cation, suivie du départ d'une molécule d'alcool.

C'est donc tout simplement la substitution par un ligand OH d'un ligand OR.

Cette étape permet de créer la fonctionnalité du précurseur vis-à-vis de la polycondensation. Elle consomme une molécule d'eau et libère une molécule d'alcool. Par hydrolyse, les alcoxydes donnent tous l'oxyde hydraté du métal dont ils sont issus. Le nombre de groupement OH disponibles peut être contrôlé en faisant varier le rapport h (Eq.I.3) taux d'hydrolyse théorique.

$$h = \frac{\text{nombre de moles d'eau}}{\text{nombre de moles d'alcoxydes}} \quad \text{ou} \quad h = \frac{[H_2O]}{[M(OR)_n]} \quad (I.3)$$

h est un paramètre très important et varie selon les alcoxydes, c'est le rapport molaire entre le réactif (H_2O) et le précurseur l'alcoxyde ($M(OR)_n$).

- pour $h < 1$, la probabilité de formation d'un réseau infini est quasi nulle.

- pour $h > 1$, il peut se former des chaînes polymériques.

Il faut noter que l'eau et l'alcoxyde sont non miscibles et un co-solvant (alcool) est ajouté et sa nature influe sur les cinétiques et donc sur la structure de gel.

(ii) Condensation de groupements hydroxylés :



La condensation des groupements M-OH peut se faire selon deux mécanismes. Dans les deux cas, un pont oxo est établi et une seule molécule d'eau est consommée. La première réaction

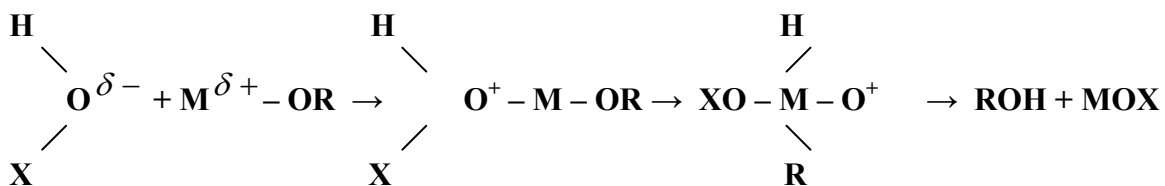
correspond à une alcoxylation, car elle a lieu entre deux précurseurs dont l'un seulement est préalablement hydrolysé. La deuxième réaction est une oxolation qui correspond à la condensation de deux espèces hydrolysées.

Les alcoxydes et l'eau n'étant pas miscibles, ces réactions se font dans un solvant commun qui est en général l'alcool correspondant R(OH) [33].

Les réactions (1), (2) et (3) sont des réactions de substitution nucléophile d'un groupe -OR par un groupe -OX, où X soit H (réaction d'hydrolyse), soit M (réaction de condensation).

Le mécanisme réactionnel des réactions (1), (2) est décrit ci-dessous :

- (i) addition nucléophile d'un groupe $\text{HO}^{\delta-}$ sur un centre métallique $\text{M}^{\delta+}$,
- (ii) transfert dans l'état de transition d'un proton vers le groupe -OR
- (iii) départ de groupe ROH



La réactivité chimique des alcoxydes augmente avec la charge positive de l'atome métallique δ_M et donc le métal augmente sa coordinence pour former des oligomères.

I.5. Les différentes Techniques de dépôt de couches minces par voie sol-gel

Après avoir préparé la suspension colloïdale de film mince, il faut la mettre en contact avec le support sur lequel on souhaite déposer une couche mince.

Plusieurs méthodes sont utilisées [34], le choix de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telles que sa géométrie ou sa taille. Les méthodes plus utilisées sont:

I.5.1. Le dip-coating

La méthode consiste à immerger le substrat dans la solution contenant le sol et le retirer dans des conditions très contrôlées et stable (Figure I.4). L'immersion et le retrait du substrat se fait avec une vitesse constante pour obtenir un film avec une épaisseur régulière. L'opération peut être répétée jusqu'à obtenir l'épaisseur désirée. Cette méthode est la plus courante [35].

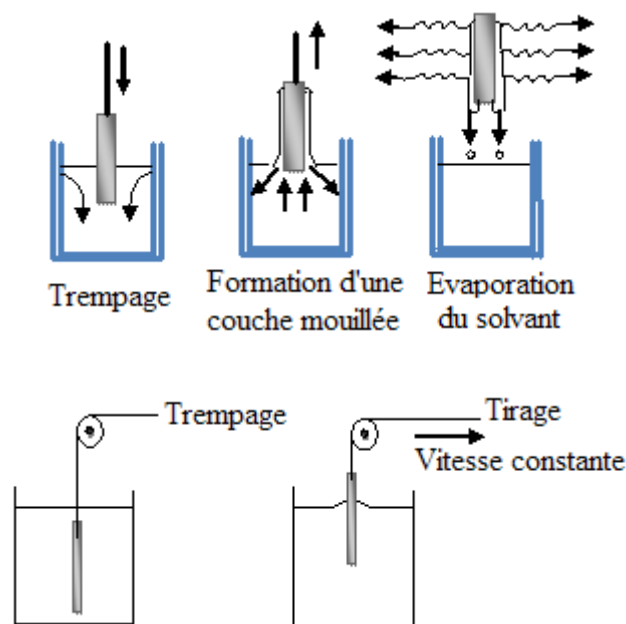


Figure I.4 : Dépôt de couches minces par dip-coating.

Lors de la remontée, 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) [36].

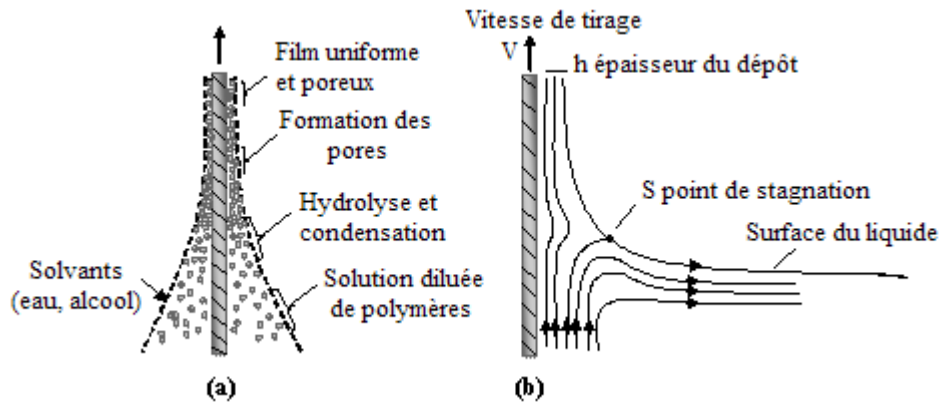


Figure I.5 : Schéma (a) et aspect physique (b) de la formation de la couche par la méthode du dip-coating (S est le point de l'équilibre entre l'entraînement visqueux et la gravitation) [37].

L'épaisseur h des couches résulte de six forces : la viscosité du sol, la pression, la force de traction, la force de gravitation, la résultante des forces de tension superficielle, le gradient de tension de surface. La théorie propose une relation entre l'épaisseur h et la vitesse de tirage du substrat V_0 du type :

$$h = \alpha V_0^\beta \quad (\text{I.4})$$

où α est une constante et β varie entre 1/2 et 2/3. Cette théorie est en bon accord avec l'expérience, car dans la pratique industrielle, il est effectivement observé que plus la vitesse de tirage est rapide, plus l'épaisseur est élevée.

I.5.2. Spin-coating

Un volume donné de la solution centrifuger et déposer au centre de la surface du support, qui doit être plat et en rotation. Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre étapes (Figure I.6) [38].

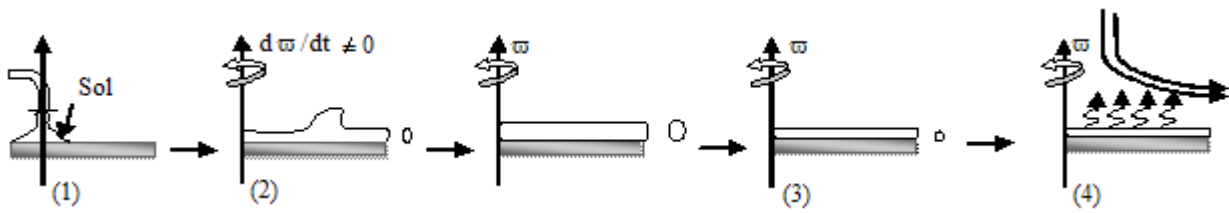


Figure I.6 : Dépôt de films minces par spin-coating (ω représente la vitesse de rotation du substrat) [39].

(1) le dépôt de la solution

(2) le début de la rotation : l'étape d'accélération amène l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat,

(3) la rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme,

(4) l'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

Les caractéristiques du film obtenu dépendent :

- de la vitesse de rotation,
- de la viscosité de la solution qui dépend de sa concentration et du choix du solvant,
- et de la volatilité du solvant.

L'épaisseur du film déposé est donnée par la relation suivante [40] :

$$h = \alpha \omega^{-2/3} \tag{I.5}$$

Cette relation montre que plus la vitesse de rotation ω est élevée moins l'épaisseur de la couche h sera grande. Donc il est possible de maîtriser l'épaisseur des films en fixant la vitesse de rotation.

I.5.3. Le spray-coating :

Ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et à l'amener jusqu'au support où il se dépose. Cette technique est intéressante pour recouvrir des objets à surfaces complexes et simples à mettre en œuvre mais ne permet pas d'assurer l'uniformité de la couche formée [41].

Méthode de revêtement	Avantages	Inconvénients
Dip-coating	<ul style="list-style-type: none">- Taille et forme de l'objet quelconque- Simple et faible coût- Indépendant du solvant ou des propriétés de la solution- Atmosphère facilement contrôlable	<ul style="list-style-type: none">- Grande quantité de solution est nécessaire- Revêtement sur les deux cotés du substrat
Spin-coating	<ul style="list-style-type: none">- Seulement de petite quantité de solution sont nécessaires- Procédé rapide- Pratique pour l'application de multicouches	<ul style="list-style-type: none">- Convient mieux pour des substrats circulaires- Revêtement non uniforme sur de très grands substrats- Exige l'utilisation de solvants spécifiques et des fluides newtoniens

Tableau. I.2 : Avantages et inconvénients des méthodes de revêtements dip-coating et spin coating.

I.6. Traitement des dépôts obtenus

Après avoir déposé la solution colloïdale sur le support, le dépôt est séché, puis calciné. Grâce à ces dernières étapes, les impuretés organiques sont éliminées et la couche mince est fixée au support.

L'influence du traitement thermique est déterminante pour la structure cristalline du dépôt. La température de calcination se situe habituellement entre 300 °C et 500 °C et les temps de calcination sont plus de 30 min.

I.7. Avantages de la méthode Sol-Gel

Les procédés sol-gel offrent de nombreux avantages :

- Température d'élaboration plus basse.
- La possibilité de contrôler la structure et la composition à l'échelle moléculaire (Le matériau est en effet construit au cours des réactions de polymérisation). Il est donc possible, à chaque étape, d'orienter la réaction en fonction de l'application désirée.
- La possibilité d'introduire plusieurs composants en une seule étape.
- Meilleure homogénéité, pureté et reproductibilité de couches obtenues.
- Contrôle de la morphologie des poudres.
- Contrôle de l'épaisseur et de la porosité éventuelle de la couche mince.
- Possibilité de déposer sur des substrats de grande taille et de forme complexe.

Les techniques sol-gel sont utilisées dans les domaines suivants : optique, magnétique, électronique, supra conducteurs à haute température, catalyseurs, et plus particulièrement : céramiques inorganiques, matériaux amorphes nanostructurés et les oxydes multicomposés.

I.8. Les inconvénients de la méthode Sol-Gel

- Coût très élevé de certains précurseurs.
- Temps d'élaboration relativement long.
- Nécessité de contrôler précisément l'état de surface du substrat.
- Fissuration lors du séchage et porosité plus élevée des couches élaborées.

Chapitre II

La réflectivité des neutrons

II.1. Introduction

La technique de la réflectivité des neutrons est l'une des méthodes très utilisées ces dernières années pour l'étude des surfaces et interfaces [42,43]. Vu son importance surtout pour l'étude des interfaces chimiques [44-47], elle est implémentée dans plusieurs réacteurs de recherche dans le monde. Dans ce chapitre, nous décrirons la théorie de la réflexion des neutrons et les différents modèles de calcul de la réflectivité.

II.1.2. Le neutron

L'idée d'existence d'une particule neutre et de masse proche de celle du proton est fondée en 1920 par Rutherford. En 1930, Bothe et Becker découvrent que si l'on bombarde du béryllium par un faisceau de particules alpha, on obtient un rayonnement plus pénétrant que tous les rayonnements connus. J. Chadwick a démontré en 1932, que ce rayonnement est constitué de corpuscules matériels, non chargés électriquement : 'le neutron'.

Le neutron est une particule neutre de masse $m_n = 1.67 \cdot 10^{-27}$ Kg et de spin $s = 1/2$. A cette particule est associée une onde plane de vecteur d'onde \mathbf{k} et de longueur d'onde λ .

$$\psi(\mathbf{r}) = \exp i(\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (\text{II.1})$$

\mathbf{k} donne la direction du faisceau de neutron de module $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$. L'énergie du neutron peut s'exprimer en fonction de k et de λ comme le montre l'équation suivante :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2} \quad (\text{II.2})$$

avec $\eta = \frac{h}{2\pi}$; h est la constante de Plank ($h/2\pi = 1.05 \cdot 10^{-34}$ j.s)

II.1.3. Équation de Schrödinger

La fonction ψ de l'équation (II.1), vérifié l'équation de Schrödinger:

$$-\frac{\eta^2}{2m} \Delta \psi(r, t) + V(r, t)\psi(r, t) = i\eta \frac{\partial}{\partial t} \psi(r, t) \quad (\text{II.3})$$

Si on considère que le potentiel V ne dépend pas du temps alors on peut séparer les variables en posant:

$$\psi(r, t) = \varphi(r) e^{-i\omega t} \quad (\text{II.4})$$

L'énergie du neutron étant $E = \hbar\omega$, l'équation stationnaire s'écrit :

$$-\frac{\eta^2}{2m} \Delta \varphi(r) + V(r)\varphi(r) = E\varphi(r) \quad (\text{II.5})$$

II.1.4. Interaction neutron-matière

La portée de l'interaction nucléaire est de l'ordre de 10^{-15} m. L'intensité de l'interaction qui est attractive pour les forces nucléaire est caractérisée par un puits de potentiel V_0 variant de (10-60) MeV. Le potentiel V est grand mais de portée beaucoup plus petite que la longueur d'onde du neutron qui est de l'ordre de 10^{-10} m pour des neutrons thermiques. Cette propriété permet d'écrire ce potentiel sous la forme donnée par l'équation (II.6). Il est appelé pseudo-potentiel de Fermi [48]:

$$V(r) = \frac{2\pi\eta^2}{m} b \delta(r - r_N) \quad (\text{II.6})$$

Avec :

r et r_N sont les positions du neutron et du noyau respectivement,

$\delta(x)$: Fonction de Dirac,

b : est la longueur de diffusion, un paramètre décrivant l'interaction neutron-noyau,

L'interaction avec un milieu matériel est donc représentée par un potentiel moyen :

$$\bar{V} = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \rho \quad (\text{II.7})$$

où :

$\rho = \frac{1}{V} \sum_i b_i = Nb$ est la densité de longueur de diffusion et V le volume.

II.1.5. La longueur de diffusion nucléaire

La longueur de diffusion « b » est une grandeur mesurée expérimentalement. Elle dépend du noyau considéré. Elle est généralement complexe.

$$b = b' - ib'' \quad (\text{II.8})$$

L'absorption du neutron par la matière est liée directement à « b'' », la partie imaginaire de « b », comme le montre l'équation suivante:

$$\sigma_a = \frac{4\pi}{k} \langle b'' \rangle \quad (\text{II.9})$$

où σ_a est la section efficace d'absorption.

On peut aussi tenir compte également du spin nucléaire I de l'atome. Dans ce cas « b » est donnée par [49]:

$$b = b_c + \frac{2b_i}{\sqrt{I(I+1)}} \vec{s} \cdot \vec{I} \quad (\text{II.10})$$

où s est le spin du neutron « b_c » et « b_i » sont les longueurs de diffusion cohérente et incohérente respectivement.

Il faut noter que la contribution de l'interaction avec le spin nucléaire est généralement négligeable.

II.1.6. Cohérence et incohérence

Dans le cas où on a un assemblage de noyaux dont la position est donné par le vecteur \mathbf{R}_i .

L'interaction nucléaire du neutron avec cet assemblage s'écrit [50,51]:

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\eta^2}{m} \sum_i b_i \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (\text{II.11})$$

Si le point R_i est occupé par deux atomes A et B avec une probabilité de p et $(1-p)$ respectivement alors la section efficace de diffusion ne sera que la moyenne de toutes les possibilités.

$$\langle b_i b_j \rangle = [p b_A + (1-p) b_B]^2 + p(1-p)(b_A - b_B)^2 \delta_{ij} \quad (\text{II.12})$$

Le premier terme décrit la diffusion cohérente où les atomes diffusent de la même manière. La sommation à travers toutes les positions atomiques donnera lieu à l'apparition des franges d'interférences. Le second terme décrit l'incohérence. Cette diffusion apparaîtra comme un bruit de fond.

Alors des corrections dues à l'incohérence doivent être portées lors des analyses d'un matériau qui contient plusieurs isotopes du même élément.

Par ailleurs, l'incohérence peut aussi apparaître pour le cas de présence de spin nucléaire « I ».

Dans ce cas, l'atome peut avoir deux états :

$$\bullet I+1/2$$

$$\bullet I-1/2$$

On aura ainsi :

$$b_c = p_+ b_+ \tag{II.13}$$

$$b_{inc} = (p_+ p_-)^{1/2} |b_+ - b_-| \tag{II.14}$$

avec p_{\pm} la probabilité donnée par :

$$p_{\pm} = \frac{(I + 1/2) \pm 1/2}{2I + 1} \tag{II.15}$$

La figure (II.1) montre la variation aléatoire de la longueur de diffusion en fonction du numéro atomique [51]. Nous pouvons remarquer que l'hydrogène et le deutérium ont des valeurs de longueur de diffusion différente.

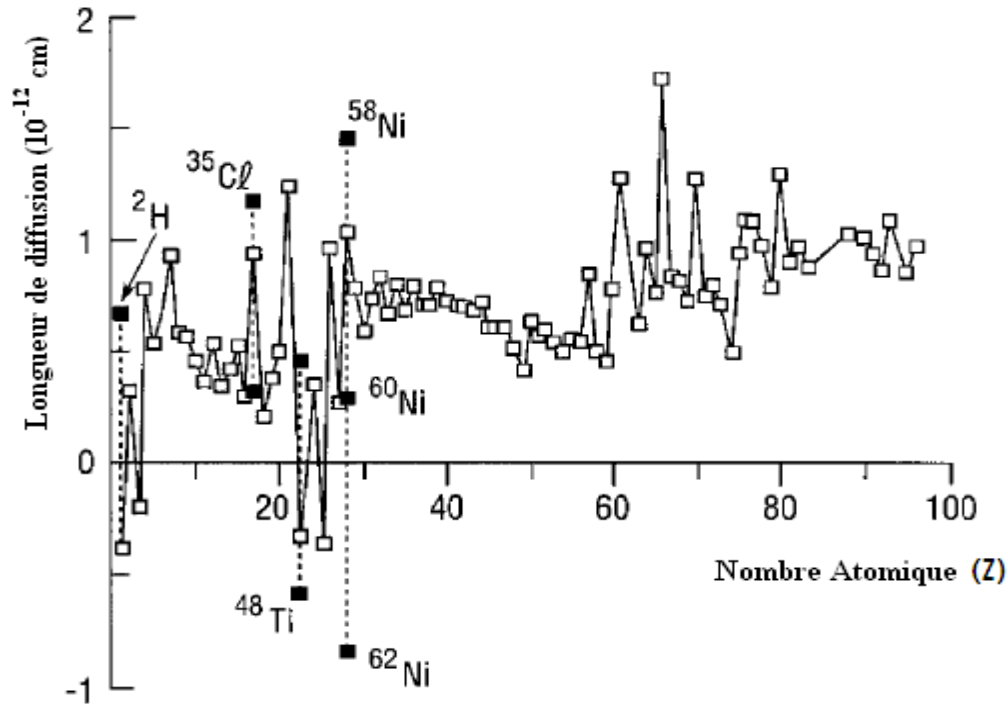


Figure. II.1 : Variation de longueur de la diffusion cohérente avec le nombre atomique (carrés vides). La variation de la longueur de diffusion entre isotopes du même élément est indiquée pour plusieurs cas par les carrés pleins. Par exemple dans le cas de l'hydrogène les isotopes H et D ont des longueurs de diffusion différentes : $b_H = -3.739$ fm et $b_D = 6.671$ fm.

Dans le cas des matériaux composés de plusieurs éléments, la densité de longueur de diffusion ρ est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\rho = \frac{dN_a}{M} \sum_i (n(X_i) b_{coh}(X_i)) \quad (\text{II.16})$$

Avec $n(X_i)$ est le nombre d'atome X_i considéré dans la molécule,

N_a est le nombre d'Avogadro,

d est la densité de la molécule,

M la masse molaire de la molécule.

Dans le cas du SnO_2 ,

$$d = 6.95 \text{ g/cm}^3$$

$$M(\text{SnO}_2) = M(\text{Sn}) + 2 M(\text{O}) = 118.71 + 2 \times 15.99 = 150.7088 \text{ g/mol}$$

$$b_{coh}(\text{O}) = 5.805 \text{ fm}$$

$$b_{coh}(\text{Sn}) = 6.225 \text{ fm}$$

$$N_a = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\rho = \frac{(6.95 \times 10^{-24} \times 6.0221 \times 10^{23})}{150.708} (6.225 + 2 \times 5.805) \times 10^{-5}$$

$$\rho(\text{SnO}_2) = 4.953 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}.$$

C'est la valeur théorique de la densité de longueur de diffusion pour le dioxyde d'étain SnO_2 .

II.2. Réflectivité sur un système non magnétique

Nous allons présenter dans cette partie l'aspect théorique de la réflectivité de neutrons sur un milieu non magnétique [52].

II.2.1. Indice optique de neutron

L'indice de réfraction des neutrons est défini par analogue à celui de la lumière à part que :

$$n_{neutron} = \frac{\text{vitesse dans le milieu}}{\text{vitesse dans le vide}} \quad \text{au lieu de} \quad n_{lumière} = \frac{\text{vitesse dans le vide}}{\text{vitesse dans le milieu}} \quad (\text{II.17})$$

Alors :

$$n_{neutron} = \frac{k}{k_0} \quad (\text{II.18})$$

Revenons à l'équation de Schrödinger (II.3) et en remplaçant le potentiel moyen par l'expression donnée dans l'équation (II.7). Nous allons obtenir :

$$\left[\nabla^2 + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{2\pi\hbar^2}{m} \rho \right) \right] \Psi(r) = 0 \quad (\text{II.19})$$

On pose

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{2\pi\hbar^2}{m} \rho \right) = \frac{2m}{\hbar^2} E - 4\pi\rho \quad (\text{II.20})$$

Alors

$$k^2 = k_0^2 - 4\pi\rho \quad (\text{II.21})$$

A partir des équations (II.18, II.20) on obtient :

$$n = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} \rho \quad (\text{II.22})$$

Sachant que la valeur de la densité de longueur de diffusion est très faible de l'ordre de 10^{-6} \AA^{-2} et λ est de l'ordre de \AA alors la valeur de $n-1$ est de l'ordre de 10^{-6} . Ainsi, pour la plupart des matériaux, l'indice de réfraction pour les neutrons est voisin de 1. Quelque soit l'angle d'incidence du faisceau incident, la déviation due à la réfraction est minuscule.

II.2.2. Angle critique pour la réflexion totale

A l'interface entre le vide et le milieu d'indice n , la réfraction d'un faisceau de neutrons est régie par la loi de Snell-Descartes (Figure II.2).

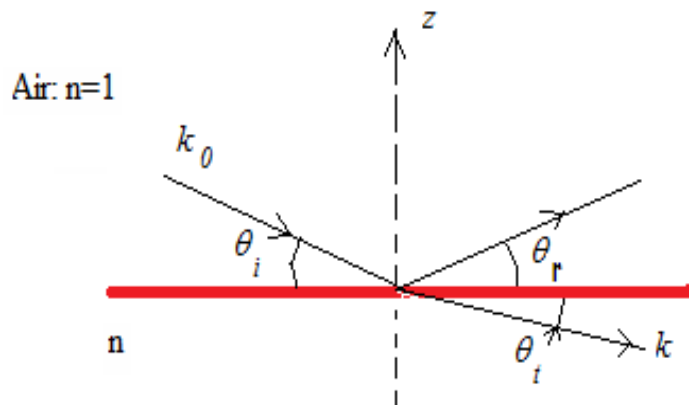


Figure. II.2 : Réfraction et réflexion d'un faisceau de neutrons par un milieu d'indice n .

$$\frac{\cos \theta_i}{\cos \theta_r} = \frac{k}{k_0} = n \quad (\text{II.23})$$

Il est clair que pour un angle d'incidence inférieur à une certaine valeur critique « θ_c » le faisceau est complètement réfléchi (voir Figure II.3).

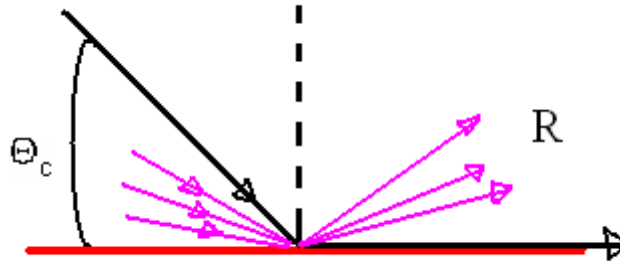


Figure II.3 : Réflexion totale par une surface lisse. Faisceau incident sous un angle d'incidence inférieur à un angle critique.

A cette valeur critique correspond un angle de transmission nulle « $\theta_t = 0$ ». Alors l'équation (II.23) s'écrit :

$$\cos \theta_c = n \quad (\text{II.24})$$

Sachant que l'angle d'incidence est très petit, on peut faire le développement de Taylor de $\cos \theta_c$:

$$n = \cos \theta_c \approx 1 - \frac{1}{2} \theta_c^2 \quad (\text{II.25})$$

La comparaison avec l'équation (II.22) donne l'angle d'incidence critique :

$$\theta_c = \lambda \sqrt{\frac{\rho}{\pi}} \quad (\text{II.26})$$

Par ailleurs, utilisant toujours la loi de Snell-Descartes,

$$\frac{\cos \theta_i}{\cos \theta_t} = \frac{k}{k_0} = n \Rightarrow k_0 \cos \theta_i = k \cos \theta_t \quad (\text{II.27})$$

L'expression (II.21) peut s'écrire également comme :

$$k^2 (\cos \theta_t^2 + \sin \theta_t^2) = k_0^2 (\cos \theta_i^2 + \sin \theta_i^2) - 4\pi\rho \quad (\text{II.28})$$

Tenant compte de l'équation (II.27) on obtient :

$$k^2 \sin^2 \theta_i = k_0^2 \sin^2 \theta_i - 4\pi\rho \quad (\text{II.29})$$

L'équation (II.29) n'est autre que la composante perpendiculaire du vecteur d'onde.

$$k_z^2 = k_{0z}^2 - 4\pi\rho \quad (\text{II.30})$$

Nous avons une réflexion totale pour $k_z=0$, ce qui conduit à

$$k_{0z}^{critique} = \sqrt{4\pi\rho} \quad (\text{II.31})$$

La comparaison avec l'expression (II.26) conduit à une relation directe entre l'angle d'incidence critique et le vecteur de diffusion critique donnée par:

$$k_{0z}^{critique} = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta_c \quad (\text{II.32})$$

II.2.3. Réflexion sur un milieu homogène : réflectivité de Fresnel

Le calcul de la réflectivité est basé sur l'obtention des équations de Fresnel qui font intervenir les coefficients de réflexion et de transmission r et t respectivement. Ces coefficients sont donnés utilisant les conditions de continuité des fonctions d'ondes et de leurs gradients à chaque interface.

Considérons d'une manière générale, la propagation d'une onde plane associée aux neutrons d'un milieu homogène m vers un milieu homogène $m+1$ à la position z_m (Figure II.4). La réflexion des neutrons a deux composantes parallèle et perpendiculaire à l'interface mais c'est la composante perpendiculaire qui donne des informations sur le profil en profondeur. Pour cela, la solution des équations de Schrödinger sont données dans la direction z . Ainsi, pour la suite du document, on écrira k au lieu de k_z .

$$\Psi_m(z) = A_m e^{ik_m z} + B_m e^{-ik_m z} \quad \text{dans le milieu } m \quad (\text{II.33})$$

$$\Psi_{m+1}(z) = A_{m+1} e^{ik_{m+1} z} + B_{m+1} e^{-ik_{m+1} z} \quad \text{dans le milieu } m+1 \quad (\text{II.34})$$

A_m et B_m sont respectivement les amplitudes des ondes incidentes et réfléchies.

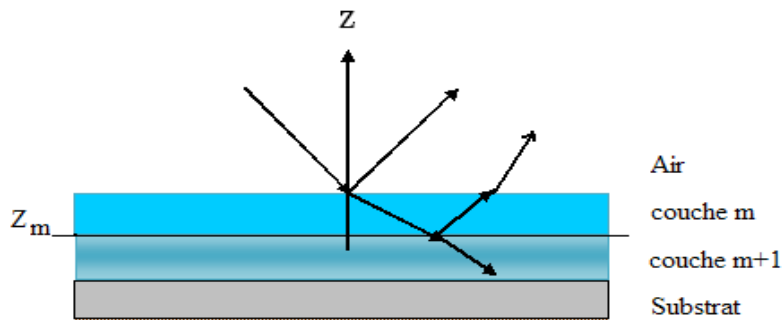


Figure II.4: propagation d'un neutron à l'interface z_m entre deux couches m et $m+1$.

Suivant l'équation (II.21), le vecteur d'onde de propagation k_m dans le milieu m est relié au vecteur d'onde incident k_0 par :

$$k_m^2 = k_0^2 - 4\pi\rho_m \quad (\text{II.35})$$

Les conditions de continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée première par rapport à z en z_m donnent

$$\Psi_m(z_m) = \Psi_{m+1}(z_m) \quad (\text{II.36})$$

$$\Psi'_m(z_m) = \Psi'_{m+1}(z_m) \quad (\text{II.37})$$

Si les milieux m et $m+1$ sont remplacés par le vide d'indice 1 et un substrat d'indice n et si l'interface est parfaite, sans rugosité, la réflectivité pour ce système est appelée réflectivité de Fresnel « R_F ».

Dans le substrat, aucune onde ne provient de $z = -\infty$ et par conséquent $B_{m+1} = B_s = 0$.

Les fonctions d'onde dans l'air et dans le substrat s'écrivent donc :

$$\Psi_0(z) = A_0 e^{ik_0 z} + B_0 e^{-ik_0 z} = 1e^{ik_0 z} + r e^{-ik_0 z} \quad (\text{II.38})$$

$$\Psi_s(z) = A_s e^{ik_s z} = t e^{ik_s z} \quad (\text{II.39})$$

où l'amplitude de l'onde incidente est égale 1.

Les équations de continuité en $z = 0$ permettent d'obtenir l'amplitude de l'onde réfléchie r et l'amplitude transmise t :

$$1 + r = t \quad (\text{II.40})$$

$$k_0(1 - r) = k_s t \quad (\text{II.41})$$

où

$$r = \frac{k_0 - k_s}{k_0 + k_s} \quad \text{et} \quad t = \frac{2k_0}{k_0 + k_s} \quad (\text{II.42})$$

Les intensités réfléchies ou bien la réflectivité de Fresnel sont données par :

$$R_F = |r|^2 = \left| \frac{k_0 - k_s}{k_0 + k_s} \right|^2 \quad (\text{II.43})$$

En outre, dans le cas d'une réflexion spéculaire, on définit le vecteur de diffusion \vec{q} donnée par l'expression (II.44) (voir Figure II.5):

$$\vec{q} = \vec{k}_r - \vec{k}_i \quad q = |\vec{k}_r - \vec{k}_i| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta = 2k_z = 2k \quad (\text{II.44})$$

La réflectivité peut s'écrire alors en fonction du vecteur de diffusion \vec{q} comme le montre l'équation (II.45).

$$R_F = \left| \frac{q_0 - q_s}{q_0 + q_s} \right|^2 = \frac{\left| 1 - \sqrt{1 - \left(\frac{q_c}{q_0} \right)^2} \right|^2}{\left| 1 + \sqrt{1 - \left(\frac{q_c}{q_0} \right)^2} \right|^2} \quad (\text{II.45})$$

Où : q_s est le vecteur de diffusion du substrat, $q_c = 2k_c$ et $q_0 = 2k_0$.

Quand $q_0 \gg q_c$, $q_s = \sqrt{q_0^2 - q_c^2}$ est imaginaire pur et on trouve une intensité réfléchie $R_F = 1$ et le plateau de réflexion totale est atteint.

Nous avons représenté sur la figure (II.6) la réflectivité sur un substrat de Ni. On observe un plateau de réflectivité totale jusqu'à un vecteur d'onde critique q_c . Ce plateau est suivi d'une décroissance rapide qui au delà de $3q_c$ est proportionnelle à $1/q^4$ (c'est le cas où $q_0 \gg 1$) l'intensité décroît en $1/q_0^4$).

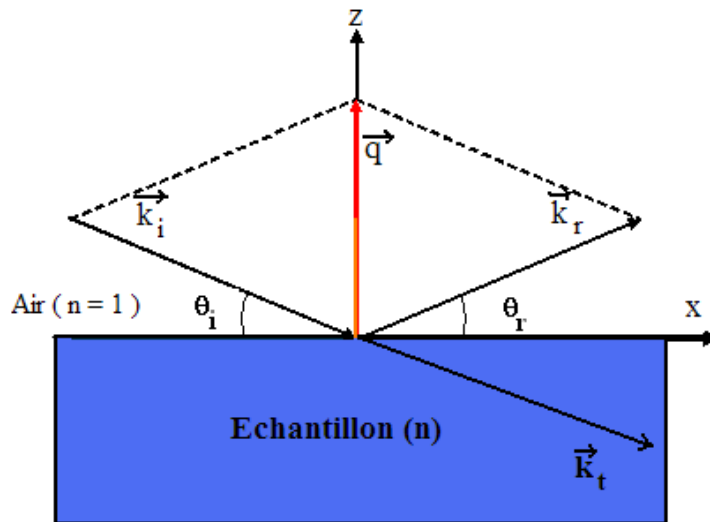


Figure. II.5 : Schéma de la réflexion spéculaire de neutron à l'interface air-échantillon : k_i est le vecteur d'onde du faisceau incident, k_r et k_t sont les vecteurs de l'onde réfléchi et transmise respectivement, q est le vecteur de diffusion. Dans le cas d'une réflexion spéculaire q est dirigé suivant (oz) .

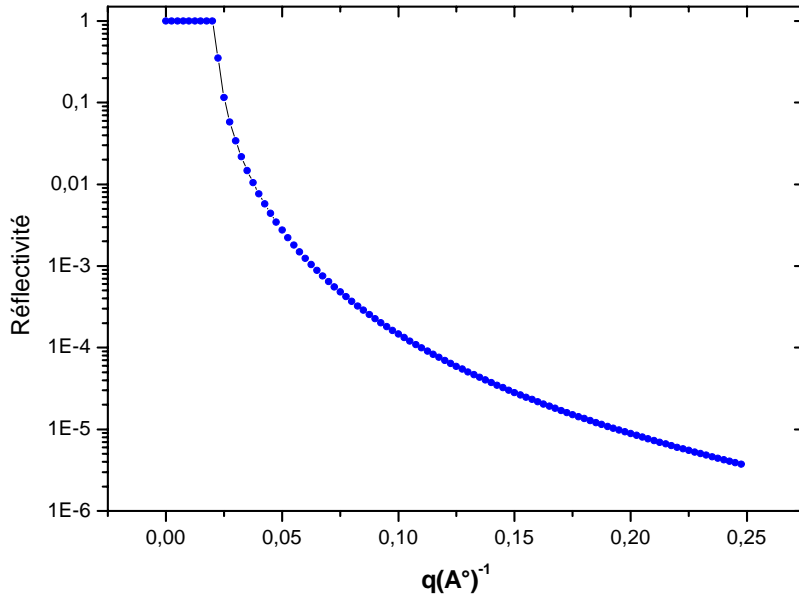


Figure II.6 : réflectivité d'un faisceau de neutrons de longueur d'onde 0.47 nm sur un substrat de Ni où $\rho = 9.41 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$.

II.2.4. Réflexion sur un milieu stratifié

Dans le cas où la structure à l'interface est étendue avec une large variation de la densité de longueur de diffusion, des réflexions multiples et absorption peuvent avoir lieu. Par conséquent, un calcul dynamique complet est nécessaire. L'approche la plus générale est de subdiviser le profil en une série de fonction pas (voir figure II.7) et d'appliquer ensuite la méthode récursive de Parratt [36]. D'abord, nous calculons le coefficient de réflexion $r'_{m-1, m}$ pour la première couche à l'interface $m-1$ et m :

$$r'_{m-1, m} = \frac{r_{m-1, m} + r_{m, m+1} e^{2i\beta_m}}{1 + r_{m-1, m} r_{m, m+1} e^{2i\beta_m}} \quad (\text{II.46})$$

Dans le calcul de $r'_{m-1, m}$, nous avons tenu compte de la réflexion interne entre les couches $m-1$, m et $m, m+1$. Le facteur de phase β_m représente le parcours optique pour la couche m .

$$\beta_m = \frac{2\pi}{\lambda} n_m d_m \sin \theta \quad (\text{II.47})$$

Utilisant l'équation (II.42), le coefficient de réflexion $r_{m-1,m}$ de l'onde réfléchie par l'interface $m-1$ et m peut s'écrire :

$$r = \frac{k_{m-1} - k_m}{k_{m-1} + k_m} \quad (\text{II.48})$$

Le coefficient de réflexion $r'_{m-2,m-1}$ de la couche suivante est donné par :

$$r'_{m-2,m-1} = \frac{r_{m-2,m-1} + r'_{m-1,m} e^{2i\beta_{m-1}}}{1 + r_{m-2,m-1} r'_{m-1,m} e^{2i\beta_{m-1}}} \quad (\text{II.49})$$

Le coefficient de réflexion $r'_{m-2,m-1}$ est calculé de la même façon et le processus continu avec la méthode récursive pour chaque couche successive jusqu'au coefficient $r'_{0,1}$. La réflectivité est ensuite obtenu par :

$$R_F = |r'_{0,1}|^2 \quad (\text{II.50})$$

Le programme de simulation et d'ajustement que nous avons utilisé dans ce travail se base sur cette méthode développée par Parratt [53].

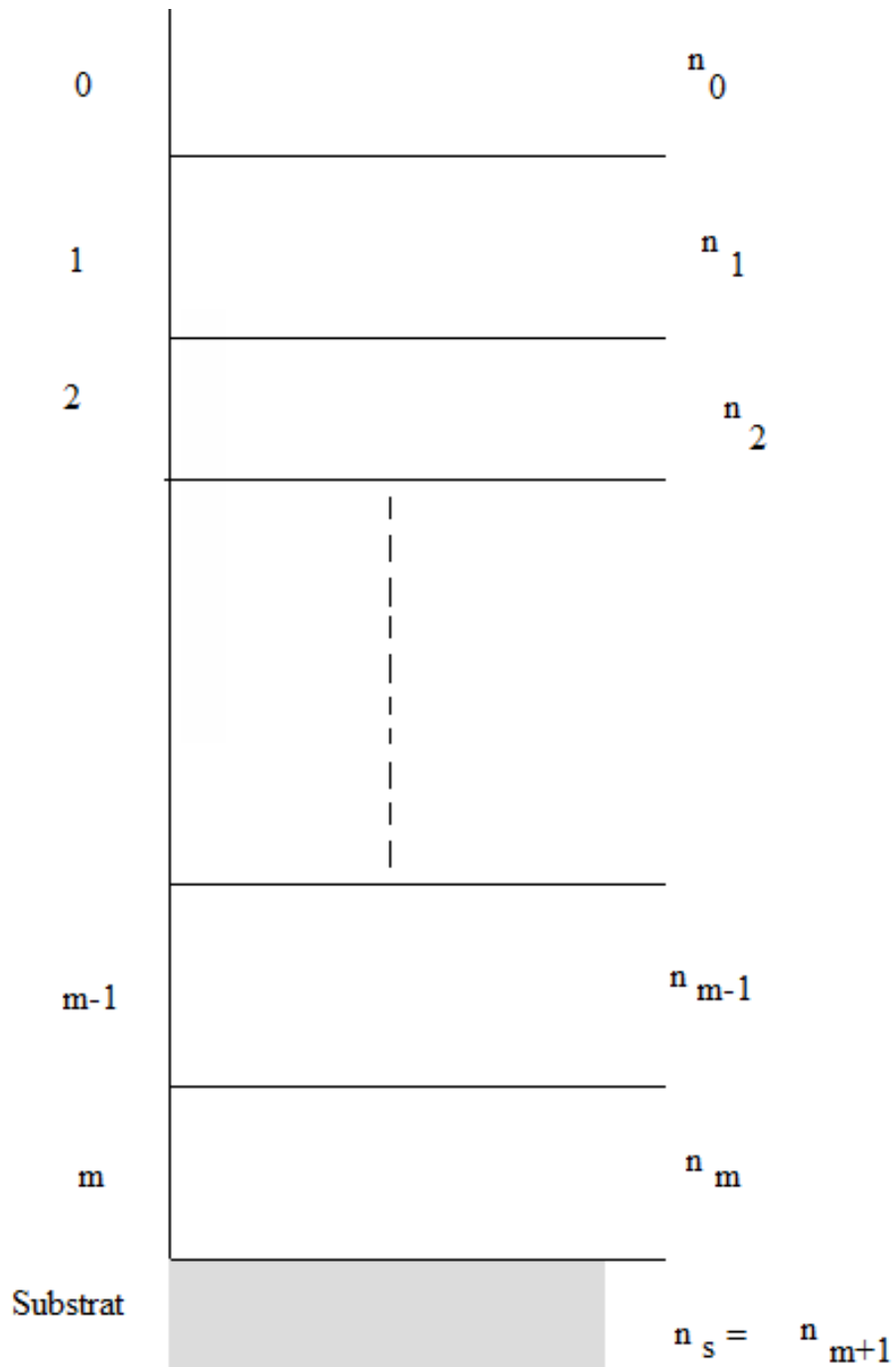


Figure II.7: Couche large subdivisée en plusieurs sous-couches 0, 1, 2, $m-1$ et m . $m+1$ représente le substrat. n_0 , n_1 , n_2 , n_{m-1} , n_m et n_{m+1} sont leurs indices de réfractants correspondants respectivement.

II.2.5. Rugosité de l'interface

La plupart des systèmes analysés présentent des surfaces et interfaces inhomogènes, cela est dû au mode de dépôt de la multicouche. Suivant les conditions de dépôt, une couche inter-faciale d'épaisseur non nulle sera créée entre les couches. Cette épaisseur non nulle représente ce qu'on appelle la rugosité.

La figure (II.8) représente le profil d'une surface rugueuse. La couche présente à la surface des creux et des crêtes de différentes hauteurs $z(x)$. Ce type d'inhomogénéités de surface influent sur la mesure de la réflectivité. Il est alors nécessaire de porter des corrections à la réflectivité mesurée pour tenir compte de la rugosité de surface. Généralement, on se base sur la théorie DWBA (Distorted-Wave Born Approximation) pour le calcul de la rugosité. Dans ce cas, on considère la rugosité comme une petite perturbation de la surface lisse pour laquelle la solution exacte est connue à partir de la théorie de Fresnel.

Par ailleurs, supposons que l'interface présente une rugosité gaussienne. Soit $z(x)$ l'écart entre la surface de référence (plane) et la surface réelle. La déviation standard σ est définie par :

$$\sigma = \sqrt{\langle z^2 \rangle_s} \quad (\text{II.51})$$

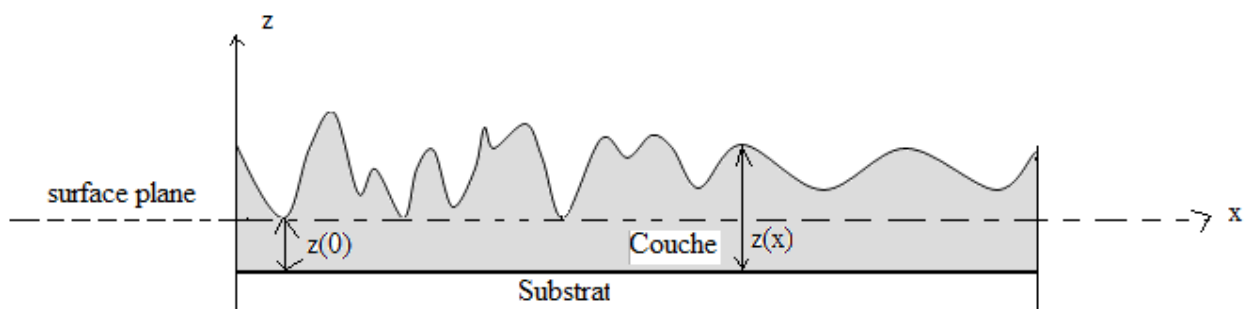


Figure II.8 : Profil d'une surface rugueuse.

Les expressions de la réflectivité déterminées dans les paragraphes précédents ont été calculées dans le cas d'interfaces parfaites, pour lesquelles le passage d'une couche m à la couche $m+1$ se traduit par le passage brutal de la valeur $(Nb)_m$ à $(Nb)_{m+1}$ (fonction escalier à une seule marche). Par contre, dans ce cas où on a la présence d'une rugosité gaussienne, la fonction escalier est remplacée par la fonction erreur et le profil de densité de longueur de diffusion est décrit par [54]:

$$\rho(z) = \rho_m + \frac{\rho_{m+1} - \rho_m}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{z}{\sqrt{2}\sigma} \right) \right) \quad (\text{II.52})$$

Il a été montré [48] qu'une rugosité gaussienne introduit un facteur d'atténuation au niveau de chaque interface connu sous le nom de Debye-Waller donné par [54]:

$$e^{-2k_m k_{m+1} \sigma^2} \quad (\text{II.53})$$

où k_m et k_{m+1} sont les composantes suivant z du vecteur d'onde dans chacune des couches.

Alors la réflectivité de Fresnel donnée par (II.40) ou (II.44), en présence d'une rugosité de surface est modifiée et devient:

$$R = R_F e^{-2k_m k_{m+1} \sigma^2} \quad (\text{II.54})$$

II.3. Analyse de données

Nous pouvons constater d'après les équations (II.43) ou (II.49) que la réflectivité est le carré du module du coefficient de réflexion. Par conséquent, la mesure de réflectivité donne les intensités réfléchies et ne tient pas compte du facteur de phase [55]. Ainsi, pour une interface ayant une structure, il n'est pas facile d'obtenir directement à partir de la réflectivité expérimentale le profil de la densité de longueur de diffusion en fonction de la profondeur. Ceci est dû essentiellement à la

perte des informations de phase. Ainsi, les profils de composition différente donnent des réflectivités similaires. Ainsi pour inverser la réflectivité et remonter au profil de longueur de diffusion, plusieurs méthodes d'analyse sont proposées. En plus du formalisme de Parratt cité plus haut on peut trouver le formalisme optique, approximation de Born, maximum entropie et la méthode de Monté Carlo.

II.3.1. Formalisme optique

Le formalisme optique standard [56,57] est généralement la plus utilisé. Elle prévoit une forme convenable pour calculer exactement le profil de la réflectivité.

La réflectivité des neutrons pour un profil de densité de longueur de diffusion arbitraire peut être obtenue par une représentation du profil comme un paquet de couches uniformes [58].

Les propriétés de la $j^{\text{ème}}$ couche dans la structure sont données dans la matrice :

$$M_j = \begin{bmatrix} e^{i\beta_{j-1}} & r_j e^{i\beta_{j-1}} \\ r_j e^{-i\beta_{j-1}} & e^{-i\beta_{j-1}} \end{bmatrix} \quad (\text{II.55})$$

r_j étant le coefficient de réflexion de Fresnel, à l'interface $j-1/j$, donné par :

$$r_j = \frac{p_{j-1} - p_j}{p_{j-1} + p_j} \exp(-0.5Q_{j-1}Q_j\langle\sigma\rangle^2) \quad (\text{II.56})$$

Le terme exponentiel tient compte de la rugosité entre les couches.

$$p_j = n_j \sin \theta_j = \sqrt{n_j^2 - n_{j-1}^2 \cos^2 \theta_{j-1}} \quad (\text{II.57})$$

$$\beta_j = \frac{2\pi}{\lambda} n_j z_j \sin \theta_j \quad (\text{II.58})$$

n_j et z_j représentent l'indice de réflexion des neutrons et l'épaisseur de la $j^{\text{ème}}$ couche respectivement.

La réflectivité R est donnée par :

$$R = \frac{M_{21} M_{21}^*}{M_{11} M_{11}^*} \quad (\text{II.59})$$

M_{11} et M_{21} sont les éléments de la matrice résultante M_R obtenue par le produit des matrices individuelles pour chaque couche.

$$M_R = \prod_{j=1}^N M_j \quad (\text{II.60})$$

II.3.2. Approximation cinématique (Born)

Méthodes cinématique (approximation de Born) et dynamique. Cette approche cinématique est très utilisée pour évaluer les données de la réflectivité issue de l'étude des couches adsorbants [56]. Dans la limite $R \ll 1$ et $Q > 0$ la réflectivité est liée à la transformée de Fourier du profil de la densité de longueur de diffusion $\rho(z)$ et son gradient $\rho'(z)$ par [58] :

$$R(Q) = \frac{16\pi^2}{Q^2} \left| \int \rho(z) e^{iQz} dz \right|^2 \quad (\text{II.61})$$

$$R(Q) = \frac{16\pi^2}{Q^4} \left| \int \frac{d\rho(z)}{dz} e^{iQz} dz \right|^2 \quad (\text{II.62})$$

L'intégrale peut être résolue par une méthode analytique en choisissant une forme adéquate de $\rho'(z)$.

Dans plusieurs applications, nous devrons avoir quelques données sur le profil de surface telle que la composition chimique qui nous permet d'avoir une densité de diffusion moyenne.

II.3.3. Maximum entropie

Sivia et collaborateurs [59] ont appliqué la méthode de maximum entropie pour le calcul de réflectivité. La déduction du profil de densité $\beta(z)$ à partir de la réflectivité $R(Q)$ peut se faire avec la probabilité de distribution $prob[\beta(z)/R(Q)]$. La meilleure estimation du profil de densité est donnée par les $\beta(z)$ qui maximisent cette probabilité de distribution.

En utilisant le théorème de Bayes [60,61], nous aurons

$$prob[\beta(z)|R(Q)] \propto prob[R(Q)|\beta(z)] \times prob[\beta(z)] \quad (\text{II.63})$$

Avec:

- $prob[\beta(z)]$: la probabilité précédente qui représente l'état de connaissance ou d'ignorance de $\beta(z)$ avant d'avoir aucun résultat.
- $prob[R(Q)|\beta(z)]$: la fonction likelihood qui nous renseigne sur le degré de ressemblance des résultats obtenus si une série de $\beta(z)$ ont été données.

Sivia et collaborateurs ont supposé que la fonction de probabilité de distribution (pd.f) précédente est de la forme :

$$prob[\beta(z)] \propto \exp(\alpha S) \quad (\text{II.64})$$

Où « S » est l'entropie de Shannon-Jayens [62] donnée par :

$$S = \sum_j m_j - p_j - m_j \text{Log}\left(\frac{m_j}{p_j}\right) \quad (\text{II.65})$$

avec :

m_j : dénote la densité dans le $j^{\text{ième}}$ pixel du profil $\beta(z)$ digitisé.

p_j : dénote la distribution précédente.

II.3.4. Méthodes de Monte Carlo

La méthode de Monte Carlo est aussi utilisée pour l'analyse de la réflectivité [63]. Cette méthode a prouvé son efficacité. Dans le programme MCGREF par exemple, les couches dans le matériel sont représentées par plusieurs bins (pas) dans un histogramme. Les valeurs de $\beta(z_i)$ dans chaque bin sont modifiées par hasard par la méthode de Monte Carlo jusqu'à ce que la différence entre les réflectivités calculées et expérimentales soit minimisée.

Dans chacune de ces méthodes, on attribue au profil des paramètres physique notamment, l'épaisseur, la densité de longueurs de diffusion et la rugosité. La réflectivité calculée grâce à un modèle choisi ou supposé utilisant l'une de ces méthodes est comparée à la réflectivité mesurée. En pratique, il est intéressant de connaître grâce à d'autres méthodes notamment le MEB, la réflexion X, ... certains paramètres tels que l'épaisseur, la densité, la composition chimiqueetc. afin de faciliter

l'ajustement. Un ajustement consiste à calculer la courbe de réflectivité, et la comparer à la courbe expérimentale puis modifier successivement la valeur des différents paramètres (épaisseur, longueur de diffusion, rugosité,..) de sorte que la courbe calculée soit la plus proche de la courbe expérimentale. La précision d'un tel ajustement est caractérisée par la grandeur χ^2 , liée à la somme des carrés des écarts entre la courbe calculée et la courbe expérimentale. Le meilleur ajustement est celui qui correspond à une valeur minimale de χ^2 .

Chapitre III

Dispositif Expérimental

III.1. Introduction

Plusieurs techniques sont utilisées pour l'analyse de la morphologie de la surface et de l'interface de différents types d'échantillons. Le microscope électronique à balayage MEB, une technique de microanalyse, utilisée pour l'étude de l'état des surfaces. Le porosimètre est exploité pour l'étude des textures des microstructures des matériaux, la détermination des surfaces spécifiques et des volumes des pores. D'autres techniques sont également utilisées pour l'analyse de surface notamment, la microscopie en champ proche : AFM, STM, SNOM...etc. La réflectivité des rayons X et la réflectivité des neutrons sont des techniques très sollicitées ces dernières années pour l'investigation des couches minces.

Nous avons utilisé dans ce travail, la réflectivité des neutrons pour caractériser les couches minces de SnO₂ élaborées par la méthode sol-gel. Dans ce qui suit, nous évoquerons les différents types de réflectomètres à neutrons utilisés dans plusieurs réacteurs de recherche dans le monde pour l'analyse de surfaces, interfaces et couches adsorbées, qu'elles soit solides liquides ou molles. Nous donnerons également les caractéristiques des réflectomètres utilisés dans ce travail, le réflectomètre NUR de Draria, Algérie et le réflectomètre V14 de Berlin, Allemagne.

III.2. Le dispositif expérimental

Fermi a montré en 1944 qu'un faisceau de neutrons peut être complètement réfléchi par une surface. Pour cela, plusieurs dispositifs expérimentaux ont été construits pour l'analyse de l'état de surface de différents types d'échantillons. Le principe de la technique se base sur la mesure du rapport entre les intensités réfléchies et incidentes sur un échantillon en fonction du vecteur de diffusion. Un faisceau bien collimaté tombe sur la surface plane d'un échantillon sous un angle rasant (Figure III.1). L'intensité de ce dernier est mesurée grâce à un moniteur de flux (détecteur de neutrons) situé après le monochromateur ou chopper (obturateur de flux). L'intensité réfléchie sous

différents angles est mesurée en utilisant un détecteur fixé sur une table ayant la possibilité de faire une rotation.

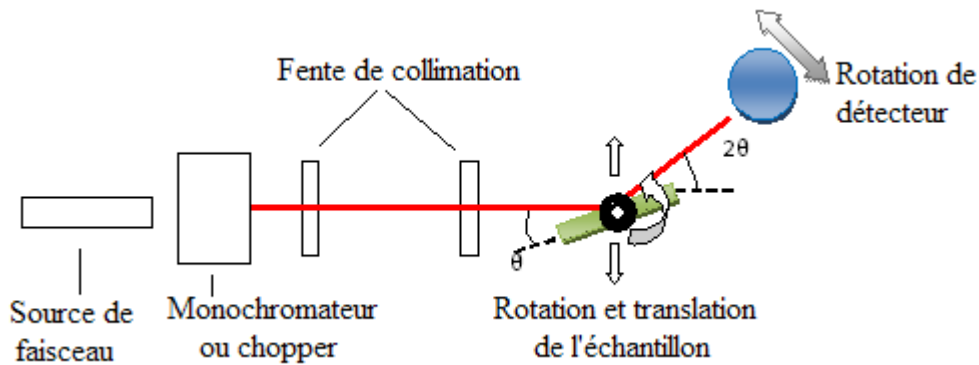


Figure III.1 Disposition d'un réflectomètre en général

III.2.1. Détecteur de neutrons

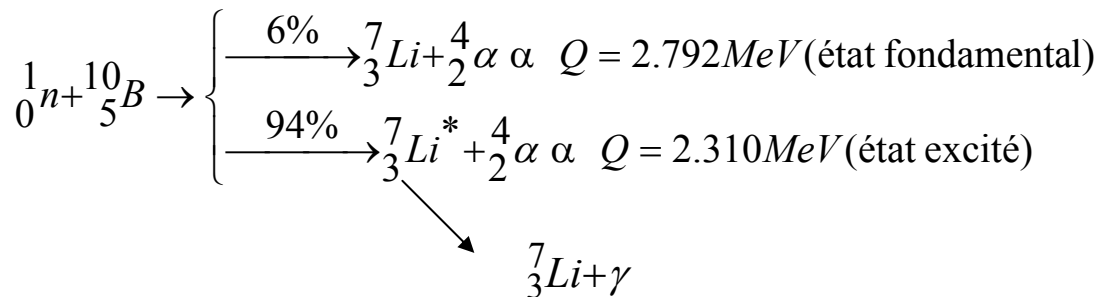
III.2.1.1. détection de neutrons thermiques

Comme les rayons gamma, les neutrons ne portent aucune charge et par conséquent ne peuvent pas interagir avec la matière par l'intermédiaire de la force coulombienne qui domine les mécanismes de la perte d'énergie pour les particules chargées. Les neutrons peuvent pénétrer à travers plusieurs centimètres dans la matière sans aucune interaction. La détection des neutrons se fait alors par l'intermédiaire des particules chargées produits par des réactions nucléaires induit par neutrons.

Les détecteurs à gaz sont les plus utilisés pour la détection de neutrons thermiques. Ils ont en général une forme cylindrique la cathode constitue l'enveloppe de l'enceinte et l'anode un conducteur filiforme axial dans lequel est enfermé un gaz. Deux types de détecteurs sont utilisées pour la détection des neutrons thermiques, les compteurs proportionnel BF_3 .et 3He .

(i) **Détecteur BF_3**

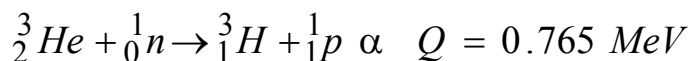
Le gaz remplissant le cylindre est le BF_3 le trifluorure de bore. La détection se base sur la réaction nucléaire $^{10}B(n_{th}, \alpha) ^7Li$ ayant une section efficace de 3840 barns.



Les particules chargées produites α et 7Li vont être dirigées dans des directions opposées avec les énergies de 1.47 MeV et 0.84 MeV respectivement.

(ii) **Détecteur 3He**

Le gaz remplissant le tube est le 3He . La section efficace d'interaction des neutrons thermiques avec le noyau d' 3He est très importante. Elle est de 5330 barns. La détection se base sur la réaction :



Le proton et tritium produits vont être dirigés dans des directions opposées avec les énergies de 0.574 MeV et 0.191 MeV respectivement.

Dans les deux cas, les produits de réaction α , 7Li , p et 3H ionisent le gaz et produisent le long de leur parcours dans le tube des paires e-ions positifs conduisant au phénomène de détection.

III.2.2. Différent types de réflectomètres

Il existe des réflectomètres verticaux et horizontaux dépendant du plan de réflexion. Le réflectomètre horizontal est destiné particulièrement à l'analyse des échantillons liquides tels que les

membranes biologiques, polymères visqueux...etc. Par contre, le réflectomètre vertical est utilisé pour l'étude des échantillons solides tels que les monochromateurs, super miroir, polariseur...etc.

Les réflectomètres actuellement disponibles peuvent être divisés en deux groupes différents : réflectomètre en temps de vol et réflectomètre monochromatique.

III.2.2.1. Réflectomètre en temps de vol

La mesure du profil de réflectivité utilisant ce type de réflectomètre consiste à fixer l'angle du faisceau de neutrons incident et à faire varier la longueur d'onde (Figure III.2). Pour cela, un système de hacheur (chopper) est utilisé à la sortie de la source de neutrons (réacteur) pour sélectionner une longueur d'onde fixe. Cette méthode de sélection de longueur d'onde est appelé *technique du temps de vol*.

La technique du temps de vol permet de séparer les neutrons d'un faisceau " blanc " en fonction de leur vitesse. Elle est basée sur la relation de Broglie selon laquelle, le temps t qu'un neutron met pour parcourir la distance L est proportionnel à sa longueur d'onde associée λ :

$$\lambda = \frac{h}{m_n L} t \quad (\text{III.1})$$

où h est la constante de Planck et m_n la masse du neutron. Cette relation est équivalente à :

$$\lambda(A^\circ) = \frac{t}{252.7 \times L} \quad (\text{III.2})$$

t est donné en (μ s) et L en (m).

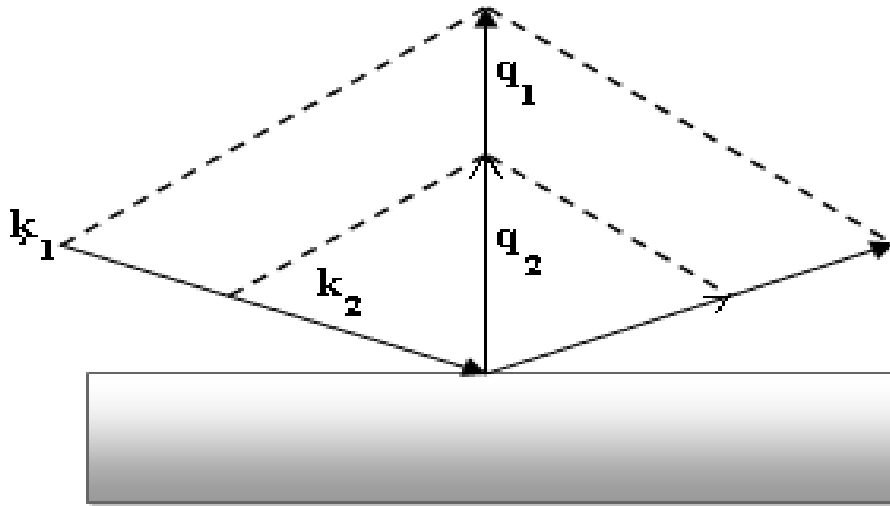


Figure III.2 : Un spectromètre en temps de vol : l'angle d'incidence est fixe, la longueur d'onde des neutrons varie.

Un dispositif de hacheur permet de former des bouffées de neutrons contenant toutes les longueurs d'onde disponibles. Ce dernier est constitué d'un disque plein formé d'un matériau absorbant (gadolinium) muni d'une fente sur l'extrémité comme le montre la figure (III.3). Après chaque rotation une bouffée de neutron est formée à l'instant $t = 0$, et la mesure du temps nécessaire aux neutrons pour aller du hacheur au détecteur, situé à une distance L , permet de déterminer leur longueur d'onde utilisant l'équation (III. 2). Ainsi pour chaque vitesse de rotation correspond une longueur d'onde. Ce type de hacheur permet de sélectionner des faisceaux de neutrons avec une longueur d'onde allant de 3 à 30 Å. Ce type de monochromateur permet d'avoir des longueurs d'ondes avec une précision de 5%.

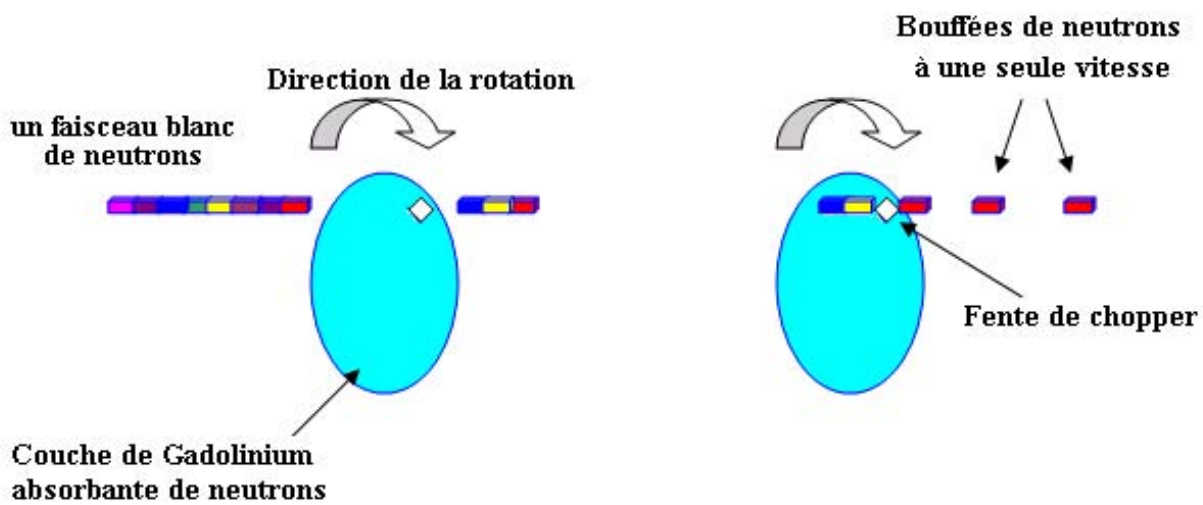


Figure .III.3 : Chopper utilisés pour la sélection de neutrons

III.2.2.2. Réflectomètre monochromatique :

Dans ce type de réflectomètre, la mesure du profil de réflectivité consiste à fixer la longueur d'onde et à faire varier l'angle d'incidence (Figure III.4). La variation de l'angle d'incidence est effectuée grâce à un goniomètre. La longueur d'onde est déterminée en utilisant un monochromateur à la sortie de la source de neutrons (réacteur)

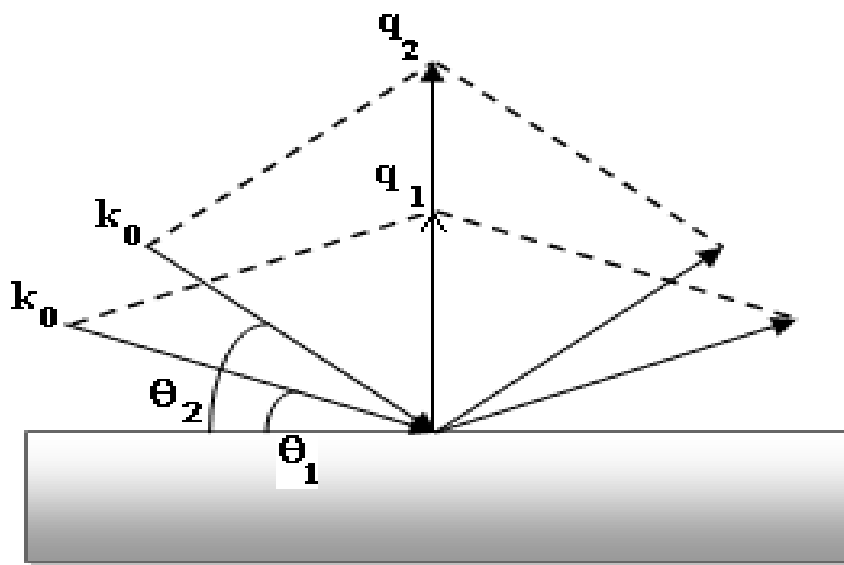


Figure .III.4 : Un spectromètre à longueur d'onde fixe et angle d'incidence variable.

On peut distinguer deux types de monochromateur : monocristaux et sélecteur de vitesse.

(i) Les cristaux monochromateurs :

Ce type de monochromateur est constitué d'un matériau monocristallin interposé sur un faisceau polychromatique. Seuls les neutrons dont la longueur d'onde obéit à la loi de Bragg donnée par l'expression (III. 3) (voir Figure.III.5) sont réfléchis.

$$m\lambda = 2d_m \sin \theta_m \quad (\text{III.3})$$

Où m est un entier indiquant l'ordre de réflexion.

La longueur d'onde fixée par ce type de monochromateur est déterminée avec une précision de 5%.

Les monocristaux les plus couramment utilisés sont: le Graphite pyrolytique, le cuivre, le germanium, le silicium et le béryllium.

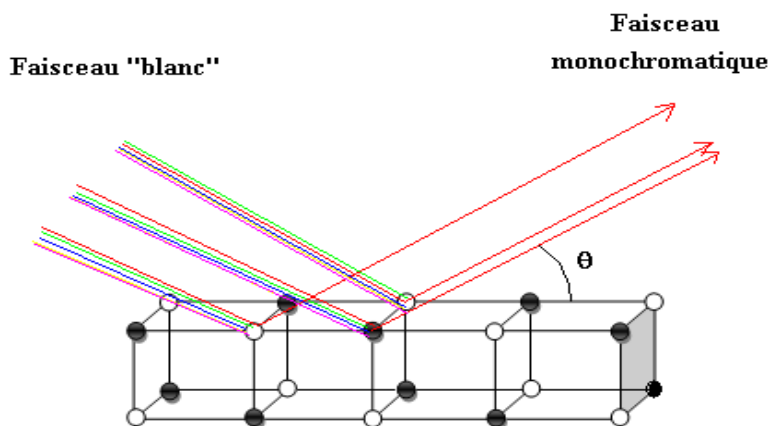


Figure .III.5 : Schéma d'un cristal monochromateur qui sert a sélectionnés un faisceau monochromatique à partir d'un faisceau blanc où seulement les neutrons dont la longueur d'onde obéit à la loi de Bragg sont réfléchis.

(ii) Les sélecteurs de vitesse:

Le système sélecteur mécanique est basé sur le principe du cylindre hélicoïdal de longueur L . Ce dernier possède des « sillons » hélicoïdaux d'un angle φ formé de matière absorbante (Figure III. 6). La rotation du système autour de son axe avec une vitesse angulaire ω permet la sélection d'une longueur d'onde. Les sillons ne laissent passer que les neutrons ayant une vitesse donnée par l'expression (III.4).

$$v \approx \omega L / \varphi \quad (III.4)$$



Figure III.6 : Schéma d'un sélecteur mécanique de vitesse en forme d'un cylindre muni de rainures hélicoïdales.

La précision du faisceau sélectionné dépendra de la taille des rainures et de la vitesse de rotation du système absorbant. Généralement elle est de 15%.

III.3. Caractéristiques des réflectomètres NUR et V14

Les réflectomètres NUR et V14 sont de types horizontaux. Les deux réflectomètres utilisent un monochromateur monocristallin avec une longueur d'onde fixe de 0.47 nm.

III.3.1. Le réflectomètre NUR

La représentation schématique du reflectometer NUR est donnée dans la figure (III.7) [64]. Il est placé à la sortie du canal N°2 du réacteur nucléaire NUR. Le faisceau incident est d'abord collimaté grâce à un colimateur " in pile ". Il est formé d'un bloc d'acier avec une ouverture de 5 cm de diamètre suivi d'un autre bloc avec une ouverture de 60 mm de longueur et 6 mm de largeur. Dans ce qui suit, nous donnons les différentes caractéristiques de ce réflectomètre :

(1) Monochromateur

Le crystal utilisé est le graphite pyrolytique (0 0 2). Il est incliné de 45° par rapport au faisceau de neutrons incident. Selon la loi de Bragg (Eq. III. 3) les neutrons réfléchis sous un angle de 45° ont une longueur d'onde de 0.47 nm pour la réflexion du premier ordre ($m=1$). La résolution en longueur d'onde est approximativement de 5%. Le faisceau transmis est stopé grâce à un blindage biologique.

Le faisceau de neutrons monochromatique est en suite collimaté grossièrement utilisant un bloc de polyéthylène boré et des bloc de plomb muni d'une ouverture S_1 rectangulaire. Le faisceau de neutrons monochromatique se dirige ainsi vers une table optique situé à une distance de 1 m 73 cm du monochromateur. Il pénètre un bloc du polyéthylène boré à travers une fente S_2 rectangulaire de 60 mm de hauteur et 6 mm de largeur.

(2) Table optique

La table optique contient tous les composants optiques tels que le moniteur, filtre, les fentes, porte échantillon et le détecteur

Moniteur

Le moniteur utilisé est un détecteur 3He de forme cylindrique de 120 mm de longueur et de 12 mm de diamètre avec une efficacité de 90% pour les neutrons de 0.47 nm. Il est placé à la périphérie supérieure de fente S_2 .

Filtre

Le filtre est constitué d'une couche de nickel d'épaisseur 150 nm déposée sur un substrat de verre. Il est obtenu de l'Institut Hahn-Meitner (HMI), Berlin, Allemagne. Son rôle est d'éviter les ordres supérieurs de réflexion ($m = 2, 3, \dots$) après le monochromateur.

Dans notre cas, le filtre opère en mode de réflexion. L'angle d'inclinaison du filtre est choisi de telle sorte que le faisceau incident avec une longueur d'onde de 0.47 nm soit totalement réfléchi. Par contre, les autres neutrons correspondant aux ordres de réflexion supérieurs sont transmis et absorbés par une fente en cadmium S_3 placée juste après le filtre.

Fentes

Deux fentes S_3 et S_4 sont utilisées pour collimater le faisceau de neutrons. La distance entre elles est de 1 m. La largeur de ces deux fentes est manuellement ajustable, elle varie entre 0 et 2 mm. Le choix de ce paramètre détermine la résolution angulaire $\delta\theta$ (voir Figure III.8). Elle est donnée par l'expression (III.5) :

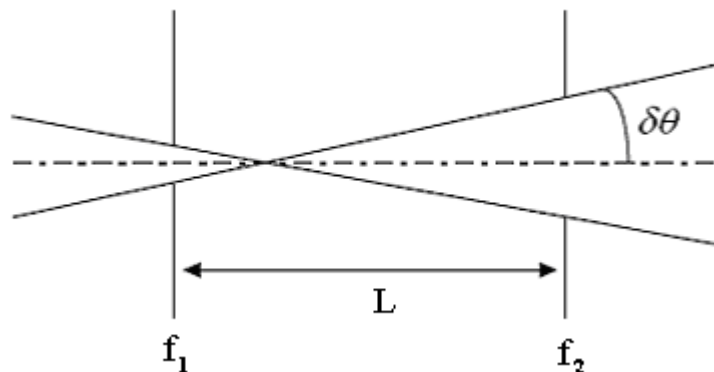


Figure III.8: Divergence du faisceau incident

$$\text{tang}(\delta\theta) = \frac{f_1 + f_2}{2.L} \quad (\text{III.5})$$

Où f_1 et f_2 sont les largeurs des fentes S_3 et S_4 respectivement.

Porte échantillon

Le porte échantillon est placé verticalement juste après la fente S_4 . Il est fixé sur un goniomètre permettant le mouvement de rotation, inclinaison et translation. Ces trois mouvements sont contrôlés automatiquement par un ordinateur. Le centre de l'échantillon est situé à 15 cm de la fente S_4 .

Détecteur

Le détecteur utilisé est de même nature que le moniteur. Il est placé verticalement dans une boîte en polyéthylène boré muni d'une fente de 6 mm de largeur et 60 mm de hauteur. Le détecteur est entouré des blocs de paraffine afin de réduire le bruit.

Par ailleurs, afin d'améliorer la résolution du réflectomètre, une fente de 1 mm de largeur est placée avant le détecteur.

Le réflectomètre NUR fonctionne en mode réflexion spéculaire en faisant un balayage $\theta - 2\theta$.

Balayage $\theta - 2\theta$

L'échantillon est placé dans un plan vertical et le choix de l'angle d'incidence θ est effectué grâce à un goniomètre. Pour chaque point de mesure θ , le détecteur fait une rotation 2θ . Les deux mouvements de rotation échantillon et détecteur sont successivement contrôlés par l'ordinateur et le balayage $\theta - 2\theta$ est exécuté automatiquement. La gamme typique de vecteur de diffusion q est 0.002-0.1 \AA^{-1} . Le rapport signal sur bruit est 2×10^{-3} et le background est 0.02 coups/s.

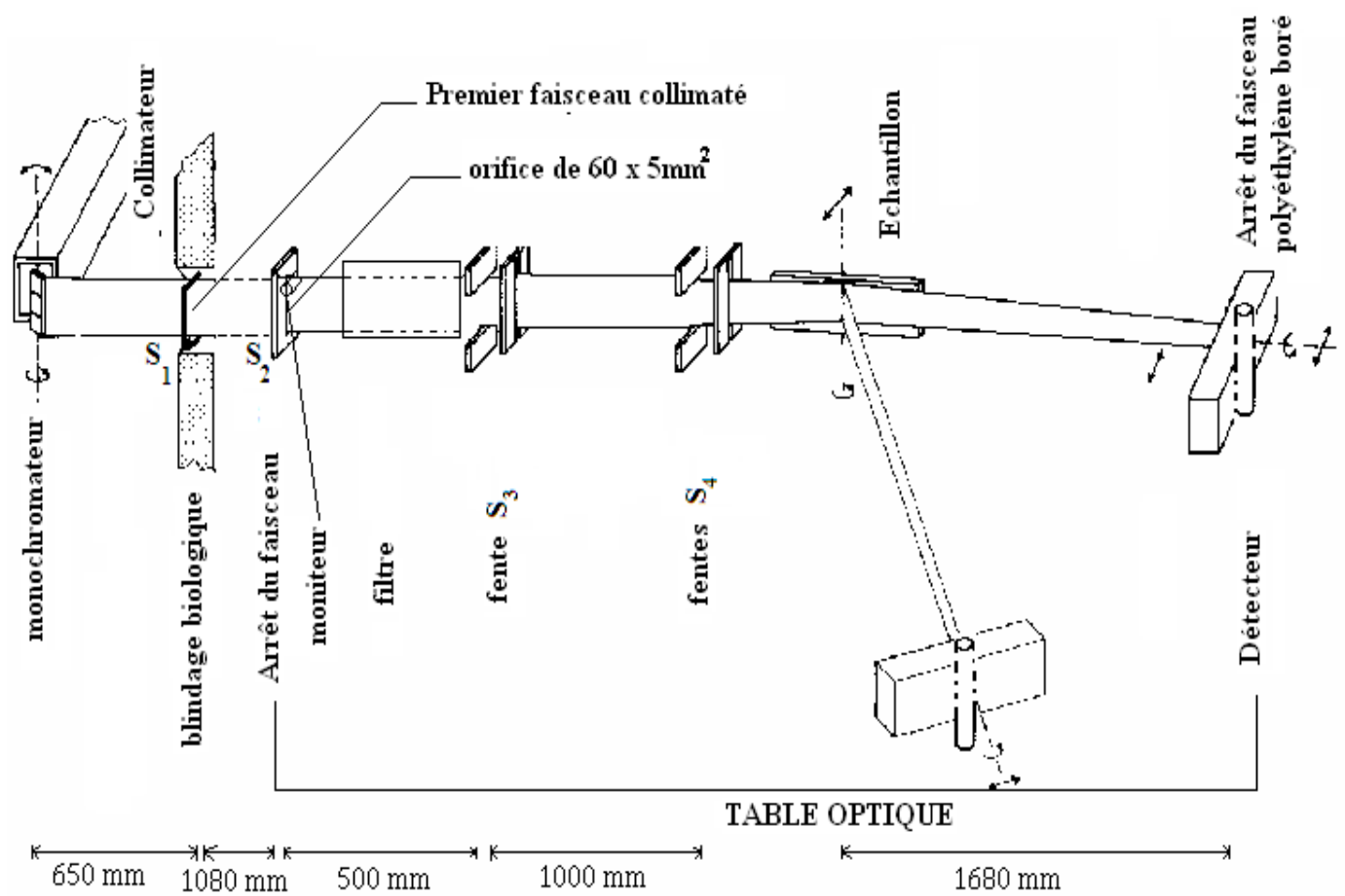


Fig.III.7 : Schéma de réflectomètre du neutron installé au réacteur de la recherche NUR.

Application du réflectomètre NUR

La principale application du réflectomètre NUR est le contrôle de qualité des monochromateurs et super miroirs [64]. Un exemple d'application est montré dans la figure III.9. Il s'agit de l'analyse d'une multicouche 10 bicouche *Ni-Ti* d'épaisseur nominal de 15nm Ti et 15nm Ni . Nous pouvons constater l'apparition de deux pics de Bragg situé respectivement aux environs de 0.021 \AA^{-1} et 0.041 \AA^{-1} . A partir de leurs positions spectrales, nous pouvons déduire la période du monochromateur. Elle est de 30 nm .

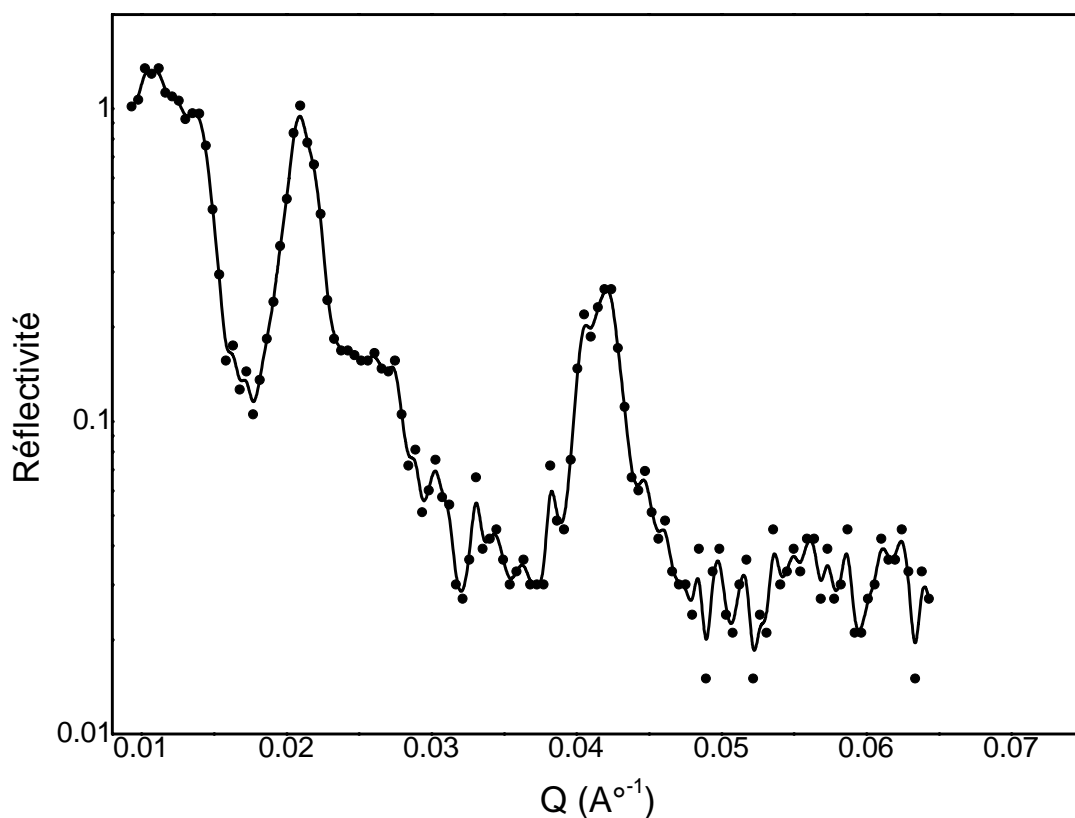


Figure .III.9 : Profil de réflectivité de 10 bicouches ($15\text{nm Ni}/15\text{nm Ti}$) sur de verre mesuré par NUR réflectomètre. Le temps de mesure est de 10 h .

III.3.2. Le réflectomètre V14

Le réflectomètre V14 est le deuxième réflectomètre installé auprès du réacteur de l'Institut Hahn-Meitner (HMI) de Berlin. Il est destiné spécialement pour le contrôle de qualité des polariseurs de neutrons et des multicouches magnétiques. Pour cela, le réflectomètre V14 est muni d'un système adéquat tel que le polariseur et le flipper. Les différentes caractéristiques du réflectomètre V14 sont reportées dans le tableau (III.1) et présenté sur la figure (III.10).

Monochromateur	Pyrolytique graphite (002)
Longueur d'onde	0.47 nm
Plan de diffusion	Horizontale
Polarisation du faisceau de neutrons	98 %
Champ du guide	Verticale
Détecteur	³ He-detector, efficacité 95 % à 0.47 nm
variation angulaire du détecteur	6°
Résolution angulaire	0.02°
flux sur échantillon	700 n/cm ² s (polarisé 98 %)
Réfectivité typique accessible	1.10 ⁻³
Dimension Maximale de l'échantillon	270 x 500 mm ²

Tableau III.1 : Les caractéristiques du réflectomètre V14.

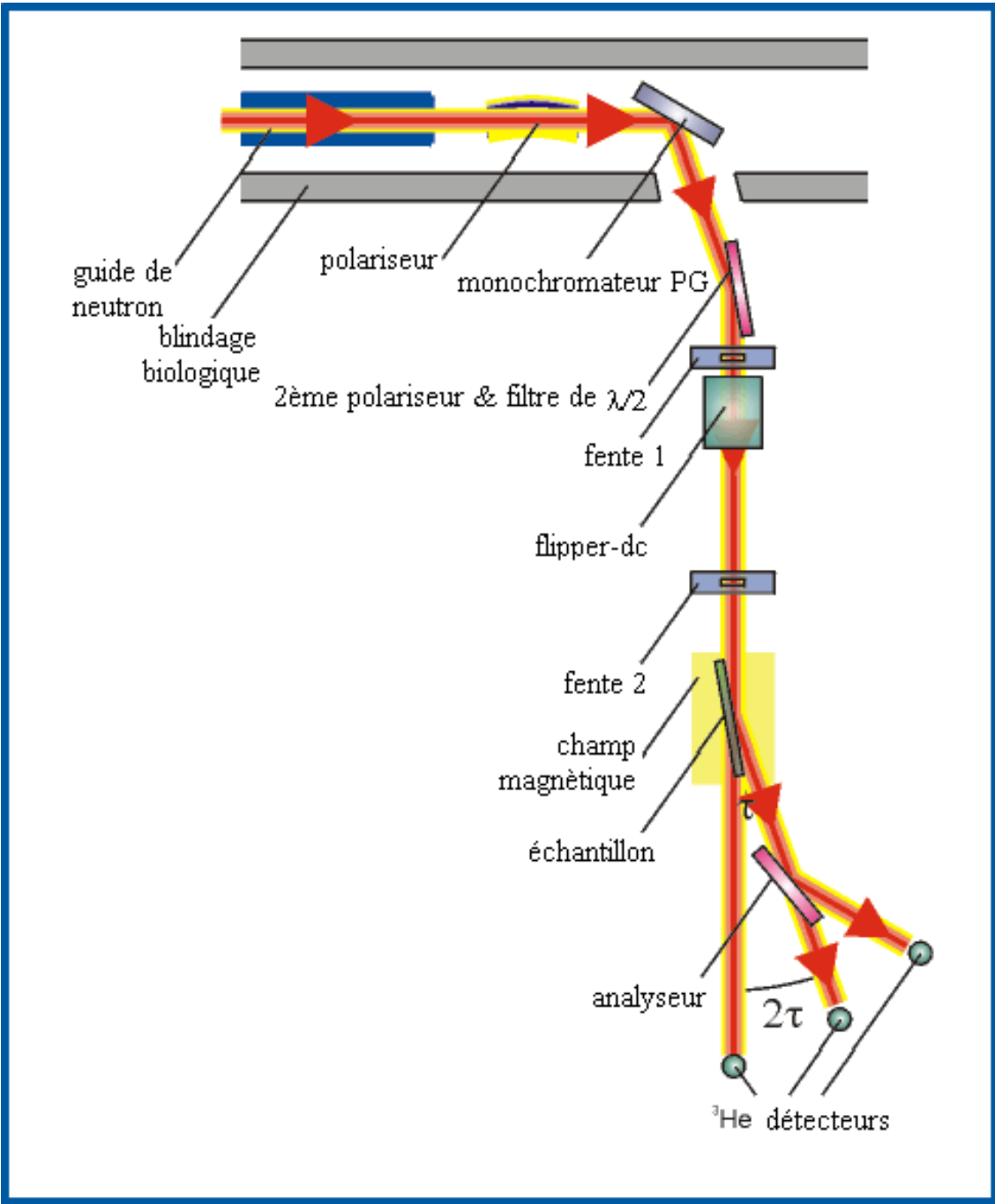


Figure III.10 : Schéma du réflectomètre V14.

Chapitre IV

Caractérisation des couches minces de SnO₂

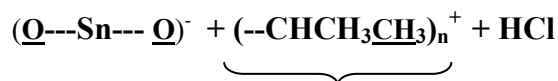
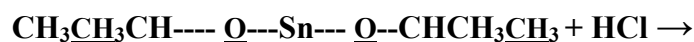
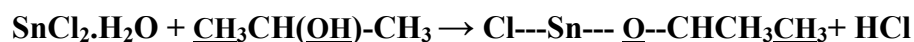
IV.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les principaux résultats de caractérisations effectuées et leur discussion. Nous commençons par les procédures d'élaboration des couches minces de SnO₂ par la voie Sol-gel.

IV.2 Élaboration de couches minces de SnO₂

Parmi les techniques existant d'élaboration des couches minces, nous avons choisi la méthode sol-gel. Cette technique offre la possibilité d'élaborer des couches minces larges nécessaire pour l'analyse par réflectométrie des neutrons.

Un mélange de Chlorure d'étain hydraté SnCl₂.H₂O avec de l'alcool isopropylique, est versé dans un bêcher fermé et chauffé à 80 °C pour une durée de 2 heures. Une fois cette étape terminée, on rajoute un autre volume d'alcool sous chauffage et agitation pour une durée d'une heure ou plus jusqu'à l'obtention d'une solution jaunâtre. Les différentes réactions chimiques produites (polymérisation) pour l'obtention de l'oxyde d'étain (SnO₂) sont les suivants :



Radical cationique

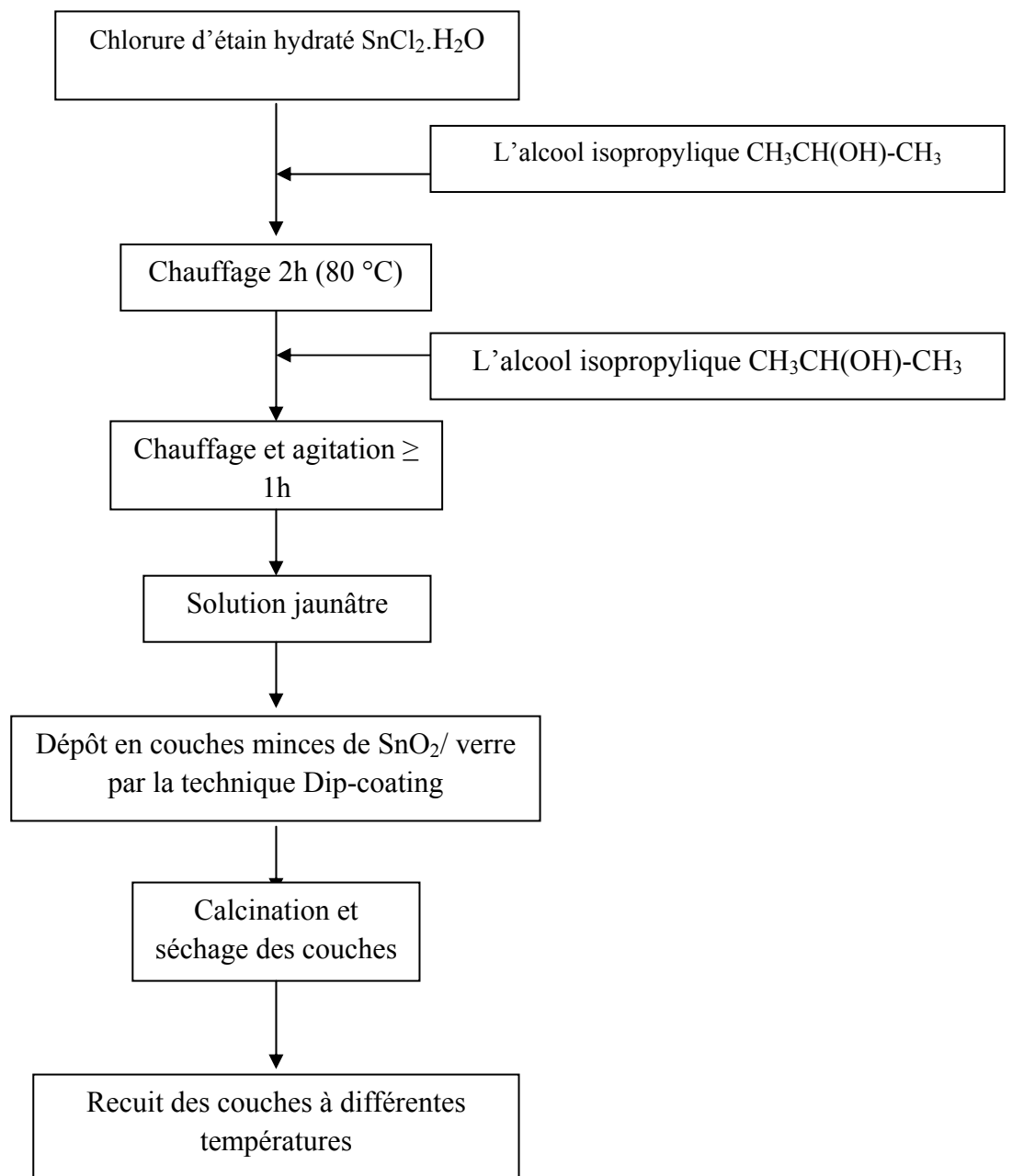


Figure IV.1 : Élaboration de la couche mince de SnO₂ par voie sol – gel.

Après la synthèse de l'oxyde d'étain, des dépôts de couches minces sur des substrats en verre et en silicium ont été réalisés utilisant la technique dip-coating dans une atmosphère humide bien contrôlée. Cette technique consiste à tremper un substrat dans la solution et le retirer dans des conditions fixées préalablement. La vitesse de trempage/retrait du substrat est le paramètre variable qui permet d'ajuster l'épaisseur des couches minces. Cinq dépôts ont été réalisés. Un dépôt sur un substrat de silicium et quatre autres sur un substrat de verre ordinaire de dimension 5 cm x 10 cm. Deux types de trempage/retrait ont été réalisés :

Deux échantillons avec un seul trempage/retrait, un sur un substrat de verre et l'autre sur du silicium.

Trois échantillons avec trois trempage/retrait. Après chaque trempage/retrait, l'échantillon est séché dans une étuve à faible température.

Les références des échantillons élaborés sont reportées dans le tableau IV.1.

Echantillons	Température de recuit (° C)	Référence
SnO ₂ /silicium	400	SnO ₂ /Si
SnO ₂ /verre	300	SnO ₂ /V1
SnO ₂ /verre	300	SnO ₂ /V2
SnO ₂ /verre	400	SnO ₂ /V3
SnO ₂ /verre	500	SnO ₂ /V4

Tableau IV.1 : Les références des échantillons de SnO₂ élaborés.

Les échantillons obtenus ont été caractérisés par la diffraction des rayons-X rasante «DRX» et la microscopie électronique à balayage «MEB».

IV.2.1 Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X apporte des informations sur la structure interne du solide. Cette technique a été utilisée dans notre travail comme technique d'identification de phase de nos échantillons. Le diffractomètre utilisé est de type X'PERT PROMPD Philips équipé d'un goniomètre vertical de rayon 240 mm. Ce diffractomètre est muni d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre et d'un détecteur interfacé rempli de gaz xénon. La longueur d'onde λ est de 1.5406 Å.

La figure (IV.2) montre les spectres de diffraction des rayons X des couches de SnO₂. Dans ces spectres nous constatons que les couches de SnO₂ recuites à 300°C ne présentent aucun pic, ceci explique la nature amorphe de ces couches. Par contre, pour les couches de SnO₂ recuites à 400°C et à 500°C, les différents pics caractéristiques de la structure cristalline sont observés. La comparaison avec la fiche ASTM [65] montre que la structure cristalline correspondante à nos échantillons est de la forme tétragonale. Les pics situés aux angles 2θ de 26.48°, 33.74° et 51.56° correspondent aux plans (hkl) de (110), (101) et (211) respectivement. La taille moyenne des grains L est déterminée en utilisant la relation de Debye-Scherrer [66]:

$$L = \frac{0.94\lambda}{B(2\theta)\cos\theta} \quad (\text{IV.1})$$

Avec

$B(2\theta)$ est la largeur à mi hauteur des pics (FWHM en radian).

Après calcul, on trouve que la taille moyenne des grains est de 29.4 nm à 400 °C et 29.8 nm à 500 °C.

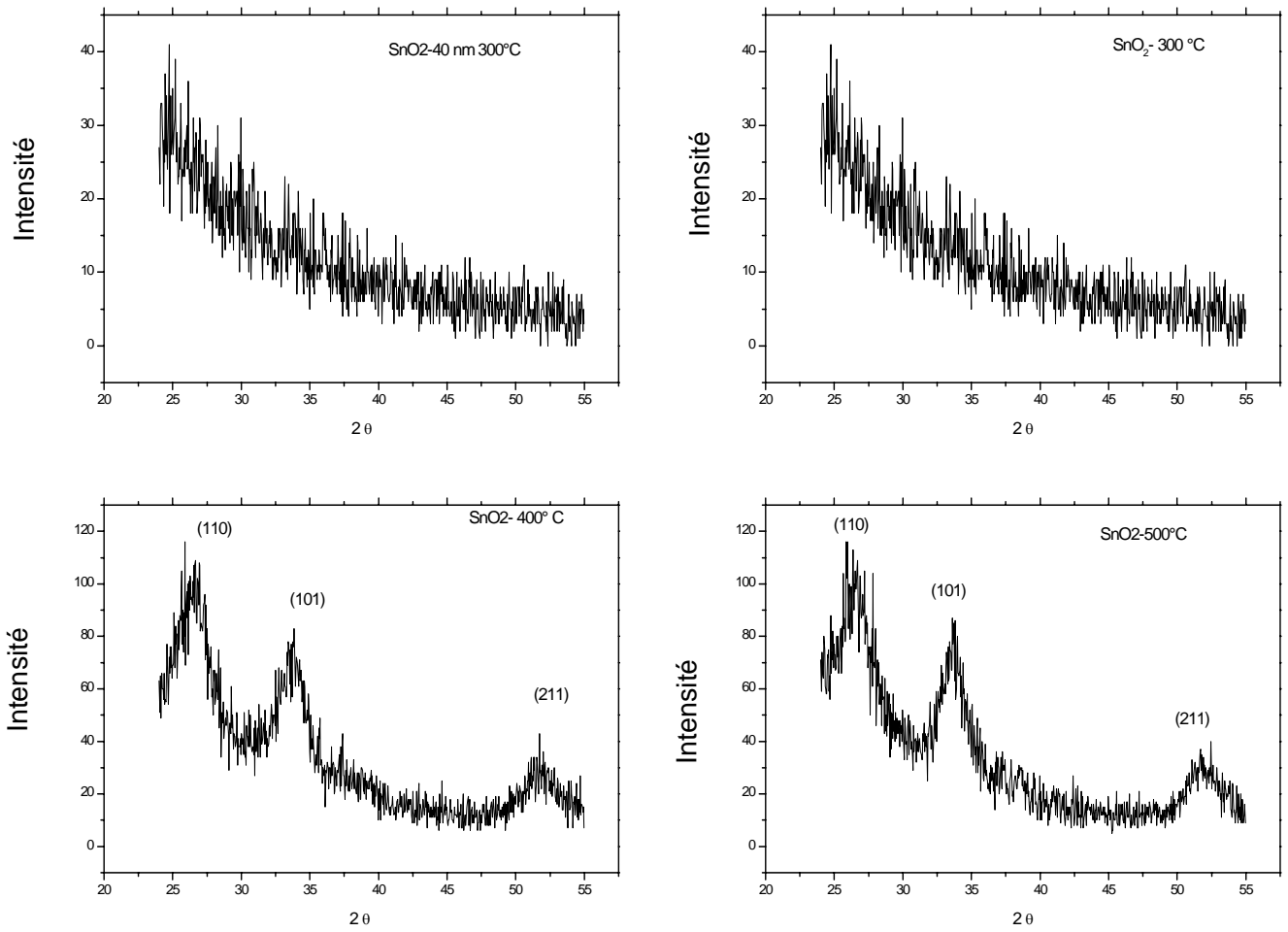


Figure .IV.2 : Les spectres de diffraction des rayons X des couches de SnO₂ après recuits à : 300 °C, 400 °C et 500 °C.

IV.2.2 Analyse par la microscopie électronique à balayage

L'examen microscopique est fréquemment utilisé comme méthode d'analyse granulométrique. En effet, il permet de relever les détails sur la morphologie d'un milieu poreux. Les résultats d'analyse obtenus pour l'échantillon déposé sur un substrat de silicium sont représentés dans les figure (IV.3) et (IV.4). L'analyse est effectuée avec un microscope à balayage ESEM, XR 30. La figure (IV.3) montre la formation des grains de SnO₂ de différentes dimensions. Ceci explique la cristallisation de SnO₂ élaborée. En outre, la figure (IV.4) montre la vue d'une coupe transversale du même échantillon. Cette figure montre bien l'épaisseur de la couche. Elle est de l'ordre de 28 nm. C'est l'épaisseur induite par un seul trempage retrait.

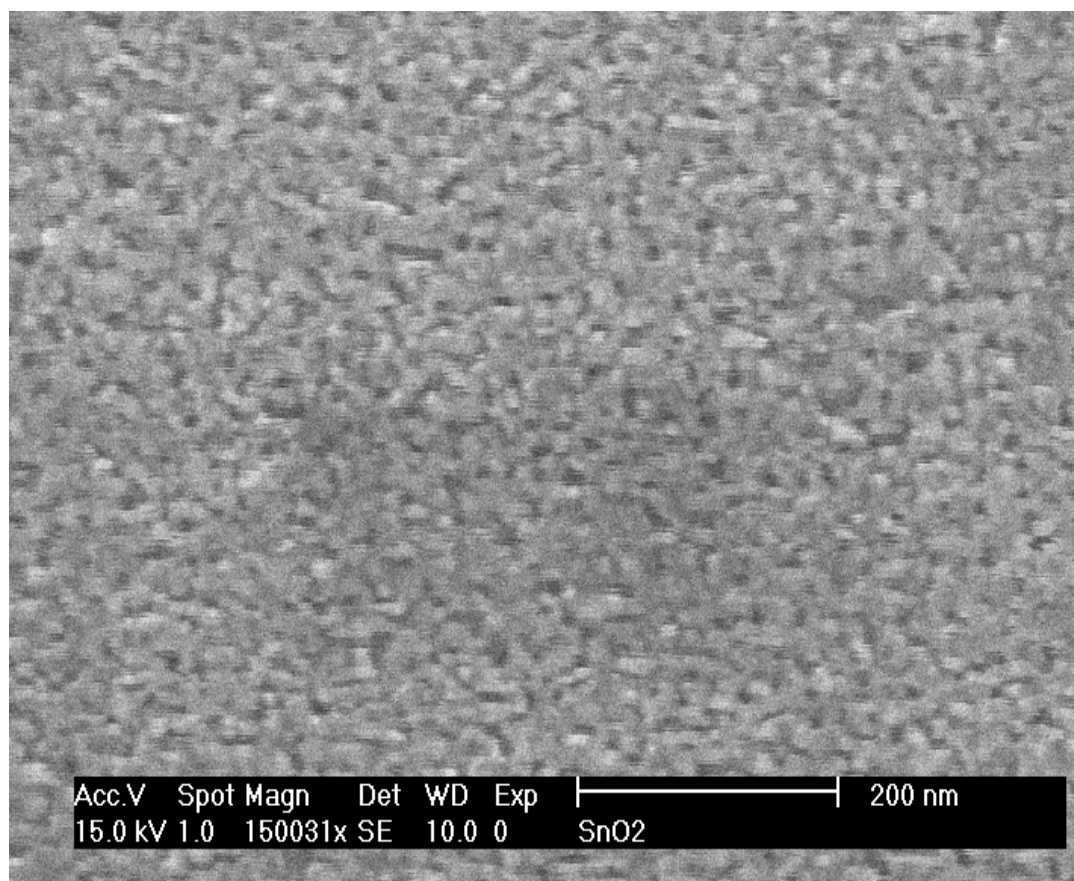


Figure .IV.3 : Observation au MEB d'une couche de SnO₂ déposée sur un substrat de silicium obtenue à 400°C.

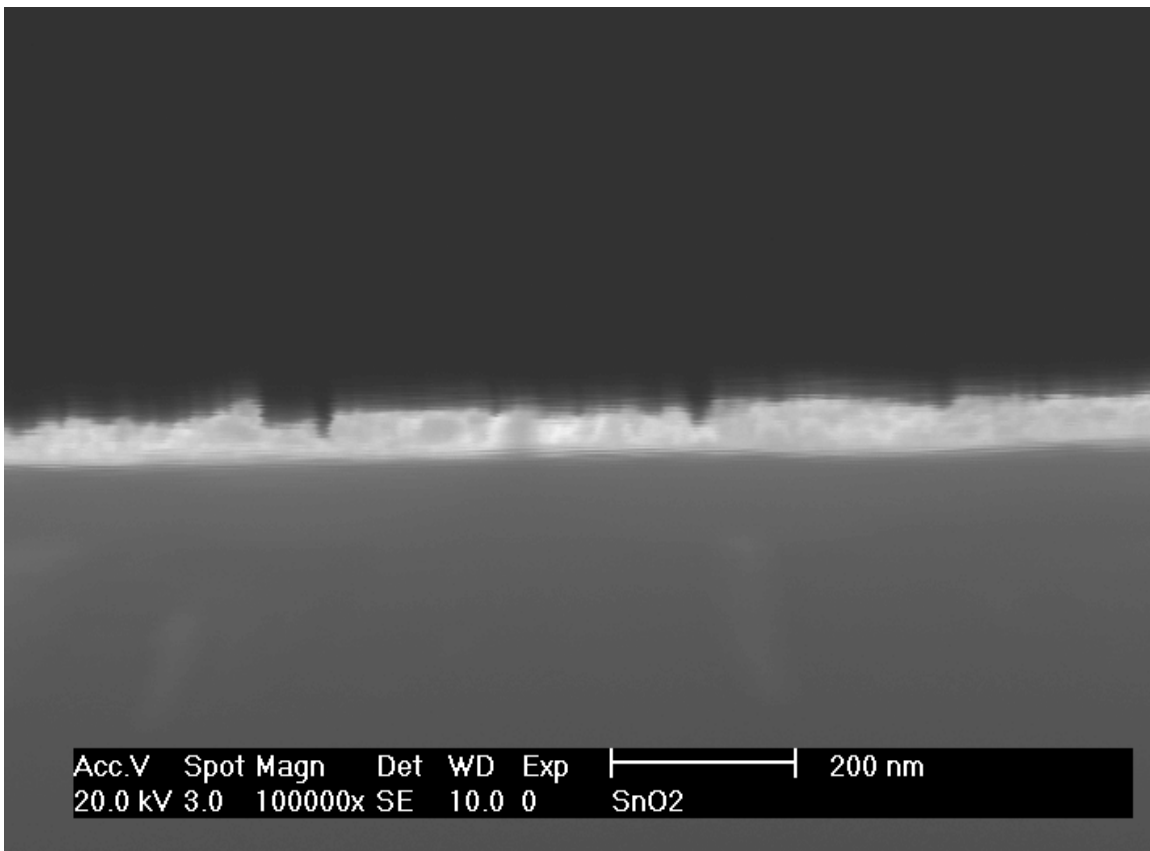


Figure .IV.4 : Vue latérale par le MEB d'une couche de SnO₂ déposée sur un substrat de silicium obtenue à 400°C.

IV.3 Caractérisation par la réflectivité de neutrons

Dans cette partie, nous exposons les différentes étapes expérimentales pour la mesure de la réflectivité.

IV.3.1 Procédure expérimentale de la réflectivité

La caractérisation des échantillons par la technique de réflectométrie exige une précaution spéciale pour l'alignement du système échantillon-détecteur sur lequel sont basées toutes les mesures de la réflectivité. Les réglages des autres parties élémentaires du réflectomètre (monochromateur, filtre) sont fixes et ne doivent être modifiés que dans des conditions exceptionnelles. Les opérations de l'alignement du système échantillon-détecteur sont les suivantes :

IV.3.2 Alignement du faisceau de neutrons

Position zéro détecteur : Cette position est l'angle θ_0 qui correspond au maximum de l'intensité de neutrons incidents (Figure. IV. 5). Pour la déterminer, l'échantillon étant loin du parcours du faisceau de neutrons, nous faisons une rotation du détecteur. La courbe obtenue a une forme d'une gaussienne ou le maximum donne la position zéro du détecteur (voir figure IV.6). La position zéro détecteur est alors fixée à $\theta_0 = 3.76^\circ$.

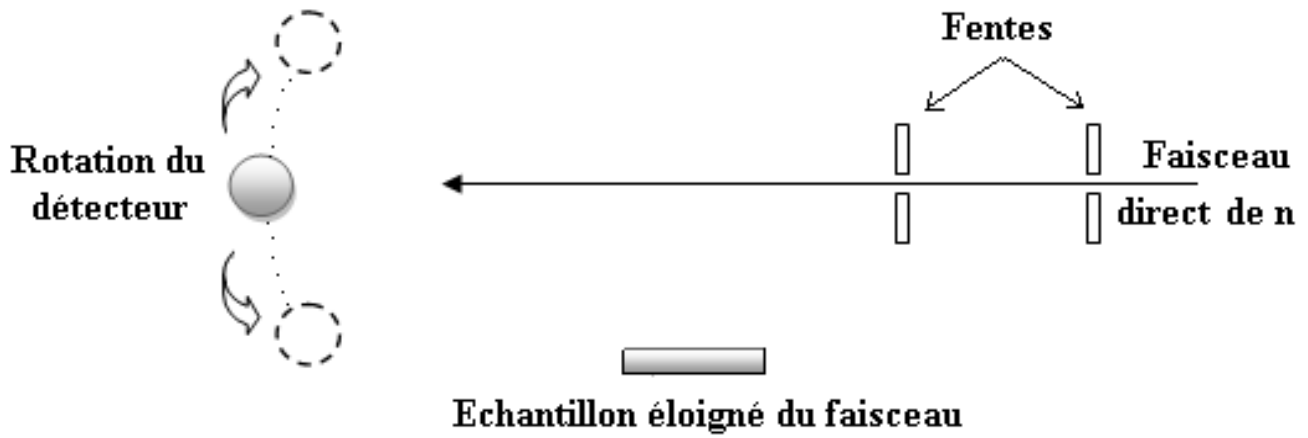


Figure. IV.5 : Rotation du détecteur (l'échantillon loin du parcours du faisceau).

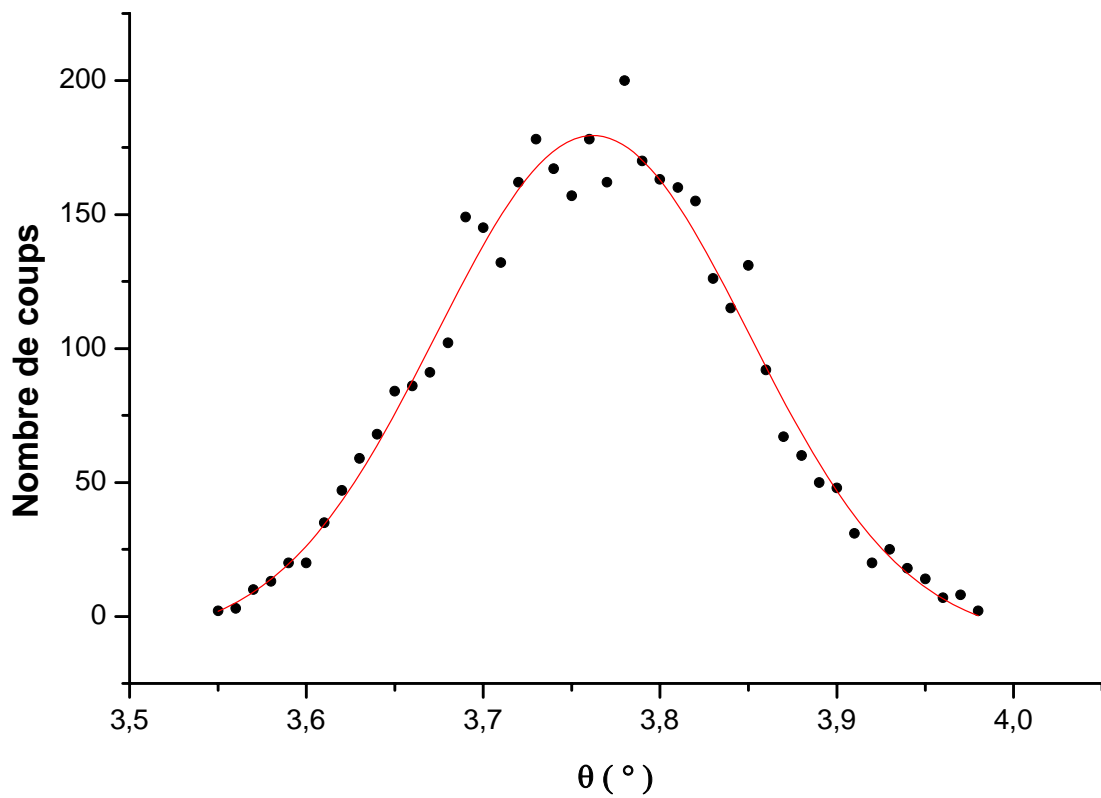


Figure. IV.6 : L'intensité du faisceau direct des neutrons en fonction de l'angle de rotation du détecteur.

Position zéro échantillon :

Translation : Cette étape permet de ramener l'échantillon dans une position de telle sorte qu'il soit rasant par rapport au faisceau (voir figure IV.7). Le détecteur étant fixé sur la position $\theta_0 = 3.76^\circ$, l'échantillon se déplace avec un pas fixe et après chaque déplacement, l'intensité des neutrons est mesurée. La courbe obtenue est représentée dans la figure (IV.8). La position zéro est celle qui correspond à la moitié de l'intensité maximale. Dans le cas de cette expérience il est de $z_0 = 22$ mm. Cette valeur est approximative.

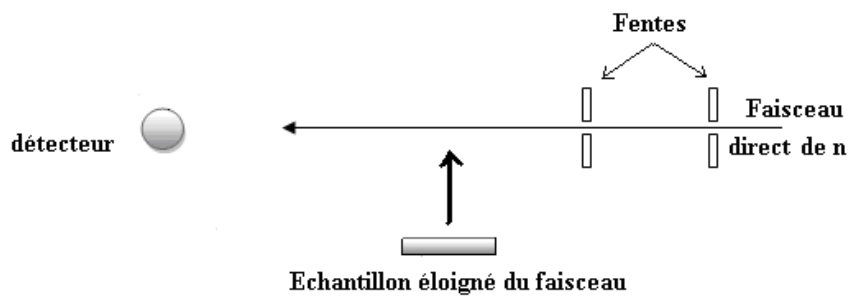


Figure IV.7 : Translation échantillon.

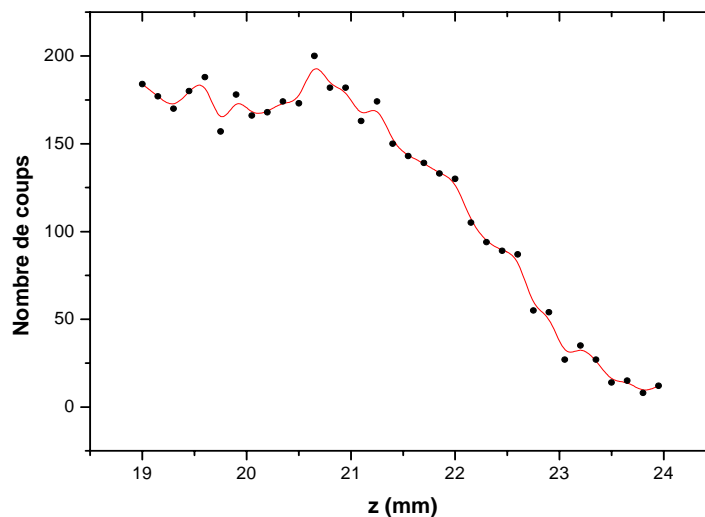


Figure. IV.8 : L'intensité du faisceau de neutrons en fonction de distance de translation.

Rotation : l'échantillon étant fixé à la position $z_0 = 22.1$ mm et le détecteur à la position $\theta_0 = 3.76^\circ$, nous faisons une rotation avec un pas de 0.01° (Figure IV.9). Après chaque rotation, l'intensité des neutrons est mesurée (voir figure IV.10). La courbe obtenue a une forme d'une gaussienne ou l'intensité maximale donne la position zéro échantillon approximative. Dans le cas de cette expérience, il est de $\theta_0 = 0.64^\circ$.

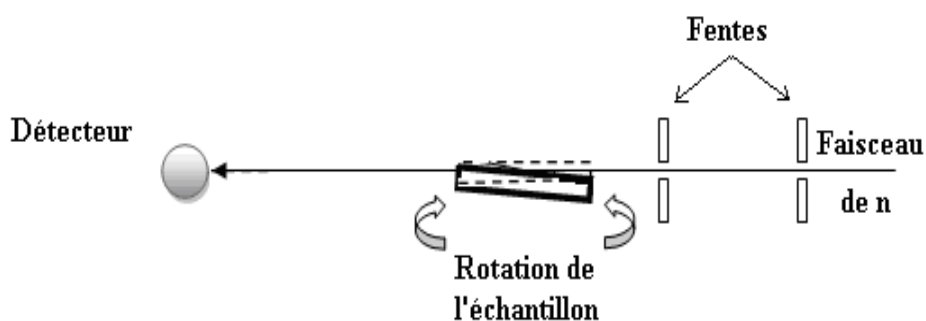


Figure IV.9 : Rotation de l'échantillon.

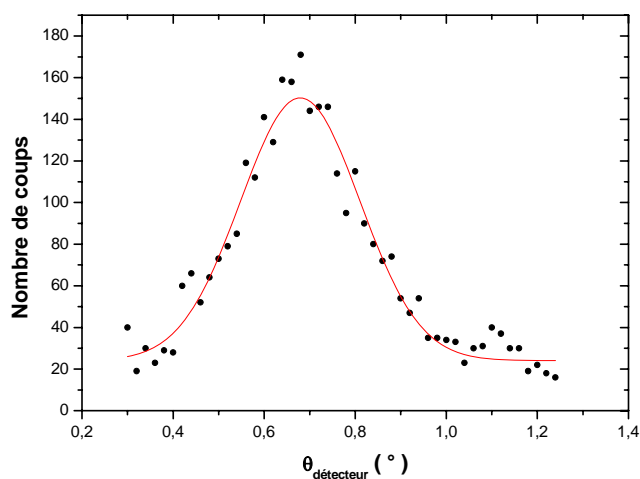


Figure. IV.10 : L'intensité du faisceau des neutrons en fonction de l'angle de rotation de l'échantillon. Détermination grossière de la position zéro échantillon.

Position zéro échantillon avec précision

Après la détermination approximative des positions zéro translation et rotation de l'échantillon, nous allons procéder à la détermination de ces positions avec plus de précision. Pour cela, on suit les étapes suivantes :

1- l'échantillon est fixé à la position $z_0 = 22.1$ cm et $\theta_0 = 0.64^\circ$. Sachant que le substrat est du verre avec un angle critique d'environ $\theta = 0.2^\circ$, alors on fixe le détecteur à la position $2\theta = 0.4^\circ$ (voir figure IV.11) et on fait une rotation échantillon avec un pas de 0.01° . Après chaque rotation, l'intensité des neutrons est mesurée (voir figure IV.12). La courbe obtenue a la forme d'une gaussienne où l'intensité maximale donne la position zéro échantillon. Dans le cas de cette expérience, il est de $\theta_0 = 0.84^\circ$. Cette dernière correspond ainsi à la position 0.2° . Alors la position zéro échantillon est $0.84^\circ - 0.2^\circ = 0.64^\circ$.

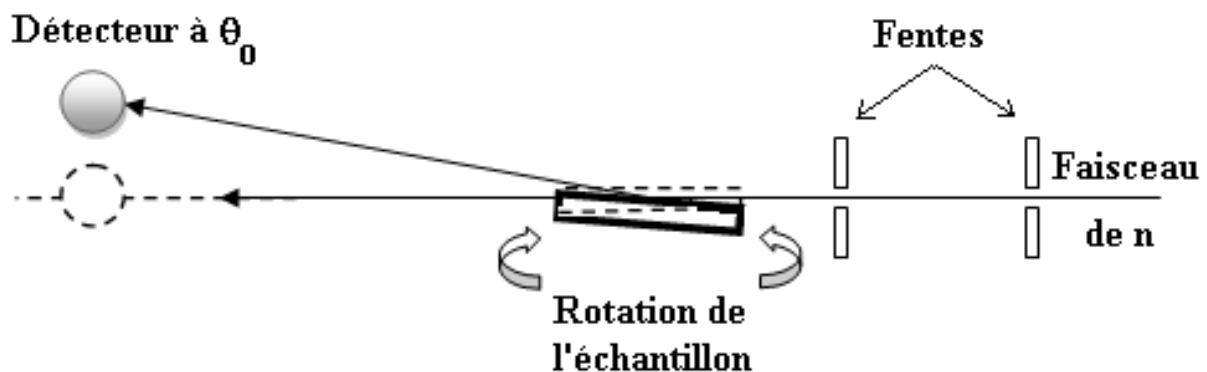


Figure. IV.11 : Rotation de l'échantillon pour déterminer la position zéro rotation avec plus de précision.

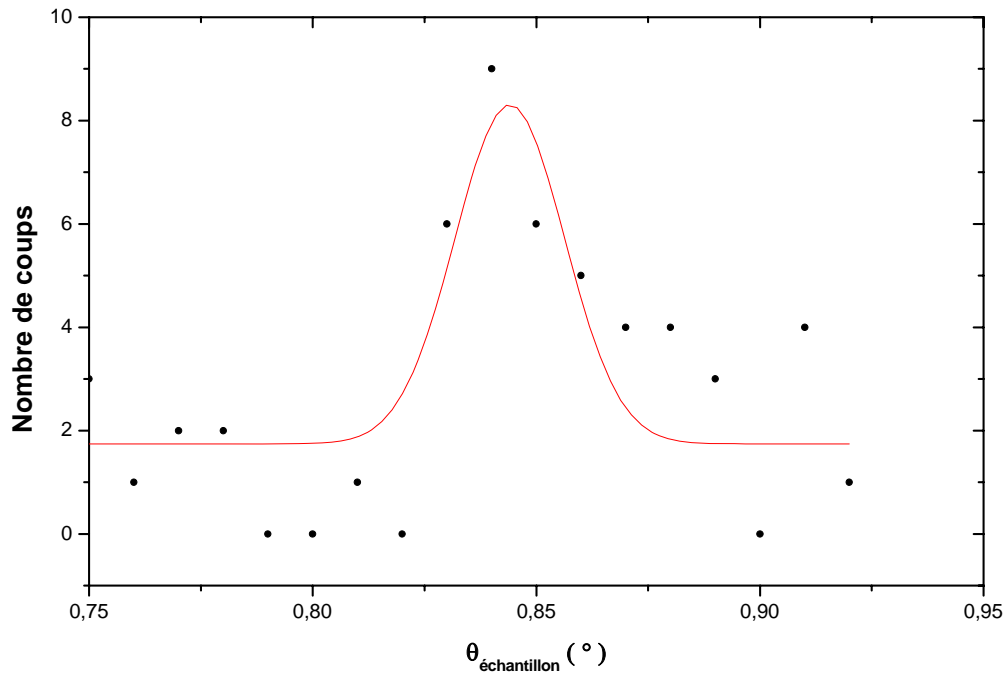


Figure. IV.12 : L'intensité du faisceau des neutrons en fonction de l'angle de rotation de l'échantillon.

2- le détecteur est maintenu à la position 0.4° et l'échantillon à la position 0.84° , nous faisons une translation échantillon avec un pas de 0.15 mm (voir figure IV.13). Après chaque translation, l'intensité des neutrons est mesurée (voir figure IV.14). La courbe obtenue a la forme d'une gaussienne où l'intensité maximale donne la position zéro translation. Dans le cas de cette expérience, il est de $z_0 = 23$ mm. Notons que la statistique est très faible et que nous sommes limités dans le temps car nous ne disposons que de 18 heures d'affilée au maximum pour effectuer toutes les mesures d'un même échantillon en gardant le même alignement.

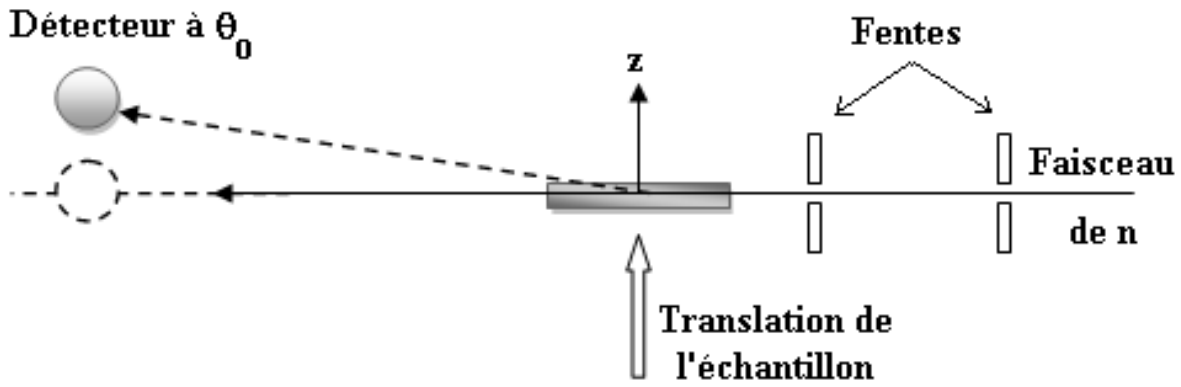


Figure. IV.13 : Translation de l'échantillon pour déterminer la position zéro translation avec plus de précision.

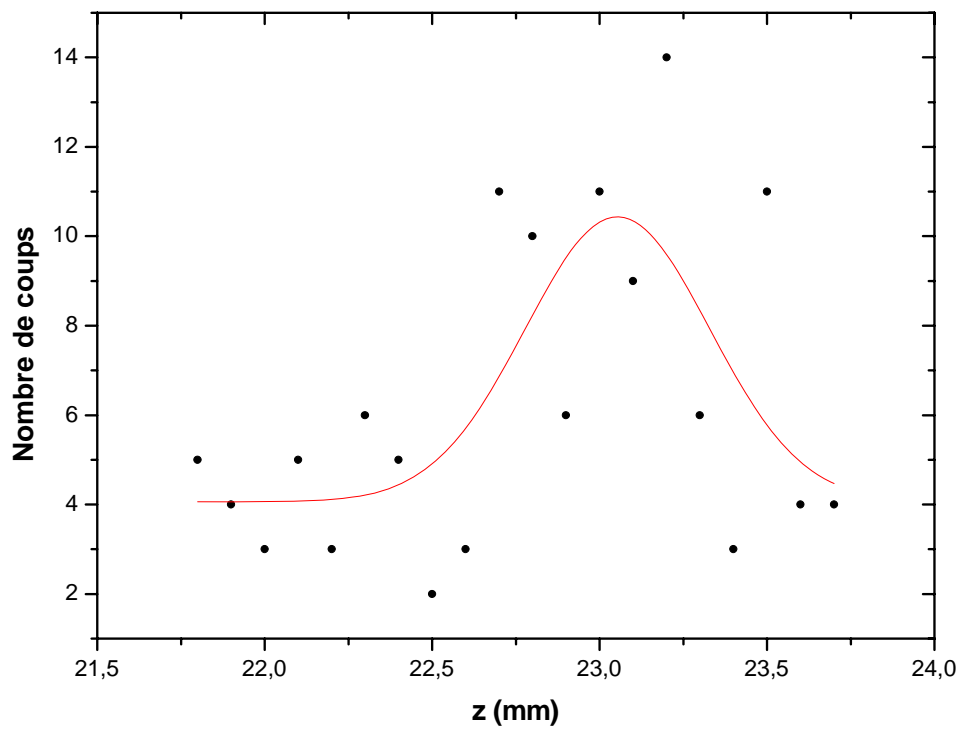


Figure. IV.14 : L'intensité du faisceau de neutrons en fonction de la translation z.

Nous remarquons que cette nouvelle position est différente de la première ou $z_0 = 22$ mm. Ainsi ces deux dernières étapes sont répétées successivement jusqu'à l'obtention des mêmes valeurs de translation et rotation de l'échantillon.

Il faut noter que les étapes d'alignement sont répétées pour chaque analyse et qu'elles peuvent durer plusieurs heures.

IV.3.3 Analyse d'échantillons

IV.3.3.1 Analyse de l'échantillon SnO₂/V1

L'échantillon consiste en une seule couche de SnO₂ déposé par un seul trempage/retrait sur du verre et recuit à 300 °C. L'analyse est effectuée auprès du réflectomètre V14. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.15. Afin de faire un ajustement de données expérimentales, nous avons supposé un modèle de couche simple de SnO₂ avec une densité de longueur de diffusion théorique de $4.95 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ et une épaisseur de 32 nm. Nous avons également attribué au substrat de verre une densité de longueur de diffusion du quartz $3.47 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ et une rugosité de 0.5 nm.

L'ajustement des données expérimentales est ensuite effectué en utilisant le programme Parratt32. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau IV.4.

Température de recuit °C	d (Å)	$\rho \times 10^{-6}$ (Å) ⁻²	σ (Å)
300	280.63	3.798	16.659
Substrat	Infini	3.631	5

Tableau IV.2 : Les paramètres déduits de l'ajustement de données expérimentales pour l'échantillon SnO₂/V1.

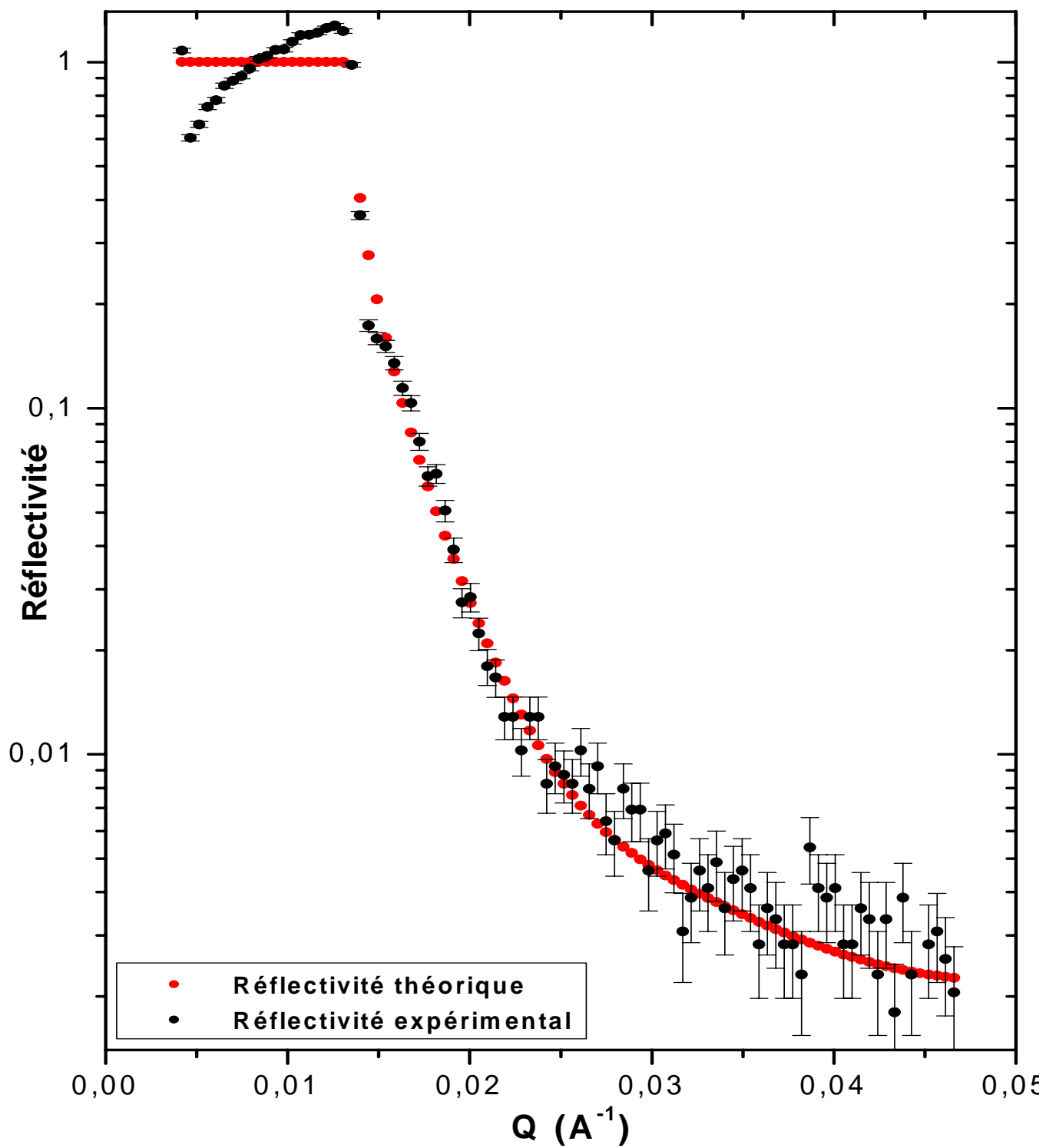


Figure IV.15 : Réflectivité des neutrons en fonction du vecteur de diffusion Q pour l'échantillon de $\text{SnO}_2/\text{V1}$ recuit à 300°C.

Nous constatons que la densité de longueur de diffusion de la couche de SnO₂ est comparable à celle du substrat. Ceci explique pourquoi les franges d'interférences (Franges de Kiessig) n'apparaissent pas sur la courbe de réflectivité. Il est clair aussi d'après la valeur de la densité de longueur de diffusion obtenue que la nature de la couche élaborée est poreuse.

Ces valeurs obtenues concernant les paramètres (densité et rugosité) sont utilisés pour l'ajustement des données expérimentales des échantillons SnO₂/V2, SnO₂/V3 et SnO₂/V4.

IV.3.3.2 Analyse des échantillons SnO₂/V2, SnO₂/V3, SnO₂/V4

Les échantillons consistent en trois couches de SnO₂ déposés par trois étapes successives de trempage/retrait et recuit à différentes températures 300, 400 et 500°C. L'analyse de ces échantillons est effectuée auprès des réflectomètres NUR (voir figures IV.16- IV.18) et V14 (voir figures IV.16'-IV.18') [67].

Les réflectivités mesurées par les deux réflectomètres NUR et V14, montrent approximativement le même plateau de réflexion total. L'angle critique observé est d'environ 0.32°. Les deux réflectomètres montrent ainsi que la densité reste constante dans la gamme de température de recuit étudiée. Elle est de l'ordre de $3.96 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$. Elle est plus faible que la valeur théorique. Cela explique que les couches minces de SnO₂ élaborées sont poreuses.

Pour les angles d'incidence élevée, supérieure à l'angle critique, la réflectivité obtenue par le réflectomètre NUR diminue légèrement et reste constante au-delà de 0.43°. On a donc une très mauvaise sensibilité (0.1), d'où la difficulté d'extraire des informations concernant la variation de l'épaisseur et du profil en fonction de la profondeur utilisant les données du réflectomètre NUR. Dans ces conditions d'opérations du réflectomètre NUR, nous avons un bruit de fond très élevé (de l'ordre de 0.5 coups par seconde c'est-à-dire dix fois plus élevé que celui du réflectomètre V14).

Aussi, pour la suite de notre travail, nous n'avons tenu compte que des données expérimentales obtenues auprès du réflectomètre V14.

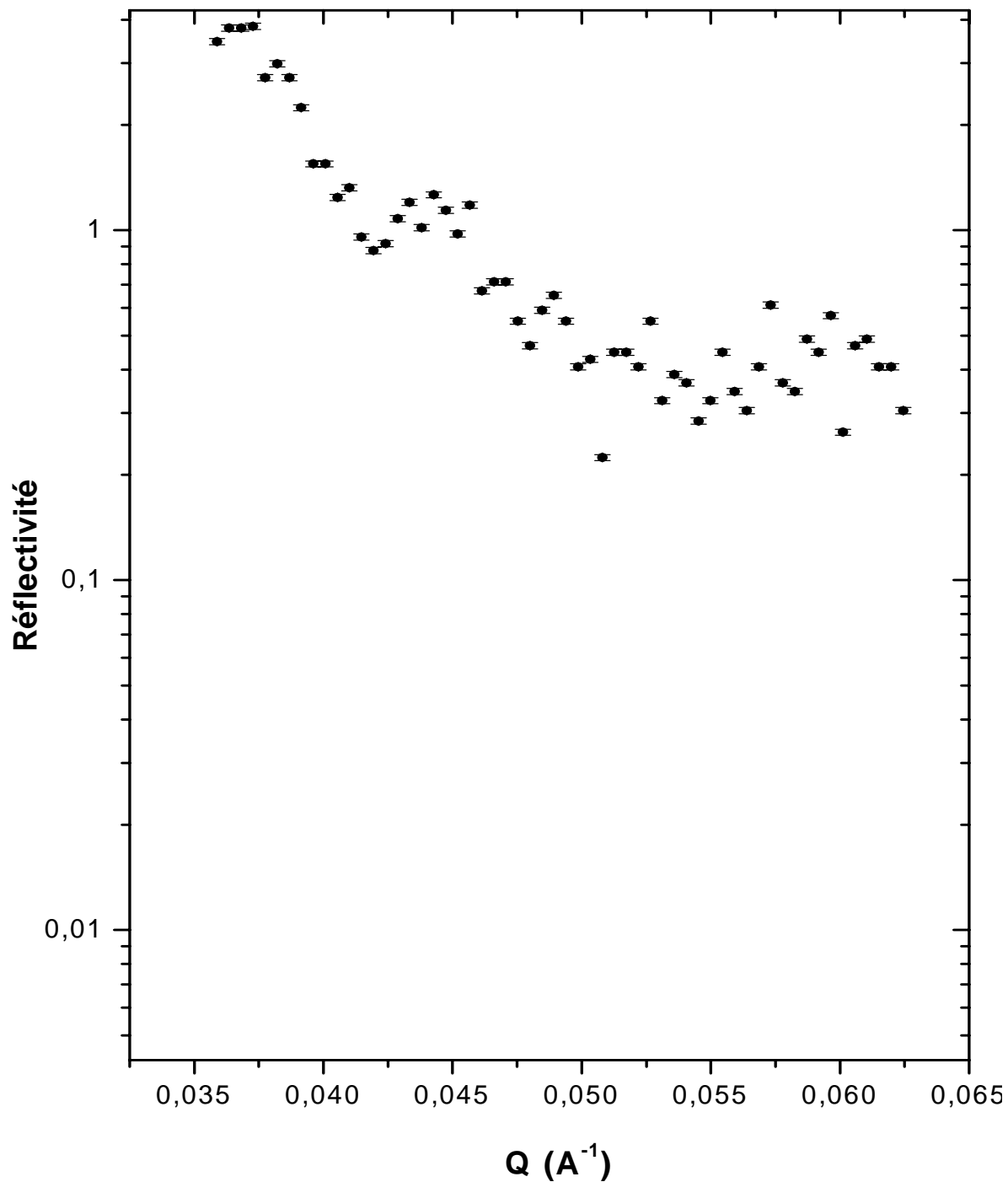


Figure IV.16 : Réflectivité des neutrons en fonction du vecteur de diffusion Q pour l'échantillon de SnO₂/V2 recuit à 300°C mesurée auprès de réflectomètre NUR.

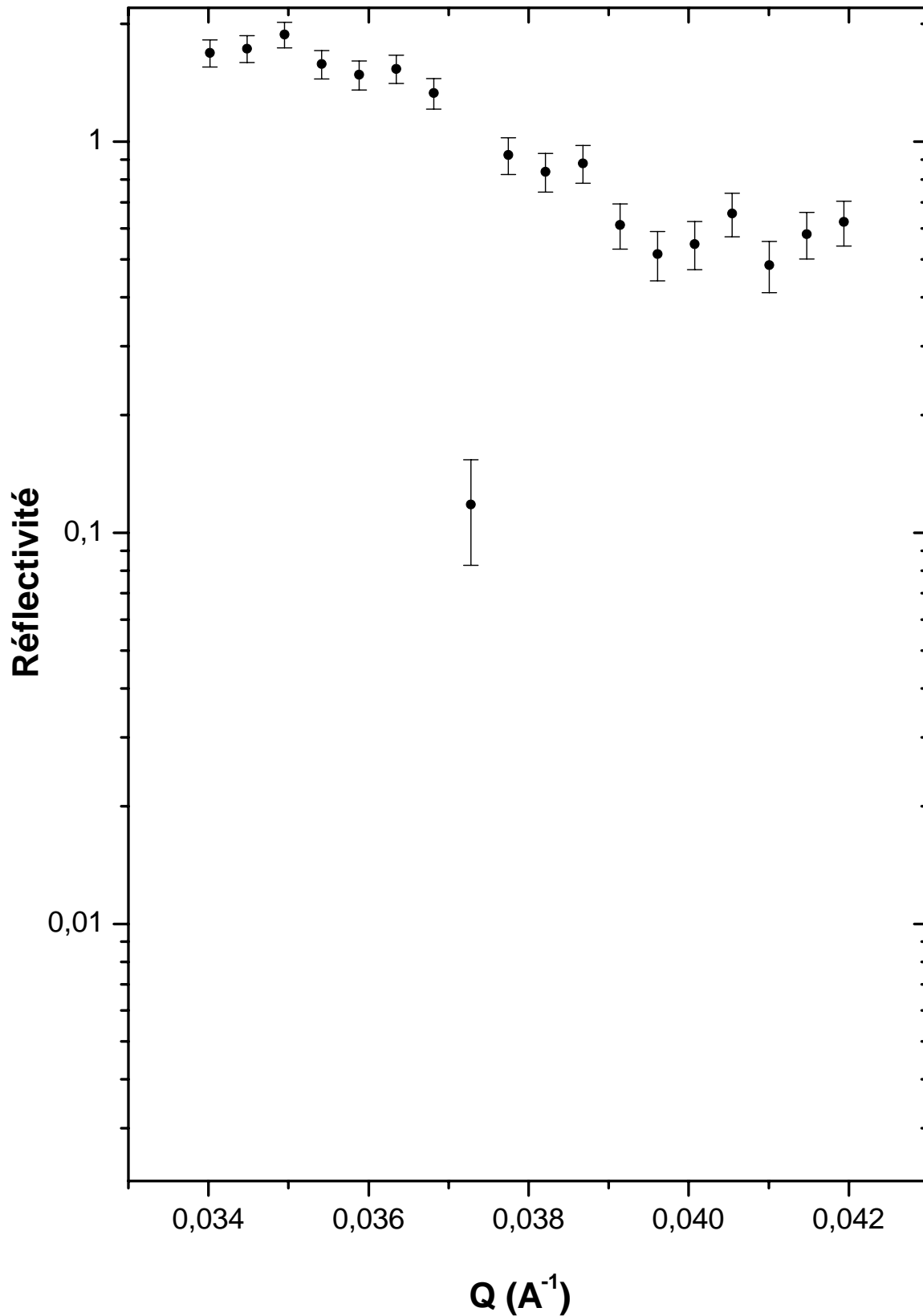


Figure IV.17 : Réflexivité des neutrons en fonction du vecteur de diffusion Q pour l'échantillon de $\text{SnO}_2/\text{V3}$ recuit à 400°C mesurée auprès de réflectomètre NUR.

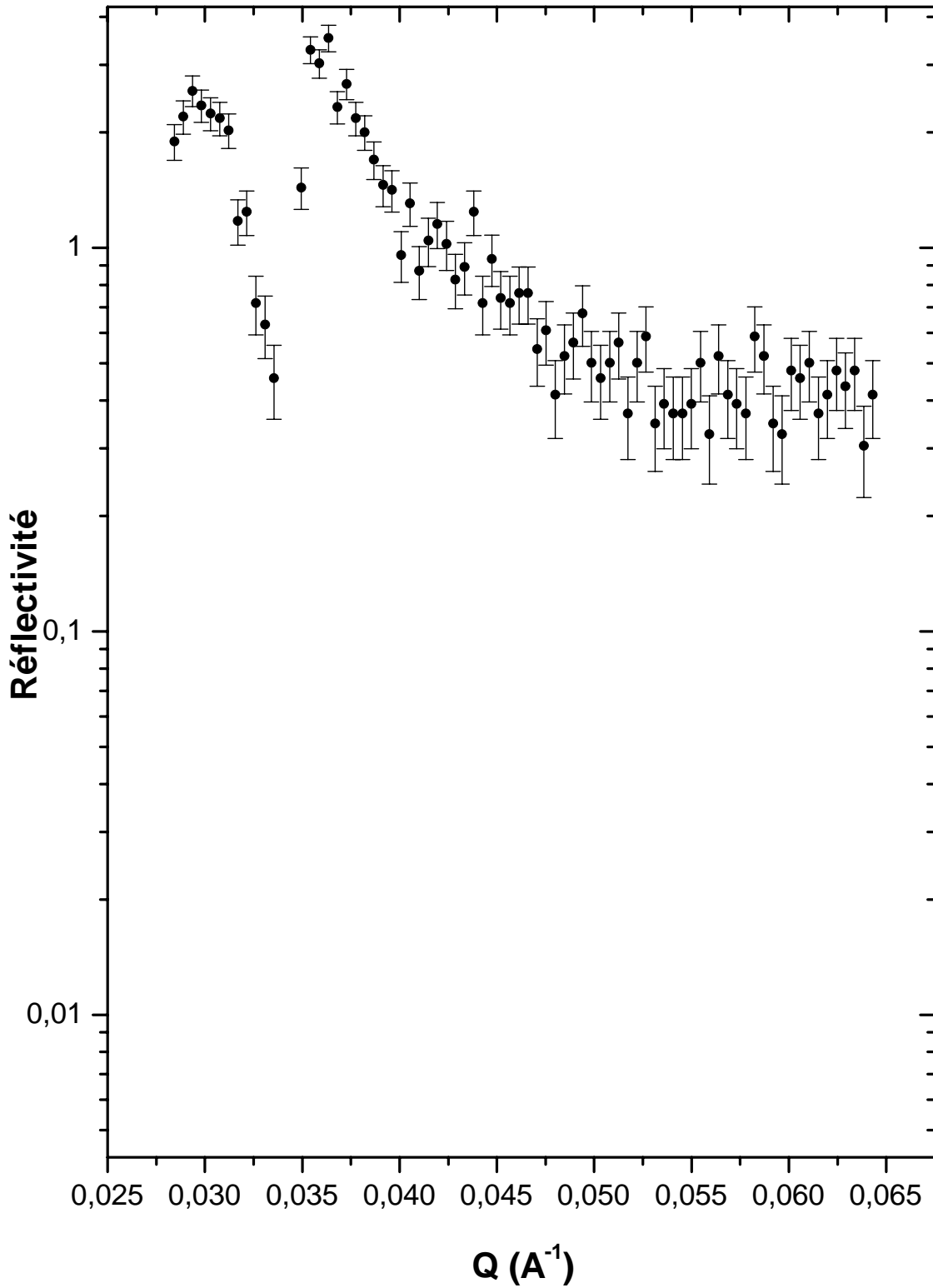


Figure IV.18 : Réflectivité des neutrons en fonction du vecteur de diffusion Q pour l'échantillon de $\text{SnO}_2/\text{V4}$ recuit à 500°C mesurée auprès de réflectomètre NUR.

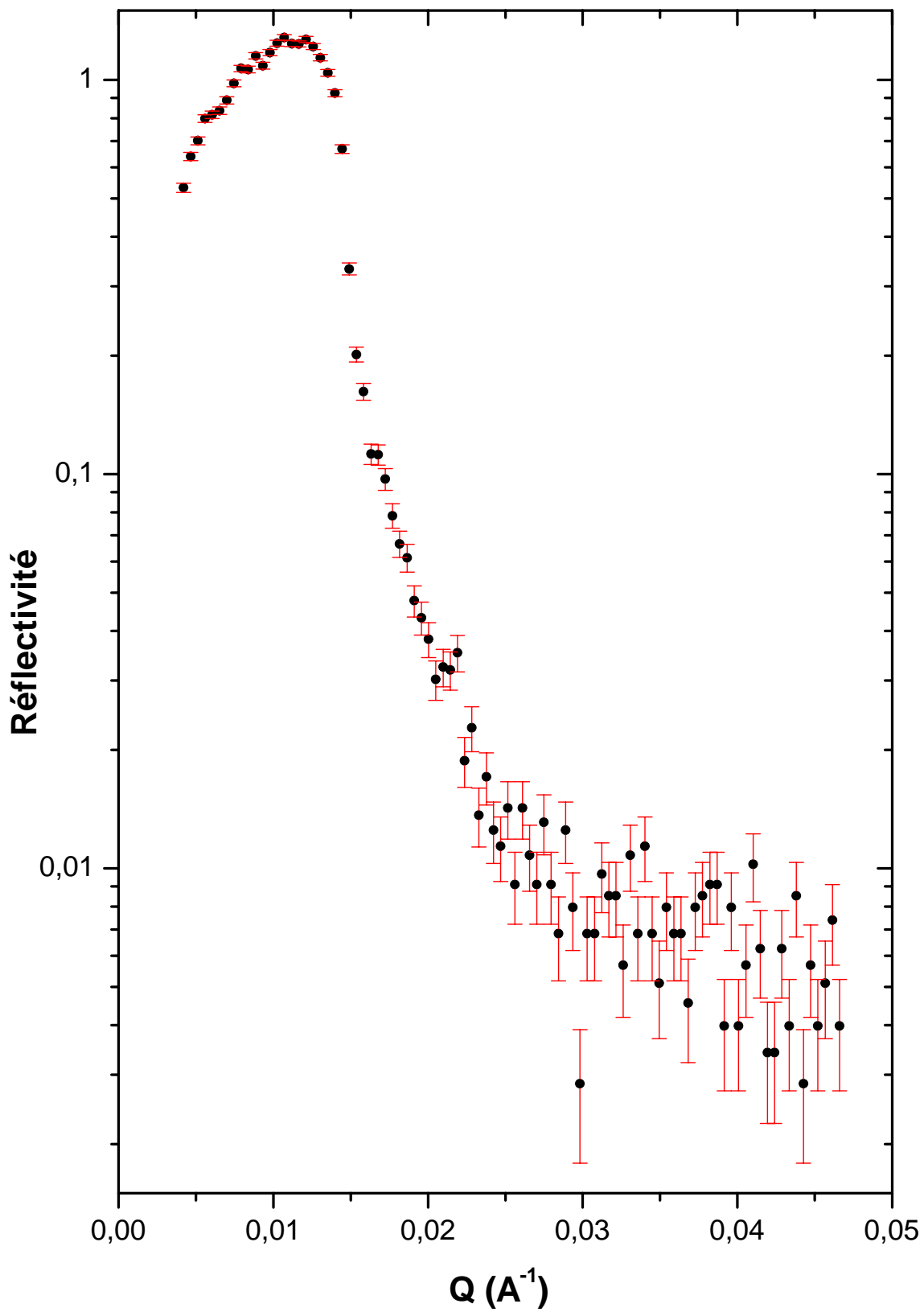


Figure IV.16' : Réflectivité des neutrons en fonction du vecteur de diffusion Q pour l'échantillon de $\text{SnO}_2/\text{V2}$ recuit à 300°C mesurée auprès de réflectomètre V14.

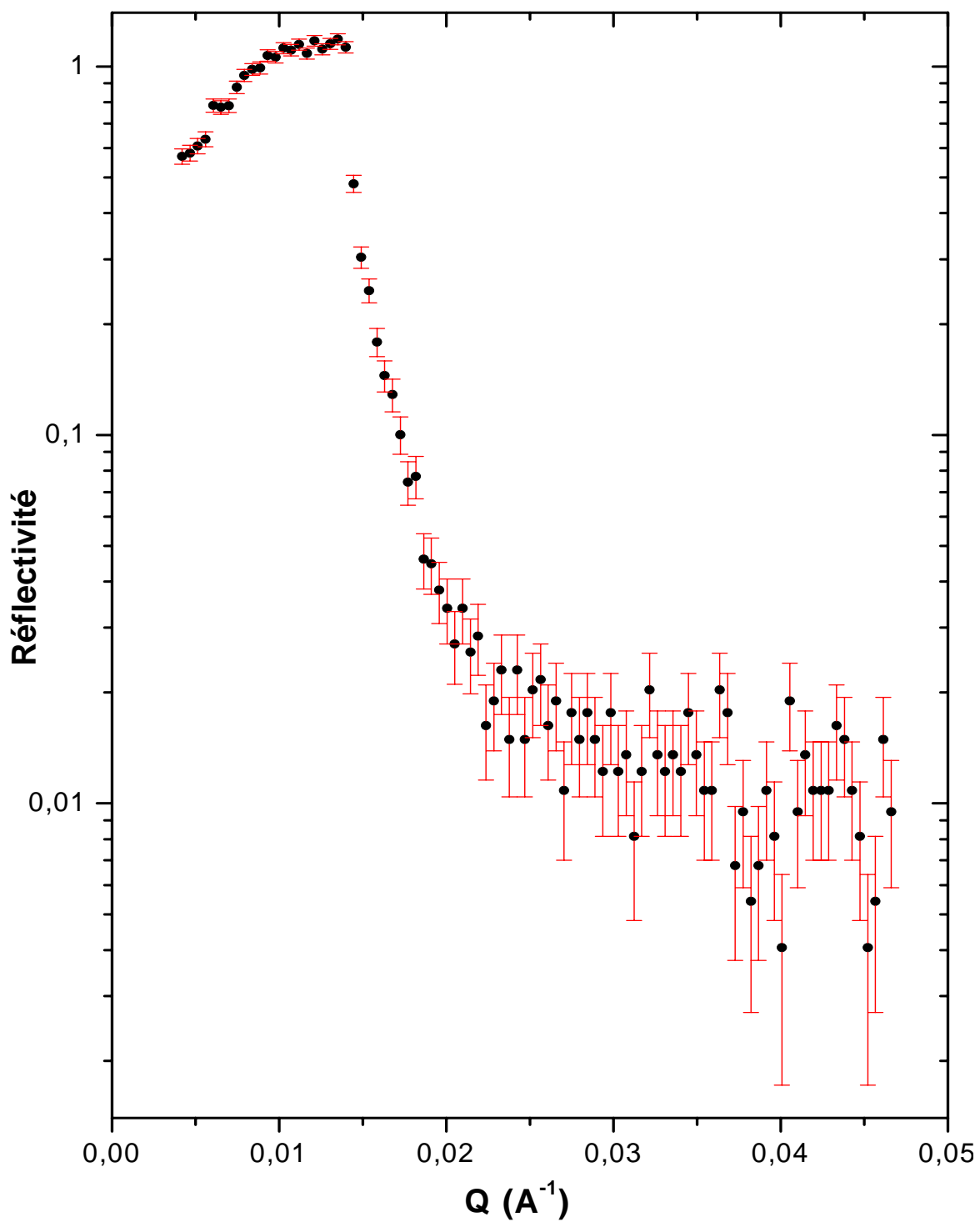


Figure IV.17' : Réflectivité des neutrons en fonction du vecteur de diffusion Q pour l'échantillon de SnO_2/V_3 recuit à 400°C mesurée auprès de réflectomètre V14.

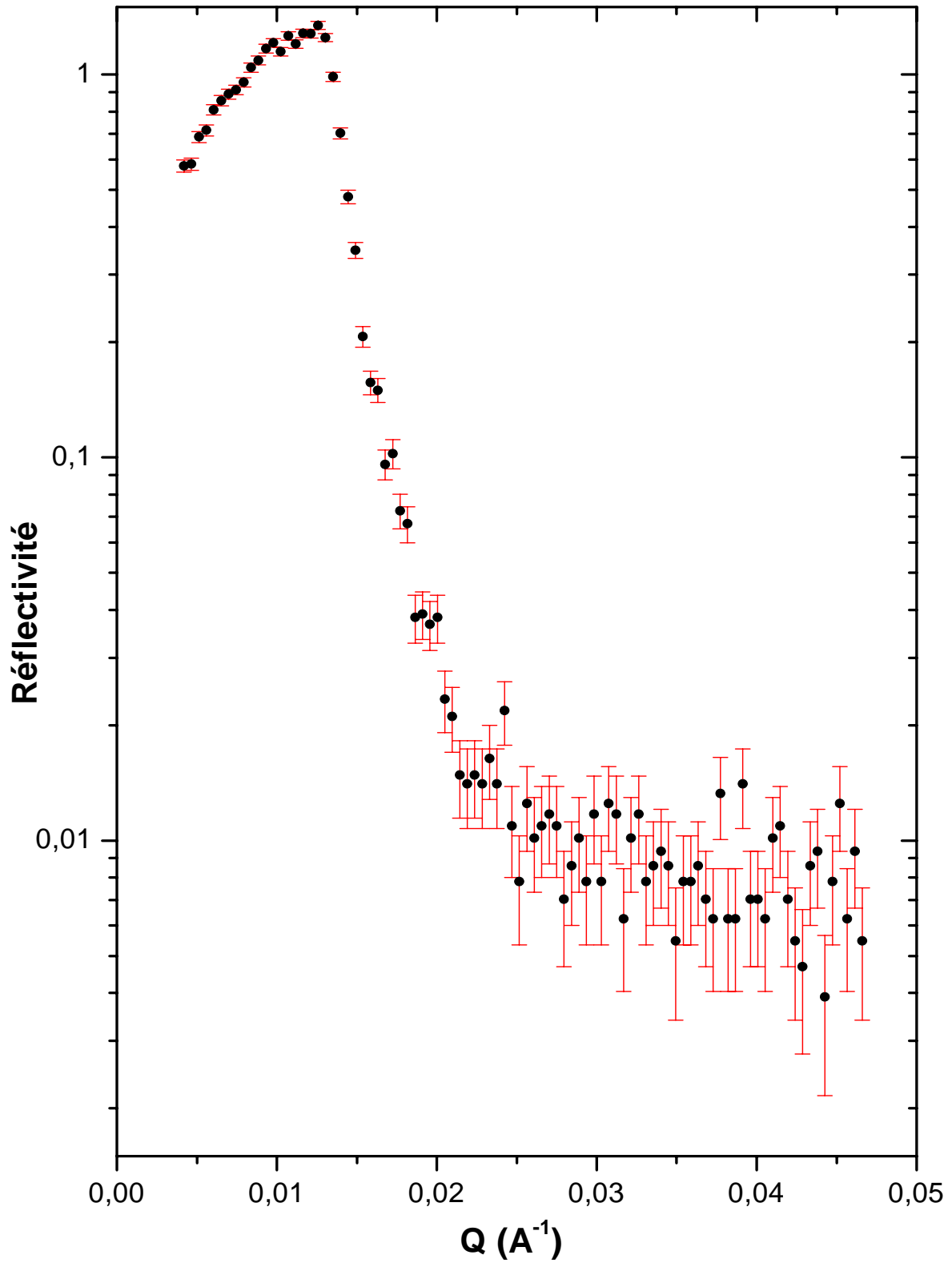


Figure IV.18' : Réflectivité des neutrons en fonction du vecteur de diffusion Q pour l'échantillon de $\text{SnO}_2/\text{V4}$ recuit à 500°C mesurée auprès de réflectomètre V14.

IV.4 Ajustement de données expérimentales

L'ajustement de données expérimentales est basé sur des modèles choisis tenant compte des procédures d'élaboration des échantillons. Ainsi, plusieurs modèles ont été considérés notamment :

- (i) modèle à une seule couche de SnO₂ d'épaisseur 80 nm.
- (ii) un empilement de trois couches de SnO₂ d'épaisseur de 28 nm chacune.
- (iii) un empilement en trois couches de SnO₂ séparées par des couches interfaciales inconnues.
- (iv) une bicouche de SnO₂/couche inconnue avec trois répétitions.

Pour chaque modèle, on fixe les paramètres de chaque couche approximativement. Ensuite grâce au programme Parratt32, on fait un ajustement successif des paramètres les uns après les autres. On arrête l'ajustement lorsque la courbe théorique coïncide avec les données expérimentales. Après ajustement, nous avons opté pour les modèles à une couche et trois couches, car ce sont les modèles qui donnent les meilleurs résultats approchés.

IV.4.1 modèle à une couche

Les résultats obtenus après ajustement sont reportés dans le tableau IV.3.

Échantillons	Température de recuit (°C)	Épaisseur (Å)	$\rho \times 10^{-6}$ (Å) ⁻²	σ (Å)
SnO ₂ /V2	300	1207.03	3.963	29.271
SnO ₂ /V3	400	1351.2	3.947	18.115
SnO ₂ /V4	500	1541.65	3.906	37.578
Substrat	-	Infini	3.631	5

Tableau IV.3 : Les paramètres déduits de l'ajustement de données expérimentales pour les échantillons SnO₂/V2, SnO₂/V3 et SnO₂/V4.

IV.4.2 modèle à trois couches

Les paramètres obtenus après ajustement pour les trois échantillons SnO₂/V2, SnO₂/V3 et SnO₂/V4 sont reportés dans les tableaux IV.4, IV.5 et IV.6 respectivement. Il faut noter que dans l'ajustement les couches sont numérotées à partir de l'air vers le substrat.

Couches	d (Å)	$\rho \times 10^{-6} (\text{Å})^{-2}$	$\sigma (\text{Å})$
Couche 1	362.53	3.47	21.614
Couche 2	492.55	3.935	0
Couche 3	328.55	4.452	0
Substrat	Infini	3.631	5

Tableau IV.4 : Les paramètres déduits de l'ajustement de données expérimentales pour l'échantillon SnO₂/V2.

Couches	d (Å)	$\rho \times 10^{-6} (\text{Å})^{-2}$	$\sigma (\text{Å})$
Couche 1	351.32	3.933	18.268
Couche 2	595.54	3.757	0
Couche 3	396.4	3.976	0
Substrat	Infini	3.631	5

Tableau IV.5 : Les paramètres déduits de l'ajustement de données expérimentales pour l'échantillon SnO₂/V3.

Couches	d (Å)	$\rho \times 10^{-6} (\text{Å})^{-2}$	σ (Å)
Couche 1	457.79	3.309	33.743
Couche 2	544.81	3.825	0
Couche 3	516.64	4.271	0
Substrat	∞	3.631	5

Tableau IV.6 : Les paramètres déduits de l'ajustement de données expérimentales pour l'échantillon SnO₂/V4.

Les deux modèles donnent approximativement les mêmes résultats. L'épaisseur obtenue par le modèle à trois couches est approximativement similaire à celle donnée par le modèle à une couche. Elles sont de 1183.63 Å, 1343.26 Å et 1519.24 Å pour les trois échantillons SnO₂/V2, SnO₂/V3 et SnO₂/V4 respectivement. Nous constatons également la même valeur de rugosité est obtenue par les deux modèles.

IV.5 Effet de la température de recuit sur les différents paramètres

IV.5.1 Influence sur l'épaisseur

La variation de l'épaisseur de SnO₂ en fonction de la température de recuit est présentée dans la figure IV.19. Il est clair que l'épaisseur augmente linéairement lorsque la température de recuit augmente ce qui est en accord avec les résultats obtenus récemment [68]. Ceci explique l'augmentation de la taille des grains. Par conséquent, on confirme les résultats de la DRX.

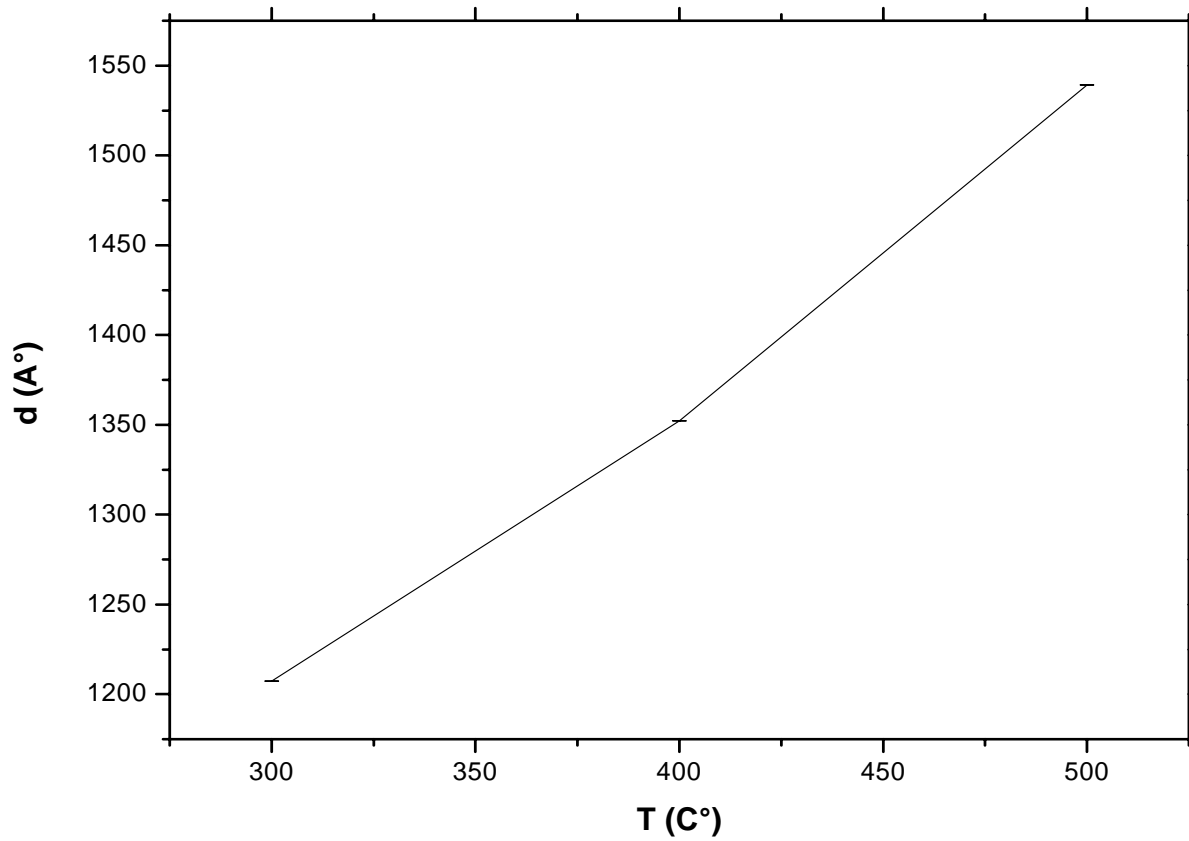


Figure. IV.19 : Variation de l'épaisseur d des couches de SnO_2 en fonction de la température de recuit.

IV.5.2 Influence sur la densité de longueur de diffusion

La densité de longueur de diffusion des couches de SnO_2 reste constante dans la gamme de température entre 300 °C et 500 °C (voir figure IV.20). Le résultat montre que les caractéristiques chimiques des échantillons de SnO_2 ne sont pas influencées par la température de recuit.

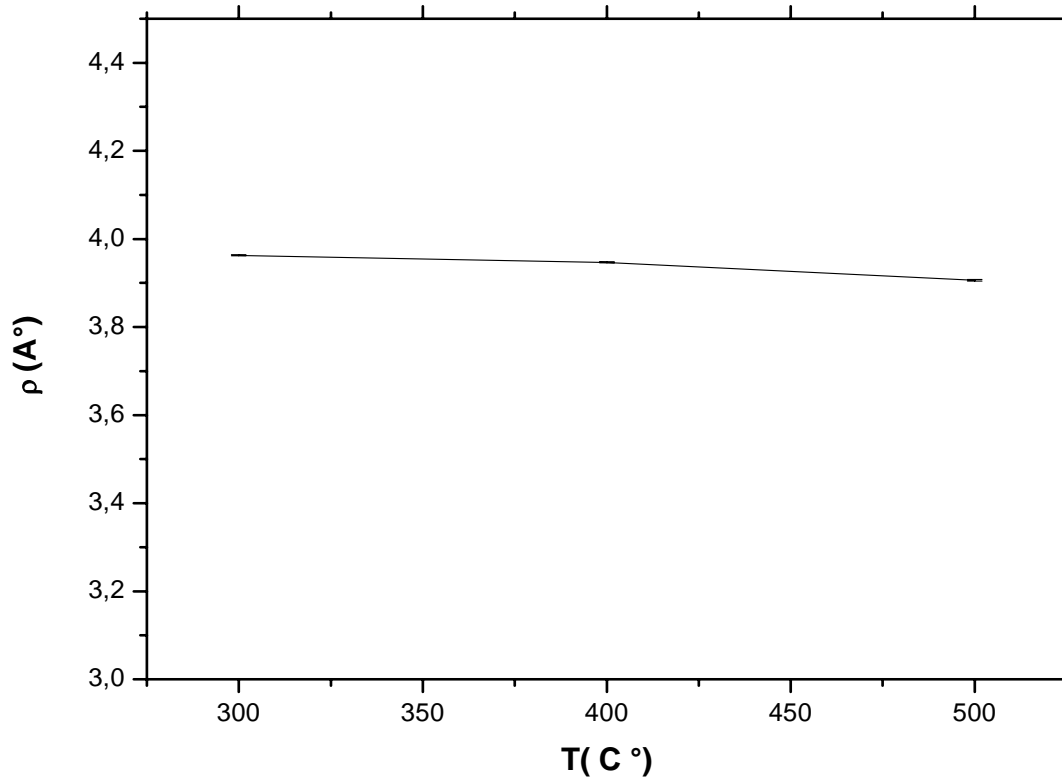


Figure. IV.20 : La densité de longueur de diffusion des couches de SnO₂ en fonction de la température de recuit.

IV.5.3 Influence sur la porosité

Comme nous l'avons signalé plus haut, la densité de longueur de diffusion de SnO₂ mesurée est plus faible que la densité théorique. Ceci indique que les échantillons de SnO₂ élaborées par la méthode sol-gel sont poreux. Ceci peut s'expliquer par le départ des produits organiques après le recuit.

Les valeurs de la porosité obtenue utilisant l'équation (IV.2) à différentes températures de recuits sont reportées dans le tableau (IV.7).

$$P = 1 - \frac{\rho}{\rho_{th}} \quad (IV.2)$$

Avec :

ρ et ρ_{th} sont les densité de longueur de diffusion mesurée et théorique respectivement.

$T (^{\circ}\text{C})$	$\rho \times 10^{-6} (\text{\AA})^{-2}$	$\rho_{th} \times 10^{-6} (\text{\AA})^{-2}$	$P (\%)$
300°C	3.963	4.953	19.98
400°C	3.947	4.953	20.31
500°C	3.906	4.953	21.13

Tableau IV.7 : Les valeurs de porosités P correspondant obtenues à différentes températures de recuits.

IV.5.4 Influence sur la rugosité

Les résultats obtenus montrent une rugosité élevée à la température de recuit de 500 °C contrairement aux résultats obtenu par Daoli Zhang et al. [69]. Ces derniers ont remarqué une diminution de la rugosité pour la température de recuit élevée. Dans notre cas où les couches de SnO₂ sont élaborées par la méthode sol-gel, on explique cette augmentation par l'augmentation de la taille des grains.

Conclusion

Notre travail a pour objectif, l'étude de l'effet de la température de recuit sur l'épaisseur, la densité de longueur de diffusion et la rugosité des couches minces de SnO₂ élaborées par la méthode sol gel.

Nous avons élaboré des couches minces de SnO₂ avec succès à partir de la voie sol gel. Après élaboration, les échantillons ont subi un recuit à différentes températures 300, 400 et 500°C. Les résultats d'analyse utilisant la diffraction X rasante et la microscopie électronique à balayage ont montré que le SnO₂ élaboré présente une structure quadratique (tétragonale) et des grains de taille nanométriques.

Après recuit, les échantillons ont été caractérisés par la technique de réflexion des neutrons. Pour cela nous effectués des mesures auprès des réflectomètres NUR de Draria et V14 de Berlin. Toutefois, les mesures obtenues auprès de NUR présentent un bruit de fond très élevé. Il serait souhaitable d'améliorer les performances de ce réflectomètre pour permettre d'effectuer ce type de mesures. L'ajustement des données expérimentales utilisant le programme Parratt32, nous a permis de déduire l'épaisseur, la densité de longueur de diffusion et la rugosité de chaque échantillon.

Les résultats obtenus montrent une dépendance linéaire entre l'épaisseur des couches de SnO₂ et la température de recuit. Ceci est expliqué par l'augmentation de la taille des grains. Les mesures effectuées par la diffraction des rayons X montrent également le même résultat. Par conséquent, nous confirmons les résultats de la «DRX».

La densité de longueur de diffusion de SnO₂, et par conséquent la densité atomique, restent constantes dans la gamme de température de recuit entre 300°C et 500°C. Ceci explique que les

caractéristiques chimiques ne sont pas influencées par la température de recuit. Par ailleurs, la densité de SnO₂ mesurée est plus faible que la valeur théorique. Ceci indique que les couches sont poreuses. Cette porosité est due au départ des produits organiques après recuit. D'après nos résultats, la rugosité obtenue pour tous les échantillons ne dépasse pas les 4 nm. Il faut signaler aussi que la rugosité est plus élevée à la température de recuit de 500°C.

Références bibliographiques

- [1] A. V. Tadeev, G. Delabouglise, M. Labeau Thin Solid Films 337 (1999) 163.
- [2] A. Chaturvedi, V. N. Mishra, R. Dwivedi, S.K. Srivatava, Microelectron J. 31 (2000) 283.
- [3] A. Antonaia et al. , Solar Energy Materials and Solar Cells, 28 (1992) 167.
- [4] J.C .Manifacier, Thin Solid Films, 90 (1982) 297.
- [5] M.S.Belkaid. Thèse de Magister, U.S.T.H.B., Algérie (1984).
- [6] M. Ippommatsu-H. Sasaki J. Electrochem .Soc.136(7) (1989), p.2123
- [7] M. Ippommatsu et al. J.Appl. Phys.69 (12), (1991), p.8368
- [8] H.Dewaal – F. Simonis Thin Solid Films, 77 (1981), p.235
- [9] R. Wyckoff, Crystal Structures, 2nd. ed., vol. 1 (Wiley, Interscience, New York, 1964).
- [10] O.S. Heavens ’’ opt. prop. of thin sol. Films’’ 1965, p55
- [11] L. Bruno, Thèse, Grenoble 1994.
- [12] B. Gautheron, Thèse, Grenoble 1992.
- [13] Y. Tachibana, H.Ohsaki, A. Hayashi, A. Mitsui, Y.Hayashi, Vaccum59(2000)836
- [14] M. Protin and al, collo. int. sur l’élect. Toulouse, 1976, p481.
- [15] P. Francesco and al, Alta frenquenza, vol III, N°3, 1984, p185..
- [16] T. FENG A.K GHOSH C. FISHMAN Appl.Phys.lett, vol 35 N° 3 (1979), p 266

- [17] K.Zine, Thèse de Magister, U.S.T.H.B. , Algérie (1985).
- [18] T.Muranoi et M.Furukochi ; Thin Solid Films 48, 309 ; 1978.
- [19] S.Bouras, Thèse de Magister, U.S.T.H.B. , Algérie (1994).
- [20] T.Ishida, O.Tabata, J.Park, S.H.Shin, H.Magara,S.Tamura, S.Mochizuki et T.Mihara ; Thin Solid Films 97-98, 229 ; 2001.
- [21] R.Outemzabet. Thèse de Doctorat d'état ; U.S.T.H.B (Alger) ; 2005.
- [22] J. Proscia, R. G. Gordon, Thin Solid Films 214 (1992) 175.
- [23] S. Kaneko, K. Nakajima, T. Kosugi, K. Murakami, in. K.M. Nair, A.S. Bhalla (Eds.).
- [24] E.Shanthi, V.Dutta, A.Banerjee et K.L.Chopra ; J. Appl. Phys. 51 (12), 6243 ; 1998.
- [25] A.E.Rakhshani, Y.Makdisi et H.A.Ramazaniyan ; J. Appl. Phys. 83 (2), 1049 ; 1998.
- [26] B. Stjerna, E. Olsson, C.G. Granqvist, J. Appl. Phys.76 (1994) 3797.
- [27] J. Ma, Y.H. Wang, F. Ji, X.H. Yu, H.L. Ma, Mater. Lett. 59 (2005) 2142.
- [28] E. Leja, T. Pisarkiewicz et A. Kolodziej ; Thin Solid Films 67, 45 ; 1980.
- [29] J.D. Mackenzie, Sol-gel research – achievements since 1981 and prospects for the future, J. Sol-gel Sci. Technol. 26 (2003) 23.
- [30] Livage. J ; L'Act. Chem. (R) 10 (1997) 4.
- [31] J .C . Pouxviel, J .B . Boilot, J.of Non Cryst. Solids, 1987, 94, 374.
- [32] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel Science, 1990, Academic Press, San Diego.
- [33] Adkins. H ; Cox. J ; J. Am. Chem., Soc., 60 (1938) 1151.
- [34] Sébastien Rabastes, PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon (2002)

- [35] N. Negishi, K. Takeuchi, T. Ibusuki, *Appl. Surf. Sci.*, 1997, 121/122, 417.
- [36] C.J. Brinker, A.J. Hurd and K.J. Ward Machenzie and Ulrich, Wiley, New York (1988) 41
- [37] C. J. Brinker and G. W. Scherer. *Sol Gel Science, the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, San Diego, 1990.
- [38] C.J. Brinker, A.J Hurd, G.C Frye, P.R. Shunkand and C.S. Ashley, *J. Ceram. Soc. Japan* 99, 862 (1991)
- [39] D.E. Bornside, C.W. Macosko, L.E. Scriven, *J. Imaging Technol.* 13, 122 (1987)
- [40] D. Meyerhofer, *J. of Appl. Phys.* 49, 3993 (1978). D. Meyerhofer, *J. of Appl. Phys.* 49, 3993 (1978).
- [41] M.Langlet, D.Walz, P. Marage, J.C. Joubert, *Thin Solid Films* 238, 218 (1994)
- [42] G.P. Felcher, R.O. Hilleke, R.K. Crawford, J. Haumann, R. Kleb and G. Ostrowski, *Rev. Sci. Instr.* 58, 609 (1987).
- [43] C. F. Majkrzak, J. W. Cable, J. Kwo, M. Hong, D. B. McWhan, Y. Yafet and J. Waszcak, *Phys. Rev Lett.* 56, 2700 (1986).
- [44] J. Penfold, R.K. Thomas, *J. Phys. Condens. Matter* 2, 1369-1412 (1990).
- [45] T.P. Russel, *Mat. Sci. Rep.* 5, 171-271 (1990) ; T.P. Russel, *Physica B* 221, 267-283 (1996).
- [46] L.T. Lee, D. Langevin, B. Farnoux, *Phys. Rev. Lett.* 67, 2678-81 (1991).
- [47] J. Penfold, E.M. Lee, R.K. Thomas, *Molecular Physics* 68, 33-47 (1989).
- [48] X.L. Zhou, S.H. Chen, *Physics Reports* 257, 223-348 (1995).

- [49] H. GLättli and M. Goldman, *Methods of experimental Physics, Vol 23C, Neutron Scattering* (Academic Press, Orlando, 1987).
- [50] S. Dietrich, A. Haase, *Physics Reports* 260, 1-138 (1995).
- [51] V.F. Sears, *Methods of experimental Physics, Vol 23A, Neutron Scattering* (Academic Press, Orlando, 1987); V.F. Sears, *Neutron News* 3, 26 (1992)..
- [52] J.Lekner, *Theory of reflection of electromagnetic and particle waves* (Martinus Nijhoff, Dordrecht, 1987).
- [53] Parratt, L. J., *Phys. Rev.* 95, 359-369, 1954.
- [54] L. Névot and P. Croce, *Revue de Physique Appliquée* 15, 761 (1980).
- [55] C.F. Majkrzak, *Physica B* 221, 342-356 (1996).
- [56] Heavens in ‘‘the optical properties of thin film’’ (Butterworths, London) (1955).
- [57] Penfold J., Ward R.C., and Williams W. G., *J. Phys. E* 80(1987) 1411.
- [58] Simister E. A., Lee E. M., Thomas R. K., Penfold J., *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 1373.
- [59] Sivia D. S., Hamilton W. A. and Smith G. S. (1991) *Physica (Utrecht)*, B 137, 121-138.
- [60] Skilling J. (1989). *Maximum entropy and Bayesian Methods*: Cambridge 1988, J. Skilling ed., Kluwer Academic Publisher.
- [61] Jeffreys H. (1939). *Theory of probability*, Oxford University Press. Fourth edition: 1983.
- [62] Jaynes, E.T. (1986). *Maximum entropy and Bayesian Methods in applied Statistics*. J. H. Justice ed., Cambridge University Press.

- [63] Mc Greevy R. L. (1997) in *Structural Modelling in Inorganic Crystallography*, ed., R. Catlow., Academic Press.
- [64] M. Izerrouken, B. Guedioura, B. Saichi, A. Nedjar, A. Meftah, M. Nekab, *Physica B*, 364 (2005) 29-32.
- [65] Seki, H et al., *Yogyo Kyokaishi (J. Ceram. Assoc. Jpn)*.
- [66] L.M.Maissel et al., *Handbook of Thin Film Technologie*, McGRAW-HILL, Inc., New York, 1970.
- [67] M.F. Khelladi, M. Izerrouken, S. Kermadi, R. Tala-Ighil, S. Sali, M. Boumaour, *Materials Science Forum* 609 (2009) 155-160.
- [68] Gwangpyo Choi, L. Satyanarayana, Jinseong Park. *Appl. Surf. Sci* 252 (2006) 7878-7883.
- [69] Daoli Zhang, Liang Tao, Zhibing Deng, Jianbing Zhang, Liangyan Chen., *Materials Chemistry and Physics* 100 (2006) 275-280.