

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

UNIVERSITE DU 20 AOÛT 1955 – SKIKDA  
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DES SCIENCES FONDAMENTALES



## **MEMOIRE**

**Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister**

**SPECIALITE : Physique**  
**OPTION : Physique des matériaux**

**PAR**

**Kassaa Ammar**

**THEME**

**Contribution à l'étude des composés  $FeSe_2$**

**Soutenu le : .../.../ 2009**

**Devant le jury composé de :**

<b>Président</b>	<b>:</b>	<b>OMEIRI Djamel</b>	<b>M.C</b>	<b>Univ. Skikda</b>
<b>Rapporteur</b>	<b>:</b>	<b>BENSLIM Nouredine</b>	<b>M.C</b>	<b>Univ. Annaba</b>
<b>Examineurs</b>	<b>:</b>	<b>OTMANI Amara</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Skikda</b>
		<b>DJEKOUN Abdelmalik</b>	<b>M.C</b>	<b>Univ. Annaba</b>
		<b>BENABDESLEM Mohamed</b>	<b>M.C</b>	<b>Univ. Annaba</b>

## REMERCIEMENTS

*Ce mémoire est le fruit de toute une année de travail. Je profite de cette occasion pour témoigner ma grande reconnaissance à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce projet.*

*La plupart des travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au Laboratoire d'Etudes des Surfaces et Interfaces de la matière solide (LESIMS) du département de physique à l'Université de Annaba.*

*Je remercie vivement Dr. Benslim Noureddine, Maître de Conférence à l'Université de Annaba, pour l'honneur qu'il m'a fait, d'avoir accepté d'encadrer & de diriger ce travail et pour son entière disponibilité durant toutes les étapes de cette étude.*

*Je remercie, également, Monsieur le Dr. Omeiri Djamel M.C à l'Université du 20 Août 1955 Skikda pour avoir accepté de présider le jury d'examen de soutenance.*

*Je tiens, également, à exprimer toute ma gratitude au Prof. Otmani Amara à l'Université du 20 Août 1955 Skikda, au Dr. Djekoun Abdelmalik et Dr. Benabdesalem Mohamed M. C à l'Université de Badji Mokhtar Annaba Qu'ils trouvent, ici, ma profonde reconnaissance pour la confiance qu'ils m'ont témoigné et pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être examinateurs de mon travail.*

*Je remercie Monsieur L.Bouabssa du département de géologie à l'Université de Badji Mokhtar Annaba pour le broyage de la poudre et Monsieur M.S.Aida Professeur à l'Université de Constantine pour la mesure de transmission.*

*Un grand merci à toute ma famille et plus particulièrement à ma mère, mon père pour m'avoir soutenu et aidé tout au long de mes études.*

*Kassaa Ammar*

## DEDICACES

*Je dédie ce modeste travail à mes parents, mes frères, mes  
sœurs, et à tous ceux qui me sont chers.*

*Kassaa Ammar*

## LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
<b>Figure I.1</b>	Diagramme d'équilibre du système binaire Fe-Se.	06
<b>Figure I.2</b>	Structure de (a) la pyrite, (b) la marcassite.	09
<b>Figure I.3</b>	Variation de $\alpha^2$ en fonction de $h\nu$ pour des films minces de FeSe <sub>2</sub> déposées aux concentration de FeSO <sub>4</sub> (a) 0.01 M, (b) 0.015 M, et (c) 0.02 M	11
<b>Figure I.4</b>	Schéma descriptif d'une cellule solaire.	15
<b>Figure I.5</b>	Schéma explicatif de l'effet photovoltaïque.	16
<b>Figure I.6</b>	Caractéristiques d'une cellule photovoltaïque dans l'obscurité et sous éclairement.	18
<b>Figure II.1</b>	Modes de croissance des couches minces.	23
<b>Figure II.2</b>	Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces.	29
<b>Figure II.3</b>	Schématisation des différents modes de transport de la vapeur dans les techniques de dépôt sous vide.	25
<b>Figure II.4</b>	Les principaux procédés de dépôt de couches.	27
<b>Figure II.5</b>	Bâti de dépôt par évaporation thermique.	29
<b>Figure II.6</b>	Principe de l'ablation laser.	30
<b>Figure II.7</b>	Représentation schématique d'une enceinte de pulvérisation cathodique.	32
<b>Figure II.8</b>	Dispositif expérimental de dépôt par spin-coating.	34
<b>Figure II.9</b>	Schéma de la dynamique, fragmentation et de ressoudage des poudres lors du broyage.	36
<b>Figure II.10</b>	Les cinq étapes de la mécanosynthèse.	38
<b>Figure III.1</b>	Broyeur planétaire P7.	4
<b>Figure III.2</b>	Principe de mise en rotation des jarres. Mouvement des billes à l'intérieur des jarres.	44
<b>Figure III.3</b>	Principe du compactage à froid.	45
<b>Figure III.4</b>	Bâti d'évaporation d'évaporation thermique sous vide (Belzers).	47
<b>Figure III.5</b>	Le porte substrats.	48
<b>Figure III.6</b>	Creusets sous forme d'un bateau.	48
<b>Figure III.7</b>	Schéma du montage de recuit sous vide.	50

<b>Figure III.8</b>	Principe de mesure de l'épaisseur par profilomètre.	51
<b>Figure III.9</b>	Schéma explicatif de la hauteur de marche.	52
<b>Figure III.10</b>	Principe de la technique EDS.	53
<b>Figure III.11</b>	Schéma d'un microscope électronique balayage équipé d'un détecteur de rayons X "EDS" (à dispersion d'énergie).	55
<b>Figure III.12</b>	Schéma de diffraction de Bragg.	56
<b>Figure III.13</b>	Principe du montage Bragg Brantano ( $\theta$ - $2\theta$ ).	57
<b>Figure III.14</b>	Illustration montrant la définition de $\beta$ à partir de la courbe de diffraction des rayons X.	58
<b>Figure III.15</b>	Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.	59
<b>Figure III.16</b>	Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde d'une couche de FeSe <sub>2</sub> .	60
<b>Figure III.17</b>	Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'indice d'une couche mince.	61
<b>Figure III.18</b>	Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc.	63
<b>Figure III.19</b>	La forme coplanaire de l'échantillon.	64
<b>Figure IV.1</b>	Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de FeSe <sub>2</sub> broyée pendant 3h.	67
<b>Figure IV.2</b>	Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de FeSe <sub>2</sub> broyée pendant 6h.	67
<b>Figure IV.3</b>	Spectres expérimentaux de la composition d'une pastille de FeSe <sub>2</sub> .	69
<b>Figure IV.4</b>	Photographie réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage d'une pastille de FeSe <sub>2</sub> .	71
<b>Figure IV.5</b>	Spectres de diffraction de rayons X des couches G172 et G342.	72
<b>Figure IV.6</b>	Spectres de transmission optique d'un film mince de FeSe <sub>2</sub> élaboré à l'ambiante et recuits à 200 °C et 350 °C.	75
<b>Figure IV.7</b>	Variation de l'indice de réfraction (n) avec la longueur d'onde d'une couche de FeSe <sub>2</sub> .	76
<b>Figure IV.8</b>	Courbes du coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) de FeSe <sub>2</sub> en fonction de ( $h\nu$ ).	78
<b>Figure IV.9</b>	Courbes de variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de ( $h\nu$ ).	80
<b>Figure IV.10</b>	Evolution de la conduction électrique en fonction de la température de deux couches minces de FeSe <sub>2</sub> .	82

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
<b>Tableau I.1</b>	Propriétés chimiques et physiques de fer et de sélénium.	05
<b>Tableau I.2</b>	Structure et composition des différentes phases du diagramme Fe-Se.	07
<b>Tableau I.3</b>	Quelques valeurs des paramètres cristallins de FeSe <sub>2</sub> .	08
<b>Tableau I.4</b>	Propriétés optiques des couches minces de FeSe <sub>2</sub> en fonction de leur méthode d'élaboration.	12
<b>Tableau III.1</b>	Les paramètres de broyage.	43
<b>Tableau IV.1</b>	Paramètres cristallins de la maille élémentaire de la poudre de FeSe <sub>2</sub> .	68
<b>Tableau IV.2</b>	Résultats de l'analyse de la composition chimique de FeSe <sub>2</sub>	70
<b>Tableau IV.3</b>	Résultats de diffraction de rayons X de la couche de FeSe <sub>2</sub> (élaborée à partir de poudre broyée pendant 3 heures).	73
<b>Tableau IV.4</b>	Paramètres structurales des couches G172 et G 342.	73
<b>Tableau IV.5</b>	Valeurs d'épaisseur, de la transmission et du gap optique pour différentes températures de dépôt.	81

# Sommaire

## Sommaire

Introduction générale .....	1
-----------------------------	---

### CHAPITRE I : Etude bibliographique sur les matériaux FeSe<sub>2</sub>

Introduction .....	3
I .1- Alliages fer sélénium (Fe-Se).....	3
I.1.1 - Le fer .....	3
I.1.2 - Le sélénium .....	3
I.2 - Diagramme d'équilibre Fe-Se .....	5
I.3 - Propriétés physiques de diséléniure de fer (FeSe <sub>2</sub> ).....	8
I.3.1 - Propriétés structurales .....	8
I.3.2 - Propriétés optiques.....	9
I.3.3 - Propriétés électriques.....	13
I.4 - Application des matériaux semi-conducteurs dans les cellules solaires .....	14
I.4.1 - Principe de fonctionnement.....	15
I.4.2 - Les différents types des cellules solaires.....	16
I.4.2.1 - Les cellules mono- cristallines.....	16
I.4.2.2 - Les cellules poly-cristallines.....	17
I.4.2.3 - Les cellules amorphes.....	17
1.4.3 - Paramètres physiques d'une cellule photovoltaïque.....	17
1.4.3.1 - Caractéristique courant – tension .....	17
1.4.3.2 - Facteur de forme FF.....	19
1.4.3.3 - Rendement $\eta$ .....	19
Bibliographie.....	20

### CHAPITRE II : Croissance des matériaux

Introduction.....	21
II.1 - Généralités sur les couches minces.....	21
II.1.1 - Définition d'une couche mince.....	21
II.1.2 - Mécanisme de formation d'une couche mince .....	22
II.1.3 - Procédure de dépôt de couches minces .....	24
II.1.4 - Méthodes générales de dépôt de films minces.....	26
II.1.4.1 - Les méthodes de dépôt par voie physique (PVD).....	28
II.1.4.1.1 - L'évaporation thermique.....	28
II.1.4.1.2 - Implantation d'ions.....	29
II.1.4.1.3 - Ablation laser.....	29
II.1.4.1.4 - Epitaxie par jets moléculaire (MBE).....	31
II.1.4.1.5 - La pulvérisation cathodique (Sputtering) .....	31
II.1.4.2 - Les méthodes de dépôt par voie chimique (CD).....	32
II.1.4.2.1 - En phase vapeur : CVD.....	33

II.1.4.2.2 - Le sol-gel.....	33
II.1.4.2.3 - Electrodeposition .....	34
II.2 - Méthodes d'élaborations de poudres par mécanosynthèse.....	35
II.2.1 - Définition de la mécanosynthèse.....	36
II.2.2 - Principe de la mécanosynthèse.....	36
II.2.3 - Les différentes étapes de la mécanosynthèse.....	37
II.2.4 - Les paramètres impliqués dans la mécanosynthèse.....	39
Bibliographie.....	41

## CHAPITRE IV : Méthodes expérimentales et techniques de caractérisation

Introduction.....	43
III.1 - Préparation de poudres de FeSe <sub>2</sub> par mécanosynthèse.....	43
III.1.2 - Broyeur planétaire P7.....	47
III.1.3 - Compactage à froid.....	45
III.2 - Elaboration de couches minces .....	45
III.2.1 - Dispositif expérimental de dépôt .....	46
III.2.1.1 - Enceinte à vide.....	46
III.2.1.2 - Système de pompage.....	47
III.2.1.3 - Appareils de mesure des pressions.....	47
III.2.2 - Dépôt de couches de FeSe <sub>2</sub> .....	49
III.2.2.1 - Préparation des substrats .....	49
III.2.2.2 - Dépôt de contacts.....	49
III.2.2.3 - Procédure de dépôt.....	49
III.2.3.- Traitement thermique des échantillons .....	50
III.3 - Techniques de caractérisations.....	51
III.3.1 - Mesure de l'épaisseur des couches minces par Profilométrie.....	51
III.3.2 - Microscope électronique à balayage (MEB).....	52
III.3.3 - Analyse par spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDS).....	53
III.3.4 - Caractérisations structurales.....	56
III.3.4.1 - La diffraction des rayons x.....	56
III.3.4.2 - Mesure de la taille des cristallites.....	58
III.3.5 - Caractérisations optiques des films minces... ..	59
III.3.5.1 - Spectroscopie D'absorption Ultraviolet –Visible – Proche Infrarouge... ..	59
III.3.5.2 - Les spectres de transmittance.....	59
III.3.5.3 - Mesure de l'indice de réfraction.....	60
III.3.5.4 - Les spectres d'absorption.....	61
III.3.5.5 - Mesure du gap optique .....	62
III.3.6 - Caractéristiques électriques des films minces.....	63
III.3.6.1 - Mesure de la conductivité.....	63
III.3.6.2 - Calcul de l'énergie d'activation.....	64
Bibliographie.....	65

## CHAPITRE IV : Résultats et discussions

Introduction.....	66
IV.1 Diffraction de rayons x de poudre.....	66
IV.1.1 Détermination des paramètres cristallins.....	68

IV.1.2 Taille des grains.....	68
IV.2 Composition et morphologie.....	69
IV.2.1 - La composition.....	69
IV.2.2 - La morphologie.....	70
IV.3 Propriétés structurales des films minces.....	71
IV.4 Propriétés optiques des films minces.....	74
IV.4.1 Spectres de transmission.....	74
IV.4.2 Mesure de l'épaisseur.....	75
IV.4.3 Calcul des indices optiques.....	75
IV.4.4 Mesure du coefficient d'absorption optique.....	77
IV.4.5 Mesure du gap optique.....	79
IV.5 Propriétés électriques des films minces.....	81
Bibliographie.....	83
Conclusion générale.....	84
Annexe.....	86

# Introduction générale

### INTRODUCTION GENERALE

L'évolution des activités humaines au cours du 20<sup>ième</sup> siècle a entraîné une forte augmentation de la consommation d'énergie. Au jour d'aujourd'hui, ce sont les sources d'énergies fossiles qui sont les plus exploitées, entraînant pollutions, réchauffement de la planète et disparition de la couche d'ozone. Le phénomène est d'autant plus inquiétant que tous les modèles s'accorde à dire que, si rien n'est fait, les émissions de gaz à effet de serre pourraient tripler d'ici 2050 et entraîneraient des problèmes d'environnement dramatiques pour les prochaines générations.

L'énergie du soleil a l'avantage d'être disponible dans le monde entier en quantité non limitée et les cellules solaires sont un des principaux moyens de récupérer cette énergie puisqu'elles sont capables de convertir directement la lumière du soleil en électricité sans quasiment générer de pollution. De plus, les panneaux photovoltaïques s'intègrent très bien aux éléments de construction existant (façades, toits, isolation phoniques) et peuvent facilement être raccordés au réseau pour bénéficier du courant qu'il produisent.

Les couches minces des séléniures de fer  $\text{FeSe}_x$  ( $x = 1,2$ ) présentent des propriétés électriques, magnétiques et optiques intéressantes pour les applications électroniques. A titre d'exemple, la largeur de la bande interdite du  $\text{FeSe}_2$  de l'ordre de 1 eV et le coefficient d'absorption optique très élevé d'ordre  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  dans le visible, ainsi ce matériau en couche mince peut être utilisé comme couche absorbante dans une cellule photovoltaïque.

Dans ce mémoire, nous présentons, les processus d'élaborations de couches minces de  $\text{FeSe}_2$  par évaporation thermique à partir de poudre obtenue par mécanosynthèse, et analysées par différentes techniques de caractérisations.

Ce manuscrit comprend quatre chapitres :

Le premier chapitre de ce manuscrit rappelle brièvement des généralités sur les alliages fer sélénium, en particulier le diséléniure de fer. On parle également des applications de ces semi-conducteurs dans les cellules solaires photovoltaïques.

Le deuxième chapitre est consacré principalement à la croissance des couches minces et leurs principales méthodes d'élaboration. Dans cette partie le cas du semi-conducteur binaire  $\text{FeSe}_2$  utilisé dans l'industrie photovoltaïque sera pris comme exemple. Les couches minces de  $\text{FeSe}_2$  ont

## **Introduction générale**

---

---

été élaborées par évaporation sous vide d'une poudre fine obtenue par mécanosynthèse au laboratoire d'Etude de Surfaces et Interfaces de la Matière Solide (LESIMS) à l'université Badji Mokhtar-Annaba.

L'appareillage utilisé pour l'élaboration et la caractérisation des échantillons (bâtit d'évaporation, diffractomètre de rayons X, microscope électronique à balayage (MEB) couplé avec un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie (EDS), Spectrophotomètre et conductivité électrique) ont fait l'objet du chapitre III.

Dans le quatrième chapitre, nous regroupons les résultats expérimentaux obtenus de différentes caractérisations avec les interprétations et les discussions qui s'en suivent.

Enfin, nous présentons une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats importants obtenus et qui entrent dans l'amélioration de la qualité des films  $\text{FeSe}_2$ .

# Chapitre I

Etude bibliographique sur les matériaux  $\text{FeSe}_2$

Les composés des dichalcogénures de fer présentent des caractéristiques essentielles pour la réalisation de cellules solaires en couches minces. Ils forment une classe de matériaux dont le coefficient d'absorption ( $\alpha \geq 5.10^5 \text{ cm}^{-1}$  dans le visible) et le gap optique ( $E_g = 1 \text{ eV}$ ) [1, 2]. L'utilisation de ces matériaux en couches minces dans les composants à semi-conducteurs nécessite la maîtrise des paramètres de dépôt car les propriétés structurales, optiques et électriques dépendent fortement de la méthode de fabrication. Le diséléniure de fer (FeSe<sub>2</sub>) est l'un des semi-conducteurs de dichalcogénures de fer, qui est naturellement de type p avec énergie de gap ( $E_g = 1\text{eV}$ ), convenable à utiliser comme couche absorbante dans les cellules solaires [3].

## I. Alliages fer sélénium (Fe-Se)

### I.1 Eléments purs

#### I.1.2 Le fer

Le fer est connu et utilisé depuis les civilisations anciennes. C'est l'un des matériaux les plus utilisés, les plus abondants et certainement l'un des plus importants car il est très largement utilisé par rapport à n'importe quel autre métal.

Le fer est un métal gris-blanc, malléable et ductile. Sur les surfaces exposées à l'air se forment des oxydes bruns-rouges. C'est un métal qui, en fonction de la température se présente sous plusieurs formes allotropiques. Dans les conditions normales de pression et de température, c'est un solide cristallin de structure cubique centré (fer  $\alpha$  ou ferrite) ; à partir de 912 °C, il devient cubique à faces centrées (fer  $\gamma$  ou austénite). Au-delà de 1394 °C, il devient cubique centré (fer  $\delta$ ).

#### I.1.2 Le sélénium

Le sélénium fut découvert en 1817 par Jöin Jakob Berzerlius dans les résidus rouges de grillage de la pyrite de la mine de Fahlun (Suède), utilisée pour la fabrication de l'acide sulfurique. Le sélénium se présente à l'état solide sous deux formes désordonnées, amorphe et vitreuse, et sous trois formes cristallisées, les variétés monocliniques  $\alpha$ ,  $\beta$  et la variété trigonale grise.

Le sélénium amorphe rouge est obtenu à partir de la réduction de l'acide sélénieux par H<sub>2</sub>, Zn ou SO<sub>2</sub>, ou par condensation sur une paroi froide. Il se transforme en sélénium trigonale gris entre 110 et 180 °C de masse volumique 4.28 g/cm<sup>3</sup>. Il possède des propriétés photoconductrices.

Le sélénium vitreux, noir, se forme par refroidissement brutal du sélénium liquide. Maintenu au-dessus de 70 °C, il se transforme en sélénium gris.

Les variétés monocliniques  $\alpha$  et  $\beta$ , rouge cristallisent par évaporation d'une solution de sélénium dans le sulfure de carbone. Une vitesse d'évaporation lente donne la forme  $\alpha$ , alors qu'une vitesse rapide donne la forme  $\beta$ . Ces deux variétés métastables, de masse volumique voisine 4,46 g/cm<sup>3</sup>, se transforme en sélénium gris à une température légèrement supérieure à 100 °C.

Le sélénium gris, qui est la forme commerciale habituelle, est parfois appelé improprement sélénium métallique. Il cristallise dans le système trigonal.

Le sélénium trigonal est un semi-conducteur intermédiaire entre les semi-conducteurs parfaits et les semi-conducteurs désordonnés. Sa photoconductivité est importante et sa conductivité électrique varie en fonction de la tension appliquée, de fréquence du courant et de la température. Elle augmente de plus de 200 fois quand il est éclairé. Le sélénium et le tellure sous formes des composés ont des rendements de conversion élevés dans les phénomènes photovoltaïques. Le diséléniure de fer (FeSe<sub>2</sub>) est un candidat pour la réalisation de cellule en couches minces.

Dans le tableau I.1, on regroupe les propriétés physiques essentielles du fer et du sélénium purs.

Propriétés	Fer	Sélénium
Symbole	Fe	Se
Numéro atomique	26	34
Masse atomique (g/mol)	55.84	78.96
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	7.874	4.810
Série chimique	Métaux de transition	Métal
Electronégativité	1.83	2.48
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	7.83	4.79
Température de fusion (°C)	1538	217
Température d'ébullition (°C)	2750	685
Rayon atomique (nm)	0.12	0.14

Configuration électronique	[Ar] 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>
Structure cristalline	CC T < 912 °C et T > 1394 °C	Hexagonale
	CFC 912 °C < T < 1394 °C	
Groupe d'espace	Im3m	P3 <sub>1</sub> 21

**Tableau I.1** : Propriétés chimiques et physiques de fer et de sélénium.

## I.2 Diagramme d'équilibre de Fe-Se

Les diagrammes d'équilibre ont pour but de visualiser de manière précise les domaines d'existence des phases d'un système chimique, leurs relations et leurs variations en fonction des variables de position (composition chimique) et d'action (pression et température).

Le diagramme d'équilibre des alliages Fe-Se présenté sur la figure 1.1 [4], possède deux phases homogènes et stables,  $\beta$  et FeSe<sub>2</sub>, et une variété de structures (appelé  $\delta$ ), qui sont isotopique avec la structure NiAs et elle sont habituellement obtenues à partir de deux phases précédentes par la chauffage à températures élevées.

A la température ambiante, les phases stables sont : La phase  $\beta$  de structure tétragonale (isotopique avec la structure de PbO) de paramètres de maille  $a = 0.377$  nm,  $c = 0.552$  nm, caractérisée par un domaine de stabilité étroit entre 49.0 et 49.4 % atomes de Se, et la phase FeSe<sub>2</sub>, de structure orthorhombique (isotopique avec la structure de marcassite de FeS<sub>2</sub>) de paramètres cristallins  $a = 0.480$  nm,  $b = 0.572$  nm et  $c = 0.3582$  nm. Aux températures au-dessus de 335°C, la phase  $\beta$  se transforme à la phase  $\delta$  de structure hexagonale (isotopique avec une structure de NiAs, B8). La phase hexagonale  $\delta$  riche en fer s'étend, de 51.5 à 54.3 % atomes de Se, et se transforme aussi à la phase  $\delta'$  d'une structure non connue au température 1065 °C à 52.8 % atomes de Se. Le point de fusion correspond à la phase  $\delta'$  situé à 1075 °C et 52.0 % atomes de Se. A 54 % atomes de Se la phase  $\delta$  se transforme à la phase  $\gamma'$  monoclinique qui est stable entre 54.3 et 54.6 %t atomes de Se. Entre 54.6 et 56.4 % atomes de Se deux phases monocliniques similaires coexistent : la phase  $\gamma'$  et  $\gamma$  dont les axes de la maille conventionnelle  $a$  et  $b$  sont similaires et deux axes distincts  $c'$ ,  $c$  respectivement. Entre 56.4 et 58.5 at % Se la phase  $\gamma$  est stable [5].

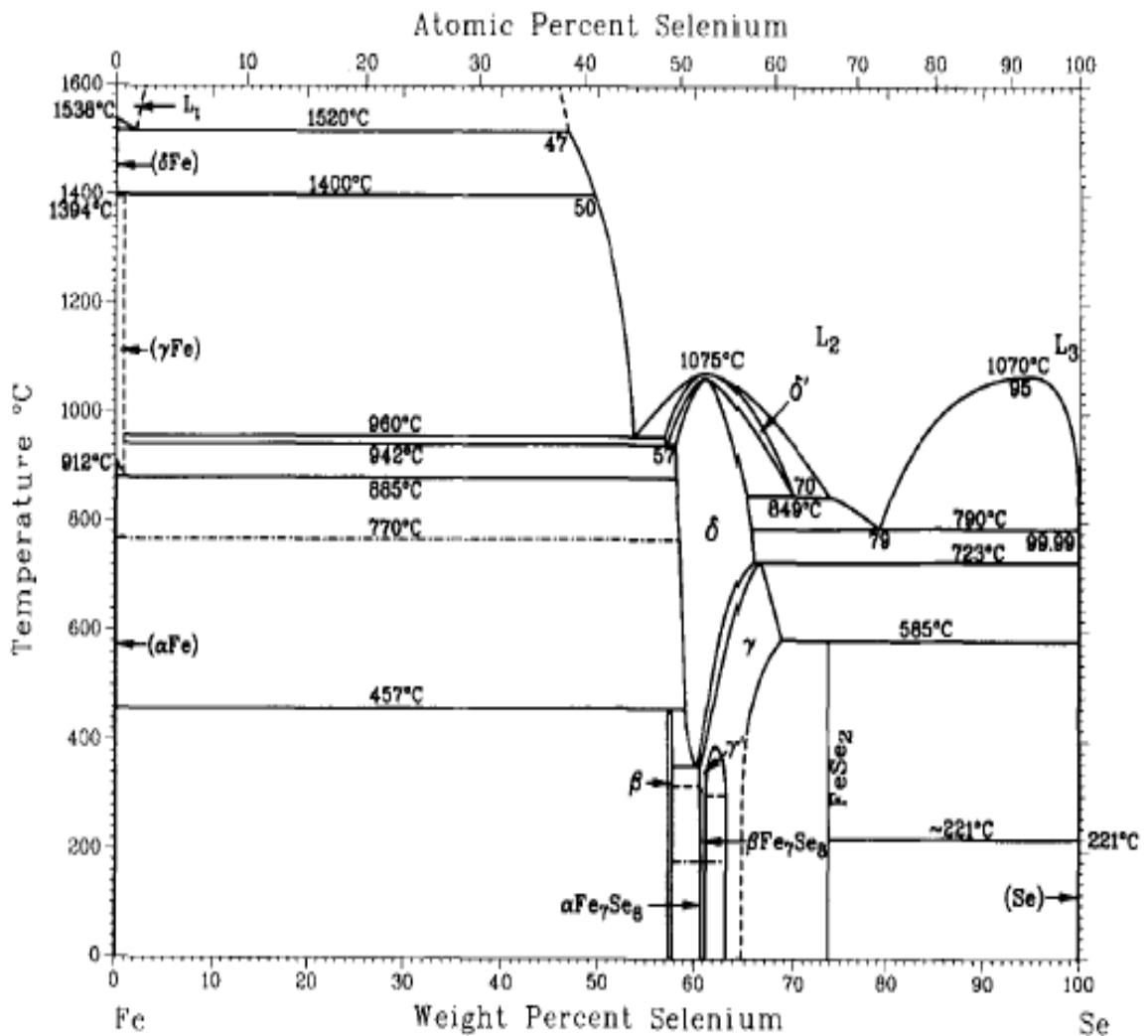


Figure I.1 : Diagramme d'équilibre du système binaire Fe-Se [4].

L'ensemble des informations concernant la stoechiométrie et les structures de ces différentes phases sont rassemblées dans le tableau I.2.

Phase	Composition (% at. Se)	Structure	Paramètres de maille (nm)			Groupe d'espace
			a	b	c	
( $\delta$ Fe)	0	cc	0.293			<i>Im3m</i>
( $\gamma$ Fe)	0	cfc	0.364			<i>Fm3m</i>
( $\alpha$ Fe)	0	cc	0.286			<i>Im3m</i>
$\beta$	49 à 49.4	Tetragonale type PbO	0.377		0.552	<i>P4/nmm</i>
$\delta'$	48.5 à 62	...	...	...	...	...
$\delta$	49.5 à 58	Hexagonale type NiAs	0.377		0.552	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>
$\gamma'$	53.7 à 57.5	Monoclinique	0.626	0.358	0.582	<i>C2/m</i>
$\gamma$	? à 61	Monoclinique	0.619	0.353	1.128	<i>C2/m</i>
$\beta$ Fe <sub>7</sub> Se <sub>8</sub>	53.3	Hexagonale	0.361		1.177	<i>P3<sub>1</sub>/21</i>
$\alpha$ Fe <sub>7</sub> Se <sub>8</sub>	53.3	Orthorhombique	1.253	0.723	1.765	...
FeSe <sub>2</sub>	66.7	Orthorhombique type FeS <sub>2</sub> (marcassite)	0.480	0.572	0.358	<i>Pnmm</i>
( $\gamma$ Se)	100	Hexagonale	0.436		0.495	<i>P3<sub>1</sub>21</i>
<b>Phases métastables</b>						
FeSe	50	Cubique	0.537			...
FeSe	50	Hexagonale type-NiAs	0.400		0.588	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>
FeSe	50	Hexagonale type - AuCu	0.418		0.473	<i>P4/mmm</i>
<b>Phase à haute pression</b>						
FeSe <sub>2</sub>	66.7	Cubique type FeS <sub>2</sub> (pyrite)	0.578			<i>Pa3</i>

**Tableau I.2 :** Structure et composition des différentes phases du composé Fe-Se [4].

### I.3 Propriétés physiques de diséléniure de fer (FeSe<sub>2</sub>)

#### I.3.1 Propriétés structurales

Le composé FeSe<sub>2</sub> peut se trouver sous deux formes (marcassite, pyrite) et se transforme de l'une à l'autre en faisant varier la température. La marcassite est la structure la plus stable à température ambiante, par contre la pyrite on la trouve à des températures supérieures à 585 °C.

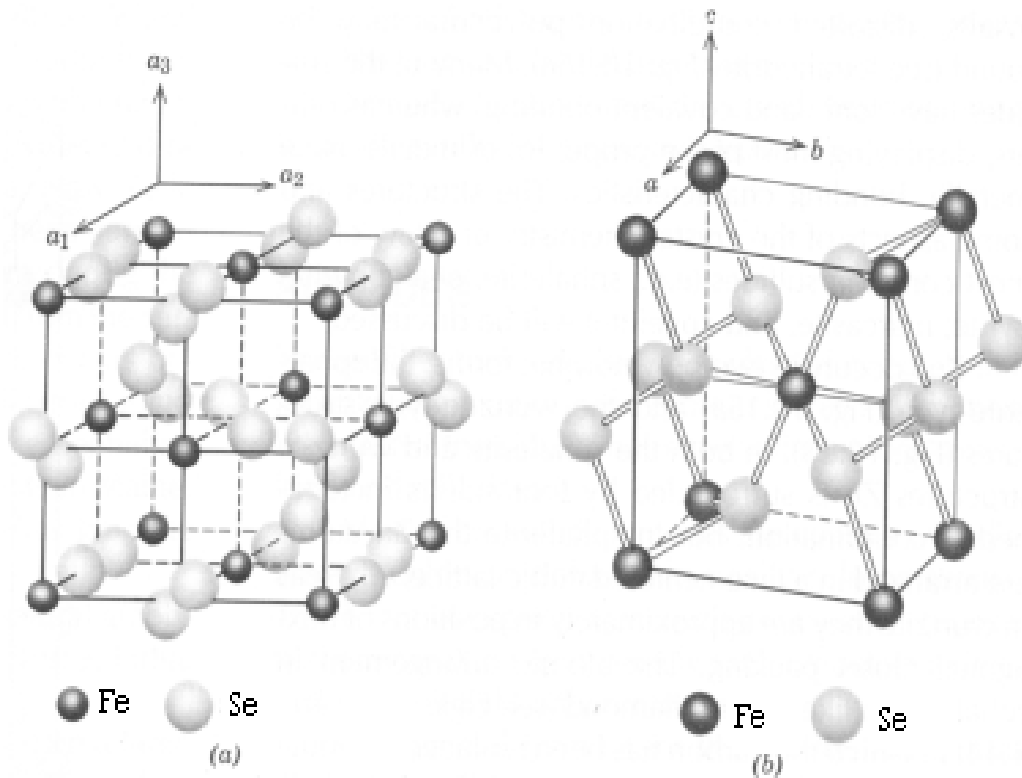
✚ La pyrite se cristallise dans une maille cubique de groupe d'espace ( $Pa\bar{3}$ ) de paramètre  $a = 5.417 \text{ \AA}$ . Les atomes de fer se trouvent aux sommets et au centre des faces du cube dont les positions :  $(0, 0, 0)$ ,  $(0, 1/2, 1/2)$ ,  $(1/2, 0, 1/2)$ ,  $(1/2, 1/2, 0)$ . Les atomes de sélénium sont arrangés en paires. Chaque atome de fer est entouré de six atomes de sélénium formant un octaèdre légèrement déformé. Les atomes du sélénium se trouvent généralement dans les positions :  $(u, u, u)$ ,  $(u+1/2, 1/2-u, u)$ ,  $(u, u+1/2, 1/2-u)$  et  $(u, u+1/2, 1/2-u)$  avec  $(u = 0.386)$ .  $u$  est la coordonnée atomique dans la fraction de la taille de cellules.

✚ La marcassite décrit par une maille orthorhombique de groupe d'espace ( $Pnmm$ ) de paramètres :  $a = 4.80 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.72 \text{ \AA}$  et  $c = 3.58 \text{ \AA}$ . Les deux atomes de fer occupent les positions  $(0, 0, 0)$ ;  $(1/2, 1/2, 1/2)$  et les quatre sites du sélénium sont :  $\pm (u, v, 0)$ ;  $(1/2-u, v+1/2, 1/2)$  avec  $u = 0,21$  et  $v = 0,37$ . Elle est constituée d'octaèdres localisés au centre et à l'origine de la maille et liés entre eux par la mise en commun d'arrêtes, formants ainsi des chaînes parallèles à l'un des axes de la maille. Ces chaînes sont elles mêmes liées entre elles par la mise en commun de sommets (figure 2 (b)) [6].

Les paramètres cristallins du diséléniure de fer (FeSe<sub>2</sub>) de structure orthorhombique obtenue par les différentes techniques d'élaborations sont regroupés dans le tableau I.3.

Matériau	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Références
FeSe <sub>2</sub>	4.800	5.776	3.585	[7]
	4.814	5.798	3.600	[8]
	4.790	5.740	3.580	[9]
	4.804	5.784	2.586	[10]
	4.822	5.768	3.590	[11]
	4.80	5.776	3.585	[12]

**Tableau I.3 :** Quelques valeurs des paramètres cristallins de diséléniure de fer.



**Figure I.2:** Structure cristalline du composé FeSe<sub>2</sub> : a) la pyrite, b) la marcassite.

### I.3.2 Propriétés optiques

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électron du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau. Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau est qualifié de diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption interbandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction. Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de

conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite.

Une couche de type p-FeSe<sub>2</sub> est un semi-conducteur caractérisé par un coefficient d'absorption d'ordre 10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup> dans le visible et une largeur de bande interdite d'ordre 1 eV, ainsi ce matériau est intéressant pour les cellules photovoltaïques [3].

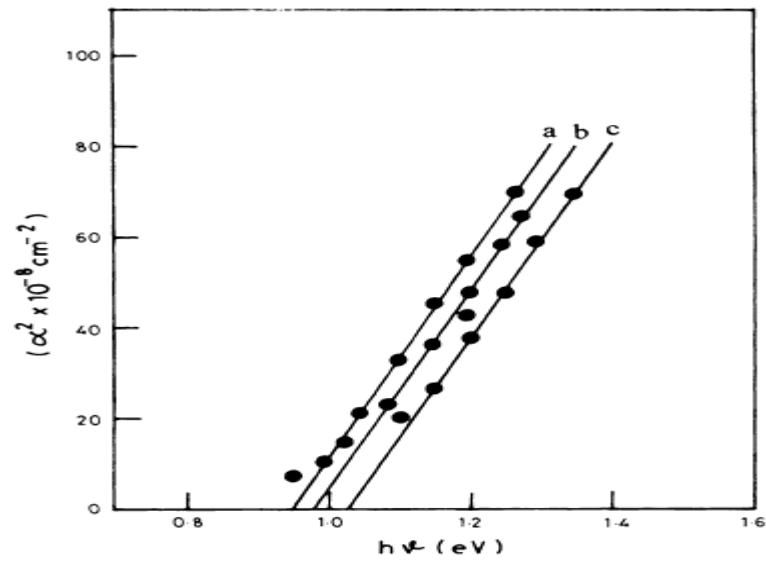
L'indice de réfraction de FeSe<sub>2</sub> sous la forme massive est égale 1.93. En couche mince, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration.

En théorie, le spectre d'absorption permet de découvrir toutes les transitions et d'obtenir des informations sur la structure de bande du composé. Expérimentalement, l'allure du spectre d'absorption est une caractéristique optique d'un matériau et évolue avec la composition, les défauts et son état de cristallinité. La probabilité d'absorption du photon détermine le coefficient d'absorption optique ( $\alpha$ ). L'énergie du gap est déterminée par plusieurs techniques de caractérisation, à savoir les spectres de transmissions et de réflexion, l'électrorélectance et la photoluminescence. L'ensemble de ces techniques a montré que les transitions entre les bandes d'énergies peuvent être décrites par la relation suivante :

$$(\alpha h\nu) = B (h\nu - E_g)^m \quad (\text{I.1})$$

Où :  $h\nu$  est l'énergie du rayonnement incidente,  $B$  est une constante et  $m = 1/2, 2, 3/2$  ou  $3$  selon la nature de transition optique : transitions directes permises, indirect permises, directes non permises et indirectes non permises respectivement. Les courbes ;  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ ,  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$ ,  $(\alpha h\nu)^{2/3}$  en fonction de  $h\nu$  et  $(\alpha h\nu)^{1/3}$  en fonction de  $h\nu$  ont une extrapolation avec l'axe des abscisses de  $h\nu$  qui donne directement l'énergie de bande interdite suivant la transition.

H. J. Kwon et al [12], dans une étude menée sur l'effet de la concentration de FeSO<sub>4</sub> sur la largeur de la bande interdite des couches minces de FeSe<sub>2</sub> déposées par électrodéposition des solutions mixtes de FeSO<sub>4</sub> et SeO<sub>2</sub>. Les lignes (a), (b) et (c) sur la figure I.3 ( $\alpha^2$  en fonction de  $h\nu$ ) indiquent que les transitions sont directes. Ils ont trouvé que les valeurs de la bande interdite de couches obtenus varie 0.95, 0.98 et 1.03 eV pour les films déposées aux concentrations 0.01, 0.015 et 0.02 M de FeSO<sub>4</sub> respectivement.



**Figure I.3 :** Variation de  $\alpha^2$  en fonction de  $h\nu$  pour des films minces de FeSe<sub>2</sub> déposées aux concentration de FeSO<sub>4</sub> (a) 0.01 M, (b) 0.015 M, et (c) 0.02 M .

Le tableau I.4 présente les propriétés optiques des couches de FeSe<sub>2</sub> élaborés par différents procédés.

Tableau I.4 : Propriétés optiques des couches minces de FeSe<sub>2</sub> en fonction de leur méthode d'élaboration.

Matériau	Méthode d'élaboration	Paramètres de préparation	Composition chimique	Coefficient d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Energie du gap (eV)	Type de transition	Réf
FeSe <sub>2</sub>	Electrodéposition	Concentration de FeSO <sub>4</sub> = 0.01 M	Fe = 26.23 % Se = 73.77 %	≈ 10 <sup>4</sup>	0.95	directe	[12]
		Concentration de FeSO <sub>4</sub> = 0.015 M	Fe = 28.42 % Se = 71.58 %		0.98		
		Concentration de FeSO <sub>4</sub> = 0.02 M	Fe = 32.08 % Se = 67.92 %		1.03		
	sélénisation	Couche de Fe sélénisée à 500 °C sous pression (~ 10 <sup>-2</sup> Pa) pendant 6h	Fe = 33.04 % Se = 62.06 %	6.5x10 <sup>4</sup>	1.03	directe	[13]

### I.3.3 Propriétés électriques

Les caractéristiques électriques des matériaux semi-conducteurs (conductivité électrique, densité, mobilité de Hall...) résultent des déplacements des porteurs de charge sous l'effet d'un champ électrique, thermique ou magnétique. Néanmoins, ces déplacements sont gouvernés par les collisions des porteurs de charge avec les ions, les impuretés ou les défauts du réseau cristallin. Le comportement électrique dans les couches minces polycristallines des semi-conducteurs dépend fortement des surfaces délimitant les grains constituant la couche. Car, ces joints de grains sont des zones de grande densité de défauts et d'impuretés.

La conductivité électrique  $\sigma$  est une grandeur clé pour les semi-conducteurs qui peut varier de plusieurs dizaines d'ordre de grandeur selon le niveau de dopage et la température. A température ambiante, les semi-conducteurs ont typiquement une conductivité de l'ordre de  $10^{-8}$  à  $10^4 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ , plus élevée que celle des isolants ( $10^{-16}$  pour le verre) et plus faible que celle des métaux ( $\sim 10^8$  pour le cuivre).

Pour un semi-conducteur où la conduction est assurée par un type de porteur majoritaire,  $\sigma$  est proportionnel à la charge  $q$ , la concentration  $p$  et la mobilité  $\mu$  des porteurs :

$$\sigma = qp\mu \quad (I.2)$$

Contrairement au cas des métaux, une augmentation de la température se traduit généralement dans le cas d'un semi-conducteur par une augmentation de la conductivité, suite à l'ionisation d'impuretés donneurs ou accepteurs, ou suite à la création thermique de paires électrons – trous.

La conduction à travers les joints de grains dans les semi-conducteurs se régie par les différents mécanismes :

- Emission thermoïonique par dessus la barrière de potentiel.
- Courant tunnel à travers la barrière.
- "Nearest Neighbour Hopping".
- "Variable Range Hopping".

Dans le cas des couches minces polycristallines (dans notre cas) la conduction est dû par les deux importants mécanismes : celui de l'émission thermoïonique pour les hautes températures et celui de "Variable range Hopping" pour les basses.

D'après Seto [14], le processus de conduction est dû à l'émission thermoïonique des porteurs à travers les joints de grains, la conductivité est donnée par :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (\text{I.3})$$

Où  $E_a$  est l'énergie d'activation.

Pour Mott [15], la conduction résulte des sauts (Hopping) des porteurs de charge, entre états localisés au voisinage du niveau de Fermi, le mécanisme de conduction par saut existe dans les matériaux amorphes est polycristallins, dans ce cas La conductivité s'écrit :

$$\sigma = \sigma_0 T^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{I.4})$$

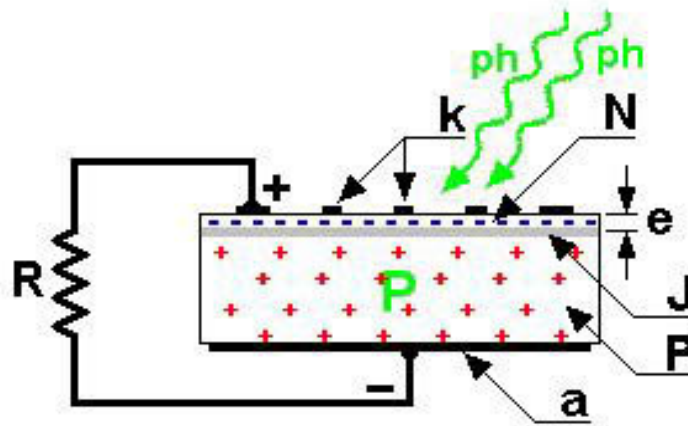
Où  $T$  est la température,  $\sigma_0$  et  $T_0$  sont des paramètres qui dépendent des propriétés du matériau.

N. Hamdadou et al [2] ont préparé des couches minces de FeSe<sub>2</sub> par la sélénisation à température 773 K pendant 2 heures d'une couche de fer, déposée par évaporation thermique sur substrat en verre. A l'ambiante, ils ont obtenu les valeurs 3.84  $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , 4.10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> et 6 cm<sup>2</sup>/Vs respectivement la conductivité électrique, la densité des charges et la mobilité de Hall.

B. Ouertani et al [16], ont réalisé des couches minces de FeSe<sub>2</sub> par la sélénisation à température 550 °C pendant 6 h de couche d'oxyde de fer amorphe déposées par spray pyrolysis. Ils ont montré que La conductivité électrique présente deux types de conduction. A basses températures (20-200 K), la courbe de  $\ln(\sigma T^{1/2})$  en fonction de  $T^{-1/4}$  vérifie bien le model de Mott et la valeur de la pente permet d'évaluer la température  $T_0$  qui caractérise le niveau du désordre qui affecte la structure considérés. Les valeurs typiques de  $T_0$  pour les matériaux amorphes sont de l'ordre 10<sup>7</sup> K. A hautes températures (200-550 K), la partie linéaire de la courbe de  $\ln(\sigma)$  en fonction de  $1/T$  permet de déterminer l'énergie d'activation  $E_a = 0.1495$  eV.

#### 1.4 Application des matériaux semi-conducteurs dans les cellules solaires

La cellule photovoltaïque (ou cellule solaire) est l'élément de base des panneaux solaires. Elle permet de produire de l'électricité à partir de l'énergie solaire, en utilisant l'effet photovoltaïque. L'emploi des cellules photovoltaïques reste limité en raison de leur prix élevé et de leur faible rendement de conversion. La cellule est constituée de plusieurs couches :



**Figure 1.4 :** Schéma descriptif d'une cellule solaire [17].

- une couche de protection translucide (n'est pas sur le schéma).
- une couche conductrice (k) qui sert de cathode (pôle -) (grille métallique).
- une couche avec porteurs de charges libres négatives (N), d'épaisseur e.
- une jonction entre (N) et (P).
- une couche avec porteurs de charges libres positives (P) (cristal semi-conducteur).
- une couche de contact conductrice en métal (a) qui joue le rôle de l'anode (pôle +).
- une couverture pour la protection contre les influences externes (n'est pas sur le schéma).

L'épaisseur totale de la cellule est de l'ordre du millimètre. Les couvertures de protection sont indispensables, la cellule photovoltaïque étant très fragile. Pour obtenir une puissance suffisante, les cellules sont reliées entre elles et constituent le panneau solaire. La puissance électrique fournie au récepteur dépend de l'intensité de l'ensoleillement. Elle est donc nulle à la nuit et à son maximum quand le soleil est au zénith.

#### 1.4.1 Principe de fonctionnement [18]

##### ☀ La cellule photovoltaïque

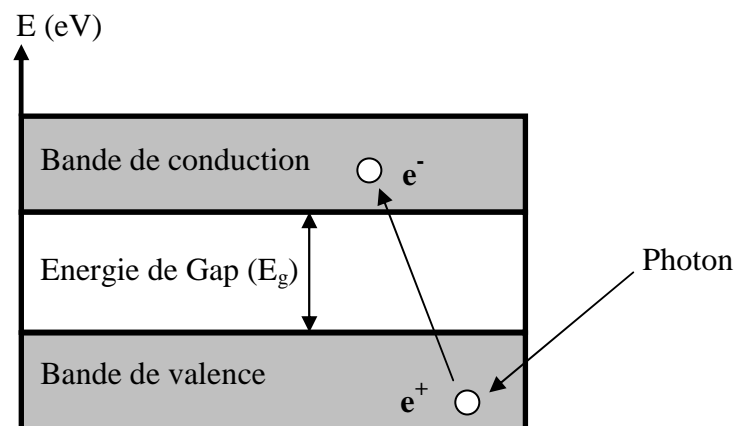
La cellule photovoltaïque est composée d'un matériau semi-conducteur qui absorbe l'énergie lumineuse et la transforme directement en courant électrique. Le principe de fonctionnement de cette cellule fait appel aux propriétés du rayonnement et celles des semi-conducteurs.

### 🚩 Le semi-conducteur

Un semi-conducteur est un matériau dont la concentration en charges libres est très faible par rapport aux métaux. Pour qu'un électron lié à son atome (bande de valence) devienne libre dans un semi-conducteur et participe à la conduction du courant, il faut lui fournir une énergie minimum pour qu'il puisse atteindre les niveaux énergétiques supérieurs (bande de conduction). C'est l'énergie du " band gap "  $E_g$ , en électron-volt (eV). Cette valeur seuil est propre à chaque matériau semi-conducteur et va de 1,0 à 1,8 eV pour les applications photovoltaïques. Elle est 1,1 eV pour le silicium cristallin et 1,7 eV pour le silicium amorphe.

Le spectre du rayonnement solaire est la distribution des photons-particules de lumière en fonction de leur énergie (inversement proportionnelle à la longueur d'onde). Le rayonnement arrivant sur la cellule solaire sera en partie réfléchi, une autre partie sera absorbée est le reste passera au travers de l'épaisseur de la cellule.

Les photons absorbés dont l'énergie est supérieure à l'énergie de la bande gap vont libérer un électron négatif, laissant un trou positif derrière lui. Pour séparer cette paire de charges électriques de signes opposés et recueillir un courant électrique, il faut introduire un champ électrique  $E$  de part et d'autre de la cellule



**Figure I.5 :** Schéma explicatif de l'effet photovoltaïque.

## I.4.2 Les différents types des cellules solaires

Il existe trois types principaux de cellules :

### I.4.2.1 Les cellules mono- cristallines

La cellule monocristalline qui s'approche le plus du modèle théorique : cette cellule est

effectivement composée d'un seul cristal divisé en deux couches. Les cellules monocristallines permettent d'obtenir de hauts rendements, de l'ordre de 15 à 22 %.

Ces cellules souffrent néanmoins des inconvénients:

- Méthode de production laborieuse et difficile, et donc, très chère.
- Il faut une grande quantité d'énergie pour obtenir un cristal pur.
- Une durée d'amortissement de l'investissement en énergie élevée (jusqu'à 7 ans).

#### **I.4.2.2 Les cellules poly-cristallines**

Les cellules poly-cristallines sont composées d'un agglomérat de cristaux. Elles aussi proviennent du sciage de blocs de cristaux, mais ces blocs sont coulés et sont dès lors hétérogènes. Les cellules poly- cristallines sont caractérisées par :

- Coût de production moins élevé.
- Nécessite moins d'énergie.
- Rendement de 13 % et jusqu'à 20 % au laboratoire.

#### **I.4.2.3 Les cellules amorphes**

Le silicium amorphe, apparu en 1976. Sa structure atomique est désordonnée, non cristallisée, mais il possède un coefficient d'absorption supérieur à celui du silicium cristallin. Cependant, ce qu'il gagne en pouvoir d'absorption, il le perd en mobilité des charges électriques (rendement de conversion faible).

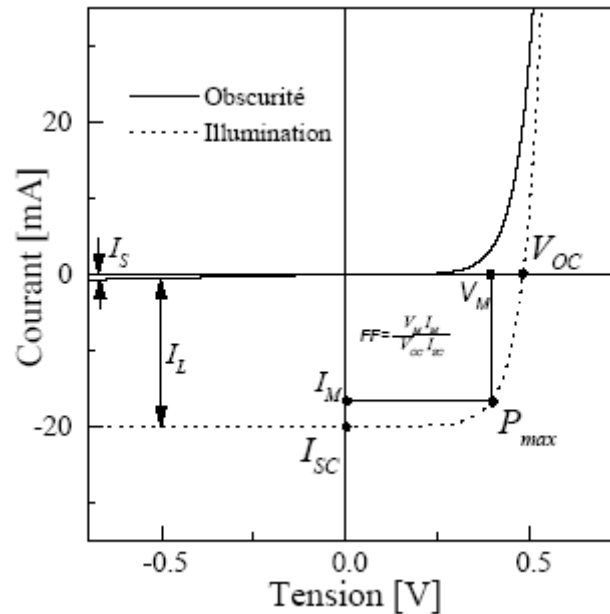
- Coût de production bien plus bas.
- Rendement seulement de 5 % par module et de 14 % au laboratoire.
- Fonctionne sous très faible éclairage.

Grâce à la technologie des nouveaux matériaux le tellure de cadmium (CdTe), l'arséniure de gallium (GaAs) ainsi que le diséléniure de cuivre et d'indium (CuInSe<sub>2</sub>) ont permis d'obtenir des photopiles ayant des rendements 38 % au laboratoire.

### **1.4.3 Paramètres physiques d'une cellule photovoltaïque**

#### **1.4.3.1 Caractéristique courant – tension**

Les cellules photovoltaïques sont caractérisées par des courbes courant - tension dans l'obscurité et sous éclairage. La figure I.6, représente une caractéristique classique d'une cellule photovoltaïque dans l'obscurité et sous illumination [19].



**Figure I. 6 :** Caractéristiques d'une cellule photovoltaïque dans l'obscurité et sous éclairage.

Dans l'obscurité, une cellule photovoltaïque est une diode (une jonction p-n) dont la caractéristique courant tension ( $I$ - $V$ ) est donnée par [20] :

$$I = I_s (e^{qV/nkT} - 1) \quad (\text{I.5})$$

Avec  $I_s$  le courant de saturation sous polarisation inverse,  $V = V_{\text{appliqué}} - V_{bi}$  ( $V_{bi}$  barrière de potentiel interne),  $T$  est la température,  $K$  la constante de Boltzmann et  $n$  est le facteur d'idéalité ( $0 < n \leq 1$  où 1 est le cas idéal).

Sous illumination, les paires électron – trous créés dans le semi-conducteur, sont balayées par le champ électrique interne et produisent un courant  $I_L$ . Le courant  $I_L$  passe dans le circuit extérieur à travers une résistance de charge  $R$ , ce qui induit auto - polarisation  $V$  de la cellule. Dans le modèle le plus simple (modèle linéaire), qui stipule la superposition des courants d'obscurité et d'illumination,  $I$  et  $V$  sont reliés par [20].

$$I = I_s (e^{qV/nkT} - 1) - I_L \quad (\text{I.6})$$

Les caractéristiques  $I$ - $V$  dans le noir et sous illumination d'une cellule solaire typique sont représentées dans la figure 1. A tension nulle, Le courant de court circuit  $I_{sc}=I_L$ . Pour une résistance de charge infinie, la tension en circuit ouvert  $V_{oc}$  vaut :

$$V_{oc} = nkT / q \ln(1 + I_L / I_s) \quad (I.7)$$

Pour un point  $(I_{Max}, V_{Max})$  de la courbe  $I$ - $V$ , la puissance utile  $P_{Max}$  dissipés sur la charge est maximale. C'est le point de fonctionnement usuel d'une cellule solaire.

### 1.4.3.2 Facteur de forme $FF$

On appelle facteur de forme  $FF$  le rapport entre la puissance maximale fournie par la cellule  $P_{Max}$ , dans les conditions d'éclairement, de température et de vitesse de circulation de l'air ambiant donné, et le produit du courant de court - circuit  $I_{cc}$  par la tension de circuit ouvert  $V_{co}$  (c'est-à-dire la puissance maximal d'une cellule idéale) :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{co} \times I_{cc}} \quad (I.8)$$

Où

$FF$  : Facteur de forme.

$P_{max}$  : puissance maximale aux bornes de la cellule PV.

$V_{co}$  : correspond à la tension en circuit ouvert.

$I_{cc}$  : Intensité de courant en court circuit.

### 1.4.3.3 Rendement $\eta$

Le rendement photovoltaïque est un facteur très important pour les composants photovoltaïques, il se définit comme étant le taux de conversion d'énergie des piles solaires. Le rendement est aussi le pourcentage de l'énergie solaire qui est convertie en électricité par l'intermédiaire d'une cellule solaire. Il caractérise ces composants et définit leur performance.

Le rendement de conversion photovoltaïque  $\eta$  est alors obtenu par la formule suivante :

$$\eta = \frac{P_{Max}}{p_i} = \frac{FF \times V_{co} \times I_{cc}}{p_i} \quad (I.9)$$

Où  $p_i$  est la puissance lumineuse incidente ( $W/cm^3$ ). Le rendement, souvent exprimé en pourcent.

**Bibliographie du chapitre I**

- [1] I. Y.Z. Dang, Y.F. Zheng, H. Duan, Y.F. Sun, Y.H. Chen, *Mater. Lett.* 59, 2398 (2005)
- [2] N. Hamdadou, A. Khelil, M. Morsli, J.C. Bernede, *Vacuum* 77(2), 151-156 (2005)
- [3] T. Harada, *J. Phys. Soc. Jpn.* 67, 1352 (1998)
- [4] H. Okamoto *ASM international journal of phase* Vol.12 No.3 1991.
- [5] Wilfried Schuster, Helga Mikler and Kurt. L. Komarek. *Springer Link* 1153-1170 (1979).
- [6] Deer, Howie et Zossman. *An introduction to the Roc minerals*. Longman:1996  
SBN 0582442109.
- [7] H.C. Granger, *US. Geol. Surv. Prof. Pap.* 550C. 133 (1966).
- [8] G. Kullerud, *Geoch. Cosmoch. Acta* 15,73 (1958).
- [9] E.Z. Buryanova, A.I. Komcov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 105, 812 (1955).
- [10] J. Pickard, B. Reuter, E. Reidel, J. Söchtig. *J. Solid State chemistry* 15, 366-368 (1975).
- [11] A. Liu, X. Chen, Z. Zhang, Y. Jiang, C. Shi. *Solid State Communication* 138 (2006)  
538-541.
- [12] H. J. Kwon, S. Thanikaikarasan, K. H. Park, C. Sanjeeviraja, Yong Deak kim. *Mater Electron* (2007) 19:1086-1091.
- [13] B. Ouertani, J. Ouerfelli, M. Saadoun, M. Zribi, M. Ben. Rabha, B. Bessaïs, H. Ezzaouia. *Thin Solid Films* 511-512 (2006) 457-462.
- [14] J. Y. Seto, "The electrical properties of polycrystalline silicon films",  
*J. App. Phy.* 46, 5247, 1978.
- [15] N. F. Mott and E. A. Davis Viola "Electronique process in non crystalline materials",  
(Oxford, Clarendon Press), p. 41, 1971.
- [16] B. Ouertani, J. Ouerfelli, M. Saadoun, B. Bessaïs, H. Ezzaouia, J. C. Bernède.  
*J. Solar Energy Material & Solar Cells* 87 (2005) 501-511.
- [17] Les Panneaux solaires photovoltaïques. htm
- [18] La cellule photovoltaïque – CERDECAM. fichier.htm
- [19] C. Ballif. Thèse de Doctorat N° 1787 (1998). Lausanne, EPFL
- [20] S.M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, Wiley, N.Y., 1981

# Chapitre II

## Croissance des matériaux

Ce chapitre s'articule sur deux parties : la première est consacrée aux généralités sur les couches minces. La deuxième concerne la mécanosynthèse et, en particulier les paramètres qui la gouvernent, elle donne un aperçu de modèle qui explique son fonctionnement.

## II.1 Généralités sur les couches minces

### II.1.1 Définition d'une couche mince

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [1]. La différence entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnelle sera important, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons les métaux, alliages, composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même s'il arrive parfois que l'on sépare le film mince dudit support). En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le substrat (surface de condensation du film influence) dépend fortement des propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi, un film mince d'un même matériau, de même épaisseur, pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple. Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante : une couche mince est anisotrope par construction.

En pratique, on peut distinguer deux grandes familles de méthodes d'élaboration de couches minces, celles qui font appel à un gaz porteur pour déplacer le matériau à déposer d'un récipient au substrat et qui s'apparentent aux techniques de diffusion utilisées dans la fabrication des composants actifs, et celles qui impliquent un environnement à pression très réduite et dans lesquelles le matériau à déposer sera véhiculé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique.

### II.1.2 Mécanisme de formation d'une couche mince

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance. Les séquences de croissance se décomposent comme suit [2]:

- Les espèces, au moment de l'impact sur le substrat, perdent leur composante de vitesse de déplacement et sont absorbées physiquement sur la surface du substrat.

- Initialement, les espèces absorbées ne sont pas en équilibre thermodynamique avec le substrat, et se déplacent donc sur sa surface. Pendant ces déplacements, et lorsqu'elles arrivent dans des sites favorables ; elles créent des amas (clusters).

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

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

- L'étape suivante dans le processus de formation de la couche mince s'appelle la coalescence. Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. On peut, pendant

cette étape, observer la formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlot plus anciens.

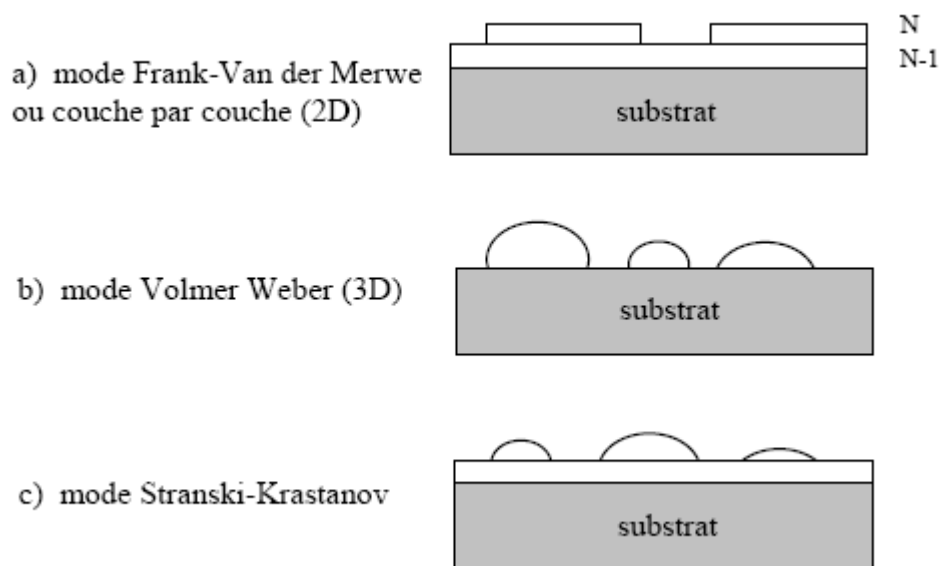
- Les îlots deviennent des îles qui continuent à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre elles. Dans cette étape, la structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue a formé lorsque les trous et les canaux se remplissent.

Dans la plupart des cas observés, la croissance des couches minces peut s'effectuer schématiquement suivant l'un des trois modes suivants [3]:

➤ Le mode bidimensionnel (2D) ou couche par couche dit croissance **Franck-Van der Merwe**. Dans le cas d'une croissance 2D idéale, la croissance de la couche N ne se fait que lorsque la couche (N-1) est totalement remplie (Figure II.1 a), la surface reste alors atomiquement plane [4].

➤ Le mode de croissance tridimensionnel (3D) ou **Volmer-Weber**. Dans ce cas, les atomes de la phase vapeur en se condensant sur la surface du substrat peuvent nucléer et former d'îlots (Figure II.1b). Ces îlots peuvent ensuite coalescer pour former un film plus ou moins continu. Ce mode apparaît quand les atomes sont plus fortement liés entre eux et qu'ils ne le sont avec le substrat [4].

➤ La couche **Stranski-Krastanov** (combinaison des deux modes précédents). La croissance débute couche par couche puis, au-delà d'une certaine épaisseur critique, elle devient 3D (figure I.1c).



**Figure II.1** : Modes de croissance des couches minces.

Si les grains sont orientés d'une manière aléatoire, les couches seront dites polycristallines. Toutefois, si la dimension des grains est très faible (de l'ordre de 20 Å), les couches auront des structures amorphes (noncristallines). Il est à noter que, même si l'orientation des différents îlots est la même sur l'ensemble de la surface du substrat et que ce dernier soit un monocristal, on n'obtiendra pas une couche monocristalline. Dans ce cas, la couche sera formée de grains monocristallins orientés parallèlement les uns par rapport aux autres et reliés par des joints de grains à faible angle. Ces couches sont appelées épitaxiales / monocristallines. D'autres causes pouvant engendrer des défauts dans les couches minces telles que [2].

- ❖ Une grande différence entre les paramètres de maille de la couche et ceux du substrat.
- ❖ La présence de contraintes importantes dans la couche.
- ❖ La prolongation dans la couche de dislocations présentes à la surface du substrat.

Après qu'une couche continue se soit formée, la croissance anisotropie s'effectue perpendiculairement à la surface du substrat sous forme de colonnes cylindriques. Le diamètre de ces colonnes est principalement déterminé par la densité initiale de nucléation. Toutefois, s'il se produit des recristallisations pendant la phase de coalescence, la quantité moyenne de grains par unité de surface de la couche sera inférieure à la densité initiale de nucléation. Pour des couches d'épaisseur inférieure à un micron, la dimension perpendiculaire à la surface des grains sera pratiquement égale à l'épaisseur de la couche. Pour des couches plus épaisses, une nucléation se produit à la surface des grains et chaque colonne verticale va croître d'une manière multigranulaire, avec des déviations possibles de la croissance perpendiculaire.

### II.1.3 Procédure de dépôt des couches minces

Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent trois étapes successives, comme le montre la figure II.2. La source qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs "pulvérisation". L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD " Physical Vapor Deposition". La source solide est occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique. Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées. Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connues sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur, i.e. CVD " Chemical Vapor Déposition "[5].



En conséquence, dans le vide, l'uniformité du flux qui arrive sur le substrat est déterminée par la géométrie, tandis que dans un fluide il est déterminé par le débit du gaz et par la diffusion des molécules de la source dans les autres gaz présents. Souvent, les procédés qui utilisent un vide poussé sont équivalents aux procédés PVD alors que ceux qui utilisent un débit fluide sont des procédés CVD. Cette définition n'est pas toujours confirmée. Il existe plusieurs procédés de dépôt physique en phase vapeur qui opèrent dans un vide poussé, d'autres, comme l'ablation laser et la pulvérisation opèrent souvent à des grandes pressions caractéristiques du fluide. De la même manière on trouve que la majorité des procédés de dépôts par CVD opèrent à des pressions modérées, l'épitaxie à transmission chimique " Chemical Beam Epitaxy", quant elle, opère dans un vide.

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

La troisième étape dans les méthodes d'élaboration des films minces est le dépôt du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence comme il est décrit dans le paragraphe précédent (paragraphe II.1.2). Le comportement de déposition est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les trois principales conditions de la surface du substrat. Ces dernières sont l'état de surface "Rugosité, niveau de contamination, potentiel chimique avec le matériau qui arrive", la réactivité du matériau arrivant sur cette surface " Coefficient de collage" et l'énergie déposée sur la surface " Température de substrat, Photons, Ions positifs".

#### **II.1.4 Méthodes générales de dépôt de couches minces**

On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces : les méthodes physiques, telles que la pulvérisation ou l'évaporation, et les méthodes chimiques, comme la CVD (*Chemical Vapor Deposition*). Les méthodes physiques sont en général utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement (vitesse de dépôt plus grande). La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure II.4.

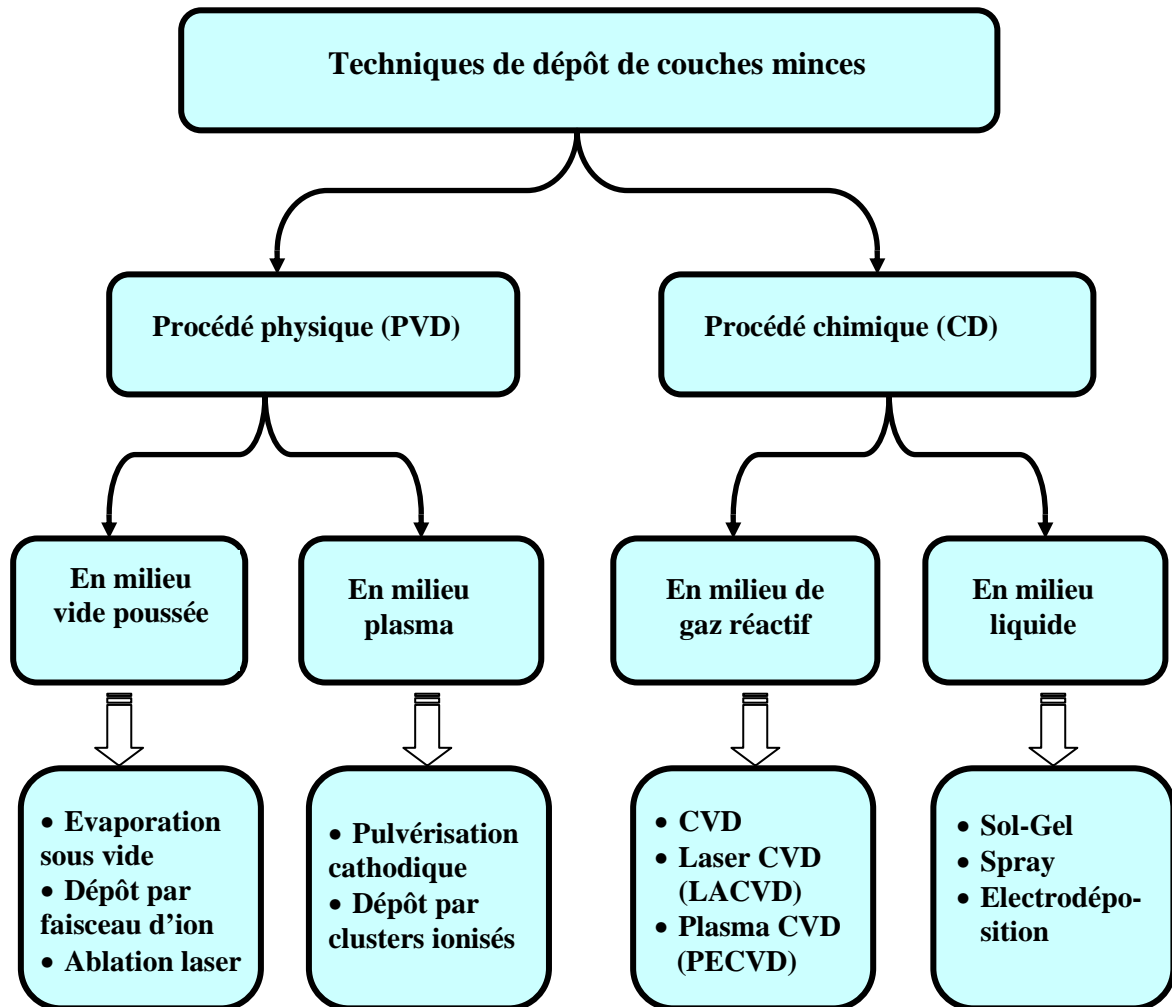


Figure II.4 : Les principaux procédés de dépôt de couches.

### II.1.4.1 Les méthodes de dépôt par voie physique (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeurs consiste à utiliser des vapeurs du matériaux à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat quelconque. Le transport des vapeurs de la cible au substrat nécessite un vide assez poussé pour transporter les atomes de la cible vers le substrat en évitant la formation de poudre liée à une condensation en phase homogène.

#### II.1.4.1.1 L'évaporation

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer le matériau : à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, à l'aide d'un faisceau d'électron intense et énergétique, typiquement 5 à 10 KeV [6] ou à l'aide d'un laser. Le premier sert à l'évaporation de matériau facile à fondre et le deuxième sert à l'évaporation de matériaux réfractaires. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat mais aussi du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minutes. Le schéma de principe est présenté sur la figure II.5. Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faible variations d'épaisseur), on tourne en permanence les substrats. L'évaporation thermique est une méthode particulièrement appréciée car elle conduit à l'élaboration de matériaux très purs et d'autant plus que la pression pendant le dépôt est faible.

L'évaporation est la méthode la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin du plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent : il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. Dans le cas de l'évaporation par faisceau d'électrons, les rayons X émis peuvent être à l'origine de défauts cristallins [7].

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car elle conduit à l'élaboration de matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression pendant le dépôt est faible. La pression dans les systèmes d'évaporation classiques demeure le plus souvent inférieure à  $10^{-6}$  torr pendant le dépôt et elle est particulièrement basse dans les systèmes d'épitaxie par jets moléculaires.

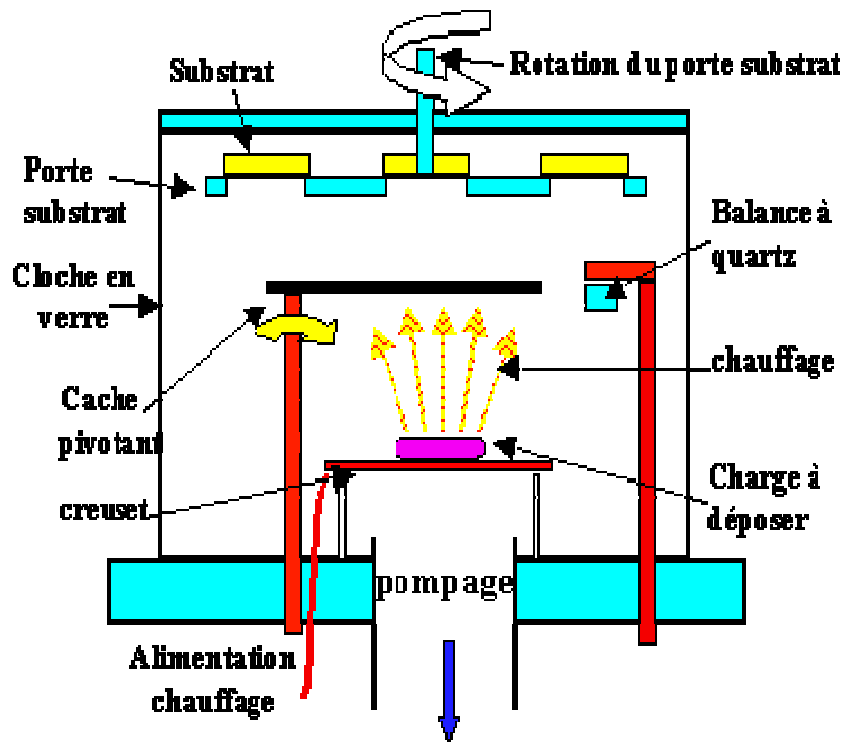


Figure II.5 : Bâti de dépôt par évaporation thermique.

#### II.1.4.1.2 Implantation d'ions

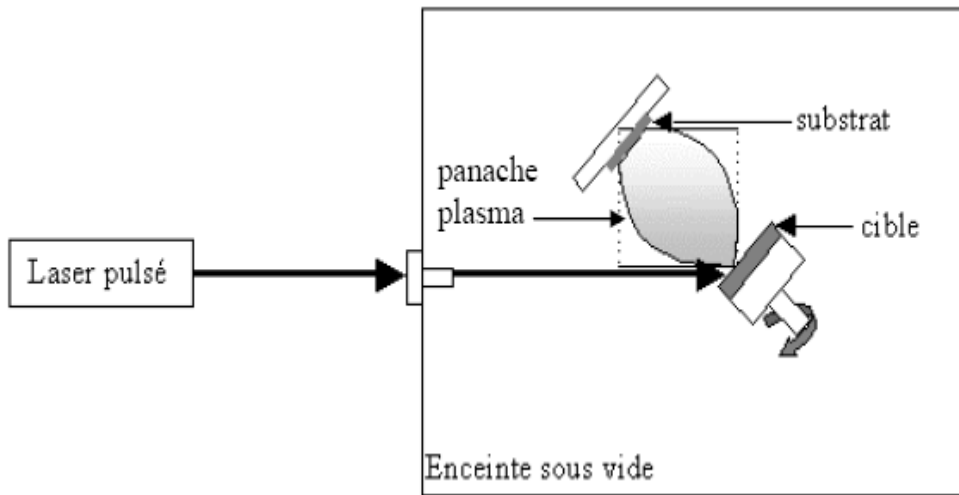
C'est un procédé de haute énergie, Des espèces atomiques choisies sont ionisées puis accélérées dans un champ électrique à des énergies allant de 10 à 1000 keV. La pénétration des ions est de 1 à 2  $\mu\text{m}$ . Les principaux avantages de cette technique sont :

- Hautes températures non requises donc absence de distorsions thermiques.
- Absence d'interface donc pas de problème de décohésion.
- Espèces implantées finement dispersées.
- Peut être suivi et contrôlé électriquement pendant tout le traitement au contraire d'un traitement thermochimique.

#### II.1.4.1.3 Ablation laser

Cette technique a été proposée par l'équipe de Bell Core [8] et rapidement appliquée par d'autres groupes. Le principe de l'ablation laser ou PLD (de l'anglais *Pulsed Laser Deposition*) (figure II.6) consiste à focaliser un laser sur une cible massive en rotation du matériau que l'on veut déposer. Lorsque sa puissance est suffisamment élevée. Une certaine quantité de matière est

éjectée de la cible, perpendiculairement à sa surface, pour former un nuage de matière (panache plasma) qui va se déposer sur le substrat chauffé placé en vis-à-vis.



**Figure II.6 :** Principe de l'ablation laser.

Tout le processus d'ablation laser peut être décrit suivant quatre grandes étapes :

1. L'interaction photon laser-cible.
2. La formation de panache plasma.
3. L'expansion de panache.
4. L'interaction panache plasma-substrat.

Avantages :

- Conservation de la stoechiométrie de la cible.
- Très bonne adhérence (procédé énergétique)
- Pureté des dépôts.
- Cristallisation in-situ.

Inconvénients :

- Inhomogénéité en épaisseur sur la grande surface.
- Vitesse de dépôt faible.

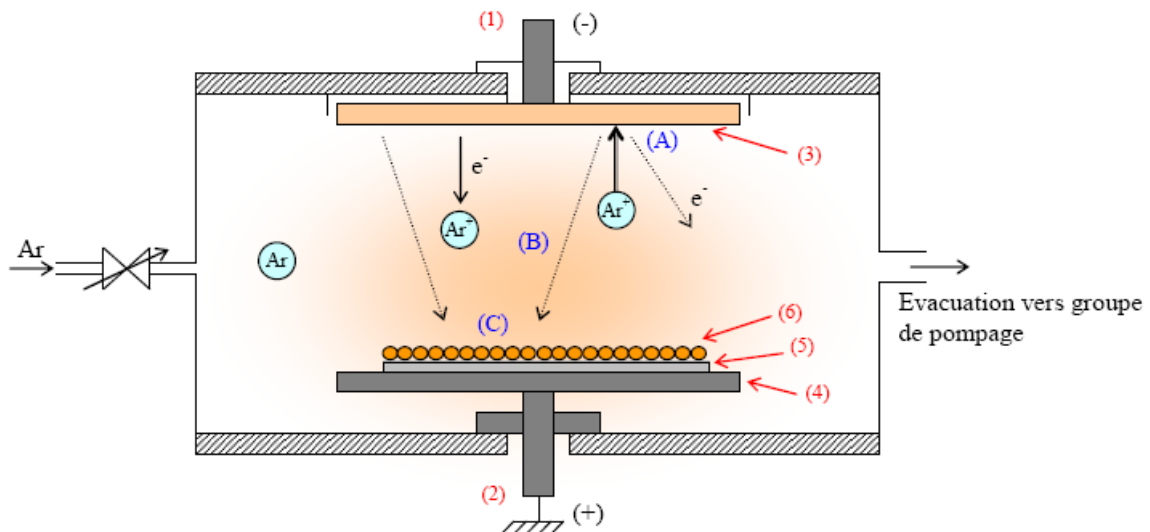
#### II.1.4.1.4 Epitaxie par jets moléculaire (MBE : Molecular Beam epitaxy)

La technique permet de réaliser des dépôts monocristallins et des homo-épitaxies (matériau A sur support A) à basse température (400-600°C pour Si). Les basses températures d'épitaxie impliquent de travailler avec des vitesses lentes (quelques Å/s) afin de laisser le temps aux atomes arrivent à la surface de migrer par diffusion de la surface vers des sites cristallographiques. Pour obtenir des films purs, compte tenu de ces vitesses lentes, il est donc nécessaire de travailler avec des vides très poussés, appelé UHV (Ultra-High-Vacuum), plus précisément à  $10^{-10}$  torr. Le principe de dépôt est d'évaporer le matériau que l'on veut déposer en le chauffant par effet Joule, par rayonnement (cellule Knudsen) ou par bombardement électrique (canon à électrons). En outre, sous un UHV, le libre parcours moyen parcouru par un atome est très grand, ce qui implique que les flux d'atomes évaporés sont directionnels, les atomes se déplaçant en ligne droite sans aucun choc avant de se déposer sur le substrat. C'est pour cette raison qu'on parle de jets moléculaires ou atomiques. Un tel vide impose de grosses contraintes (problème des frottements mécaniques sous UHV, dégazage, transfert des échantillons) qui rend cette technique lourde et demande un savoir-faire important. Néanmoins, cette technique permet de réaliser couramment des hétéro-épitaxies (dépôt B sur un support A différent), compte tenu des faibles températures d'épitaxie qui éliminent le mécanisme d'interdiffusion de A et B. De plus, elle présente l'avantage d'utilisation des techniques d'analyses in-situ afin d'obtenir des informations sur la structure, la topographie et la composition de la couche durant la croissance. Cette technique, comme la pulvérisation cathodique, est couramment utilisés pour la synthèse de couches minces magnétiques [9].

#### II.1.4.1.5 La pulvérisation cathodique (Sputtering)

Dans cette méthode (figure II.7), le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible) [10]. Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stoechiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [11].

L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites.



- Légende :
- (1) : cathode (portée à une tension négative).
  - (2) : anode (généralement liée à la masse).
  - (3) : matériau cible.
  - (4) : porte-substrat.
  - (5) : substrat.
  - (6) : matériau pulvérisé déposé sous forme de couche mince sur le substrat.

**Figure II.7** : Représentation schématique d'une enceinte de pulvérisation cathodique.

#### II.1.4.2 Les méthodes de dépôt par voie chimique (CD)

Contrairement à la PVD, le procédé de dépôt chimique ou CD (*Chemical Deposition*) n'utilise pas une source de vapeur solide mais un précurseur gazeux. La première utilisation industrielle (dépôt en tungstène pour la réalisation de lampe incandescence) date de 1893.

### II.1.4.2.1 En phase vapeur : CVD

Le principe de CVD est d'apporter au contact d'un substrat chauffé sous vide, une vapeur constituée d'un gaz neutre (azote, argon ou hydrogène par exemple) et des composés contenant les éléments constitutifs de la couche mince recherchée. Les précurseurs vont se décomposer, via une ou plusieurs réactions chimiques initiées en phase vapeur, pour former un dépôt solide. Cette synthèse s'effectue directement au contact du substrat puis de la couche en cours de croissance. Il s'agit d'une technique nécessitant l'existence de composés vaporisables contenant les éléments à déposer.

Plusieurs variantes de la technique CVD sont distinguées selon que le substrat est chauffé à très haute température (*High Temperature Chemical vapour Deposition* : HTCVD), à basse température comme la température ambiante par exemple (*Low Temperature Chemical Vapour Deposition* : LTCVD), selon l'utilisation d'un plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* : PECVD) ou selon l'utilisation des précurseurs organométalliques : on parle alors de MOCVD.

La réaction peut se décomposer en quatre phases :

1. Transport des espèces réactives gazeuses vers le substrat.
2. Adsorption de ces réactifs sur la surface.
3. Réaction en phase adsorbée et croissance du film.
4. Désorption des produits secondaires volatils, transport et évacuation des produits gazeux.

Les avantages de ce procédé sont la facilité d'obtenir un assez grand nombre d'éléments ou de composés chimiques, et la bonne qualité des couches. Cependant, elles sont souvent contaminées par des gaz très réactifs issus de la réaction chimique. De plus, tous les matériaux ne peuvent être déposés par CVD.

### II.1.4.2.2 Le Sol-Gel

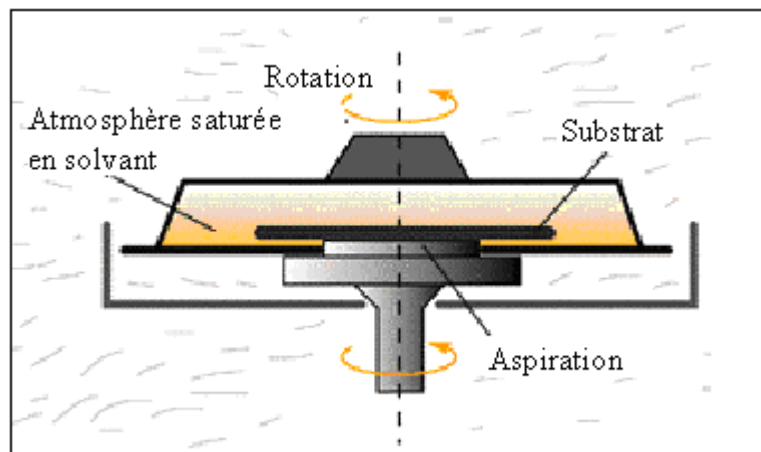
Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (Sol) à partir des précurseurs chimiques en solution. Ces « Sols » vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état « Gel ». Ces gels dits « humides » sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un

aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (Xérogel). Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :

- Le spin-coating ou centrifugation, consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt dépend non seulement de la vitesse de rotation du substrat mais aussi de la durée de dépôt (figure II.8).

- Le dip-coating ou trempée, moins utilisé, consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt.

Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour le cristalliser [12].



**Figure II.8 :** Dispositif expérimental de dépôt par spin-coating.

### II.1.4.2.3 Electrodeposition

L'électrodeposition consiste à déposer une couche sur un substrat conducteur, à partir d'un bain électrolytique contenant les éléments désirés. Le dépôt se fait électrolytiquement soit à courant imposé, soit à potentiel imposé. C'est une méthode peu coûteuse. La possibilité de contrôle apporté par le choix de la valeur du potentiel de dépôt, ainsi que le jeu sur la composition de la solution font espérer que l'on pourra aboutir à la production de couches de bonne qualité. De plus le dépôt se fait à basse température ce qui n'est pas le cas pour les techniques par voie sèche. Enfin, les matériaux précurseurs peuvent être purifiés par électrolyse et des couches uniformes et de grandes surfaces peuvent être obtenues.

## II.2 Méthodes d'élaborations des poudres par mécanosynthèse

Les matériaux peuvent être préparés par différentes méthodes à savoir : la fusion, Bridgeman, Czochalaski... Dans toutes ces techniques, une grande quantité d'énergie est demandée aussi bien qu'une longue durée de temps. En plus, l'écart entre les points de fusion entraîne de composition nonstoechiométrique par ces techniques. La mécanosynthèse (MS) est utilisée généralement pour produire de matériaux particuliers. Ceci inclut, par exemple, les nanomatériaux, les composés amorphes et les phases instables et métastable [13-16]. MS est un processus de broyage sec dans lequel un mélange de poudre métallique et non-métallique est déformé dans une atmosphère contrôlée, sous une charge de balle hautement énergétique, pour produire une poudre métallique. Les quelques restrictions thermodynamiques sur la composition nous donne une grande variété de possibilités pour la combinaison des propriétés [17], même pour les éléments immiscibles [18]. Les températures atteintes dans MS sont très basses, et ainsi ce processus à basse température réduit les cinétiques de réaction, permettant la production de matériaux amorphe [17]. Ceci montre la difficulté de préparation des compositions binaires lorsqu'il y a une grande différence au niveau du point de fusion des constituants, comme dans le cas du fer et du sélénium, on peut le surmonter en utilisant la technique MS. Cependant, avec les matériaux pauvre en cristal produits par MS, divers problèmes se posent : (i) le produit final contient de défauts et de contraintes superposés et par conséquent le traitement thermique et nécessaire pour améliorer la relaxation structurelle ; (ii) la taille moyenne des cristallites atteinte dans MS est très petite (en nanomètres), ce qui va compliquer l'interprétation de la diffraction de rayons X (XRD) à cause de l'élargissement des pics.

MS a divers avantages intrinsèques, comme le traitement à basse température, le contrôle facile de la composition, équipement relativement peu coûteux. Quoique la technique MS est relativement simple, le mécanisme physique impliqué n'est pas encore complètement compris. Pour exploiter cette technique dans les applications industrielles, une meilleure compréhension de ces mécanismes physiques est nécessaire.

Du point de vue structural, les matériaux nanostructurés peuvent être vus comme étant composés de deux composants, l'un est le cristalline, d'une dimensions de l'ordre de quelques nanomètres, qui conserve la structure du volume du cristal, et l'autre inter-facial, composés des centres des défauts. Ceci a causé une polémique dans la littérature. Gleiter [19] l'a décrit en se basant sur un modèle gazeux tandis que d'autres auteurs [20] l'on rejeté. Le nombre d'atomes dans les deux composants est similaire. A cause de ce fait, les propriétés des matériaux nanostructurés sont fortement dépendantes du composant inter-facial. Du point de vue

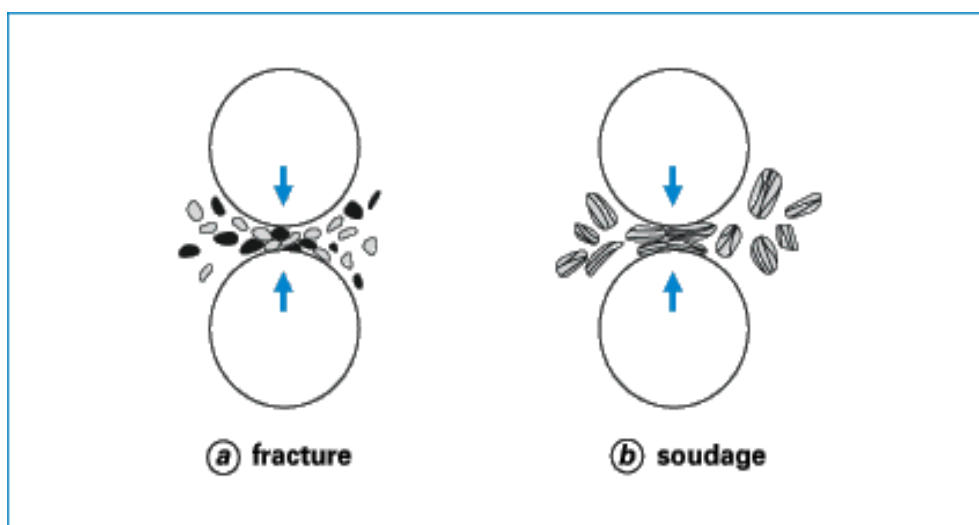
technologique, la manipulation des composants inter-faciaux rend possible la conception des matériaux avec des propriétés physiques souhaitées pour des applications spécifiques [21-22]

### II.2.1 Définition de la mécanosynthèse

La mécanosynthèse (MA, Mechanical Alloying) est une technique d'élaboration des matériaux homogènes en poudre par des moyens mécaniques, ayant comme départ des mélanges de poudres des éléments [23-24]. Cette technique permet de synthétiser des matériaux à l'échelle nanométrique, difficile à obtenir par des méthodes classiques telles que la fusion-solidification. Le processus de synthèse par broyage a été décrit comme étant une succession d'événements de soudage et de fracture ce qui permet la formation de structures avec des tailles de grains nanométriques [25]. La poudre obtenue peut être compacter ou évaporer pour former une couche mince.

### II.2.2 Principe de la mécanosynthèse

Le mouvement de rotation du plateau et de la jarre, d'une façon opposée, induit des chocs répétés entre les billes - billes et billes- paroi de la jarre, à cet effet, les poudres sont piégées et écrasées entre bille-bille ou entre bille-paroi de la jarre, et lors du broyage les particules de la poudre sont respectivement aplaties, soudées, fracturées et ressoudées entre elles (Figure II.9), donc les poudres sont soumises à une déformation plastique, et l'action combinée du soudage et de cisaillement et de l'élévation locale de la température à l'intérieure de la jarre augmente la mobilité atomique et la création des défauts atomiques qui facilite la diffusion [26] et induit des transformations de phases, tel que l'introduction d'un grand nombre de défauts cristallins.



**Figure II.9 :** Schéma de la dynamique, fragmentation et de ressoudage des poudres lors du broyage.

Quand le produit final est obtenu entre les processus de soudage et fracture, un équilibre est établi, ce qui conduit à une dimension stable pour les particules. Cette dimension minimale de grains est probablement donnée par l'impossibilité de la propagation et nucléation des fissures dans la cristallite [26].

Il existe trois types de mélanges de départ qui ont été décrits : systèmes ductile - ductile, ductile - fragile et fragile - fragile.

### **Système ductile – ductile**

Au début, les particules s'aplatissent, et forment des structures lamellaires qui se soudent entre elles. Ces structures sont ensuite fragmentées par la continuation du broyage, et l'épaisseur des lamelles décroît. Après un broyage suffisamment long, le mélange réalisé devient de l'ordre atomique [27, 28].

### **Système ductile - fragile**

Le composé ductile est laminé et celui fragile est fragmenté dans la première étape, suivi par l'incorporation du composé fragile entre les lamelles du composé ductile. Avec la poursuite du broyage, ce mélange est fragmenté, suivi par une distribution uniforme du composé fragile dans la matrice ductile et en final il est possible de réaliser un mélange au niveau atomique (un vrai alliage ou un composé intermétallique) [27, 28].

### **Système fragile – fragile**

Normalement ces poudres ne peuvent pas être alliées par broyage mécanique [28], mais sous l'influence de la température, il est possible de faire une activation thermique accompagnée par une diminution de la taille des particules quand la poudre moins fragile peut se comporter comme les matériaux ductiles (limite de fragmentation).

## **II.2.3 Les différentes étapes de la mécanosynthèse**

Suivant la morphologie des particules de la poudre broyée, le processus de la mécanosynthèse a été divisé en cinq stades différents (figure II.10) [29].

### **Période initiale**

Durant les premières heures de broyage, les particules de poudre sont constituées des lamelles alternées des éléments de départ. La taille des particules peut varier de quelques microns à 100  $\mu\text{m}$ .

### Période dominée par le soudage des particules

Augmentation significative de la fraction des grosses (Plaquettes) qui sont constituées de lamelles alternées des éléments de départ. Les particules les plus fines, dont la fraction ne change pas et ce sont en majorité des paillettes constituées par les éléments de départ non combinés.

### Période de formation de particules équiaxes

Les particules les plus grosses évoluent vers des dimensions plus équiaxes et les particules constituées par les éléments de départ non combinés disparaissent en grande partie.

### Période de convolution aléatoire des lamelles

Les lamelles linéaires au cours des étapes précédentes s'entremêlent et prennent des formes plus sinueuses qui sont dues au soudage de particules équiaxes. La dureté augmente et la fraction des grosses particules diminue.

### Période de synthèse en régime stationnaire

A cette période du broyage, l'homogénéité interne des particules augmente quelle que soit la taille de ces dernières, et la distribution de taille des particules reste stationnaire.

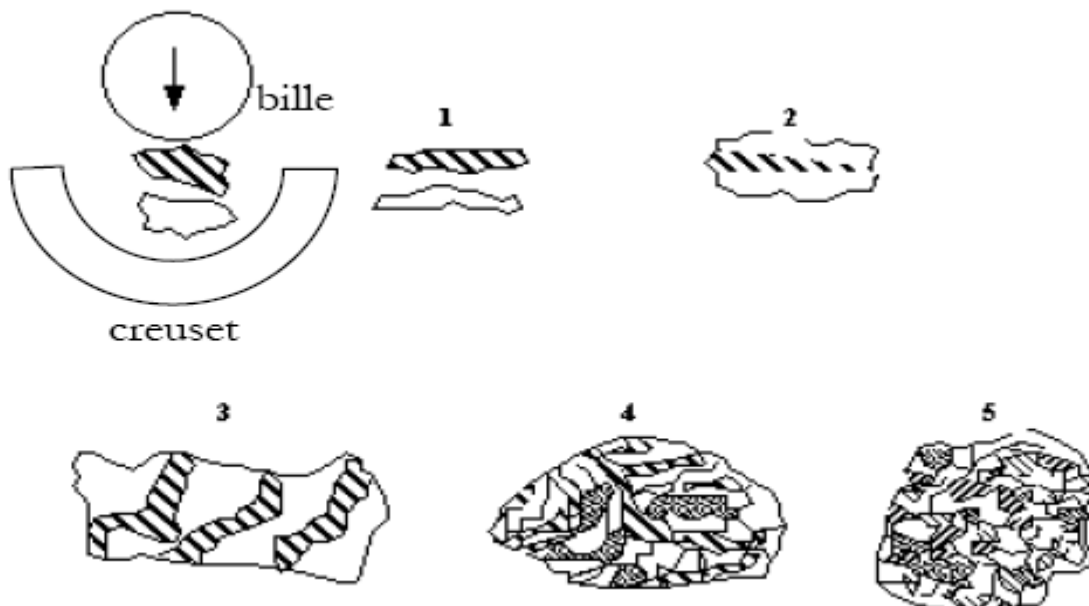


Figure II.10 : Les cinq étapes de la mécanosynthèse [29].

### II.2.4 Les paramètres impliqués dans la mécanosynthèse [30]

Les mécanismes de formation des alliages par la mécanosynthèse relèvent d'une grande complexité. En effet, le broyage est un processus mettant en jeu un grand nombre de phénomènes et faisant intervenir de nombreux paramètres qui ne sont pas complètement indépendants les uns des autres et qui affectent, de façon directe ou indirecte, le produit final. Parmi ces paramètres :

- **L'énergie de broyeur** dépend de chaque type de broyeur. En principe une énergie élevée conduit à une obtention plus rapide du produit final. L'énergie de broyeur nous donne un autre paramètre important : la vitesse du broyage. Une vitesse trop grande fait que les billes restent collées sur les parois sans agir sur la poudre et fait croître la température de la jarre, avec des effets négatifs sur le produit final (par exemple oxydation).

- **La nature des billes et des jarres** considère le type d'acier des billes, leur dimension et leur nombre ont des influences sur l'efficacité du broyage.

- **Le rapport masse bille/masse poudre** influence la formation des phases dans les poudres broyées. Il peut varier entre 1/1 jusqu'à 220/1, avec la croissance de ce rapport il est possible de réduire le temps nécessaire pour obtenir le produit final.

- **Le degré de remplissage** de la jarre avec les billes est un autre facteur important dans le broyage mécanique. Un remplissage trop faible ou trop grand diminue l'efficacité du processus ; un taux optimal de remplissage est trouvé à 50-60 % du volume de la jarre. Le produit final peut dépendre du taux de remplissage de la jarre avec les billes.

- **L'atmosphère** dans laquelle se poursuit le broyage peut influencer la nature du produit final, mais aussi sa taille. En général, des gaz inertes sont utilisés (Ar, He) pour éviter la contamination, mais aussi l'air, N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub> pour produire des nitrures, hydrures, oxydes, etc. Il a été trouvé que les gaz inertes peuvent créer des défauts dans la poudre, mais aussi qu'ils peuvent être « emprisonnés » dans le composé final. En fonction de la nature de l'atmosphère de broyage la mécanosynthèse peut être réalisée en environnement sec (Ar, He, N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>) ou humide (des composés organiques peuvent être introduits par exemple dans de gaz inerte).

- **Temps de broyage** c'est le paramètre qui décrit l'intervalle de temps nécessaire pour obtenir le produit final. Il dépend du type de broyeur utilisé, du mode d'action des billes sur la poudre (collisions élastiques ou frottements) et de la température de broyage.

- **Broyage continu ou séquentiel** : le broyage continu peut conduire à l'obtention d'un produit différent de celui obtenu pour un broyage avec des pauses.

- **Agents de contrôle du processus** : L'utilisation des agents de contrôle du processus peut conduire à une taille de cristallite déterminée, par la régulation des processus de soudage à froid, mais avec des effets contaminants sur la poudre finale.

- **La température** de broyage a aussi une influence sur la formation de l'état final du produit. Une température élevée fait que la taille des cristallites augmente mais réduit leurs contraintes et la solubilité dans l'état solide. La température varie pendant le processus de broyage ; une température plus haute pendant la période de formation du produit final est observée. Il est constaté l'existence d'une différence entre la température des billes et celle de la paroi et entre différents types des poudres broyées (ductiles, fragiles).

- **La contamination** est le grand défi de la mécanosynthèse, parce qu'elle est toujours présente. Parmi les facteurs qui contribuent à la contamination des poudres citons :

- ✓ Les billes et les jarres - contamination en fer, dépendante de l'énergie du broyeur, du temps de broyage et la température qui est atteinte dans la jarre.
- ✓ Les poudres broyées – la nature de ces poudres, la dimension des particules, le type de poudre (fragile, ductile).
- ✓ L'atmosphère de broyage - réaction avec la poudre broyée et obtention des produits indésirés.
- ✓ Agent de contrôle du processus – généralement des produits organiques ajoutés en proportion de 1- 5 % massique aux poudres broyées qui forment des produits incorporés dans le composé final.
- ✓ Température de broyage.
- ✓ Temps de broyage.

**Bibliographie du chapitre II**

- [1] L.Holland, Vacuum deposited thin films, Chapman & Hall, London (1966).
- [2] A. Richard, A.A. Durant. Les interactions ions énergétiques-solides, édition INFINE.
- [3] J.M.Bermond, Metallic Multilayers (Eds.A. Chamberod et J. Hillairet), Materials Science Forum 59-60, p1 (1990).
- [4] [Http://www.Phys.polymtl.ca/Desjardins/MODEL.HTM](http://www.Phys.polymtl.ca/Desjardins/MODEL.HTM)
- [5] Thèse de doctorat Attaf Université de Constantine 2000.
- [6] D. Bouchier, thèse (Orsay, 1985) p.122.
- [7] A. Bosseboeuf, Thèse (Orsay, 1989) p. 223.
- [8] D.Dijkkamp, Y.H.Min-Lee et W.L.Mc, Appl. Phys.Lett.51, 619(1987)
- [9] Introduction aux couches mince et réseaux (stéphane Andrieu). Ecole franco-romaine Magnétisme des systèmes nanoscopique et structure hybrides-brasov(2003).
- [10] N. Nakamura, H. Nacaragawa, K. Kochida, M.Nijja, Proceeding of the 5<sup>th</sup> international Display Workchops, (1998) 511.
- [11] P.Fons, K.Iwata, A.Yamada, L. Matsubara, S. Niki, K.Nakahara, T.Tanabe and H. Takasu. App.Phys.Lett.77 (2000) 1801.
- [12] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000-1156. IEEE (1991).
- [13] J.C. de Lima, et al, Alloy compd 234 (1996) 43.
- [14] A.W.Weeber, H.Bakker, Physica B 153 (1988) 93.
- [15] D.K. Mukhopadhyay, et al, Scripta Metall. Mater.30 (1994) 133.
- [16] A.R. Yavari, et al, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 2235.
- [17] J.M. Poole, J.J. Fischer, Mater. Technol.9 (1994) 21.
- [18] M.Abbate, et al, J.Phys :condens. Matter 13(2001) 5723.
- [19] H. Gleiter, Nanostruc. Mater.1 (1992) 1.
- [20] E.A. Stern et al. Phys. Rev. Lett. 75 (21) (1995) 673.
- [21] T.A. Grandi, et al. Solid State Commun. 110 (1999) 673.
- [22] T.A. Grandi, et al. Solid State Commun. 112 (1999) 359
- [23] Suryanarayana, Mechanical alloying and milling. Progress mater. Sci. 46 (2001)1-18
- [24] Suryanarayana, Mechanical alloying and milling. Marcel Dekker, USA? 2004.
- [25] R. M. David and .C. C. Koch, Scripta Metall. Vol 21.19A (1988).
- [26] I. Chicinas, C. Nitray, vol 2 (2000) 637-642.
- [27] C. C. Koch, J. D. Withenberger, Review mechanical milling/alloying of intermetallics,

Intermetallics 4(1996) 339-355.

- [28] R. Watanabe, H. Hashimoto, G . G. Lee, Computer simulation of milling ball motion on mechanical alloying (Overview), Materials transactions; JIM, Vol.No. 2 (1995) 102-109
- [29] E. Gaffet, F. Bernard, J.-C. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caër, J.- L. Guichard, P. Delcroix, A Mocellin and O. Tillement, "Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis", J. Mater. Chem. 9 (1999), 305-314
- [30] P.Florain. Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier, Grenoble. France, 2008

# Chapitre III

Méthodes expérimentales et  
techniques de caractérisations

Différentes méthodes d'élaboration des matériaux de  $\text{FeSe}_2$  ont utilisées à savoir : l'électrodéposition [1], l'épitaxie par jet moléculaire [2], la mécanosynthèse [3], sélénisation de films de fer déposé par évaporation thermique [4], sélénisation de films d'oxyde de fer obtenues par spray pyrolysis [5, 6]. Ce chapitre est constitué de deux parties, la première est consacrée aux conditions d'élaboration des poudres et le dépôt des couches minces par évaporation thermique. Dans la seconde nous présenterons les différentes techniques de caractérisations utilisées.

### III.1 Préparation des poudres de $\text{FeSe}_2$ par mécanosynthèse

L'élaboration des poudres  $\text{FeSe}_2$  a été réalisée à partir de poudres élémentaires pures de Fe (pureté de 99.98 %) et de Se (pureté de 99.99 %), mélangées dans un broyeur planétaires à haute énergie de type Fritsch pulvérisette P7, en utilisant des billes ( $n_{\text{billes}} = 6$  et  $R = 12$  mm) et deux jarres en acier inoxydable qui tournent dans le sens opposées. La vitesse de rotation du plateau est de l'ordre de 300 tours par minute. Le rapport de masse poudres/masse billes est de l'ordre 1/8. La masse de poudre dans chaque jarre est 2 g. Pour éviter l'oxydation des poudres par l'oxygène de l'air, la préparation de la charge (billes + poudres) a été effectuée dans une boîte à gants sous atmosphère d'argons.

Enfin pour minimiser l'augmentation successive de la température à l'intérieur de la jarre le broyage est interrompu pendant 15 minutes après chaque 30 minutes de broyage.

Les paramètres de broyage sont recensés dans le tableau III.1.

Jarres et billes	Nombre des billes	$M_{\text{poudres}}/M_{\text{billes}}$	Masse utilisée (g)		Temps de broyage
			Fe	Se	
acier	6	1/8	0.528	1.478	1h, 3h et 6h

**Tableau III.1** : Les paramètres de broyage.

#### III.1.2 Broyeur planétaire P7

Le Broyeur planétaire de type Fritsch P7 (figure III.1) est conçu pour un broyage ultrafin des matériaux. Son principe réside dans la mise en rotation d'un plateau horizontal sur lequel sont disposées deux jarres tournant dans le sens opposé (figure III.2). La combinaison des deux mouvements de rotation entraîne un effet de frottement des billes qui restent collées contre la paroi avant d'être renvoyées violemment par la force contre la paroi diamétralement.

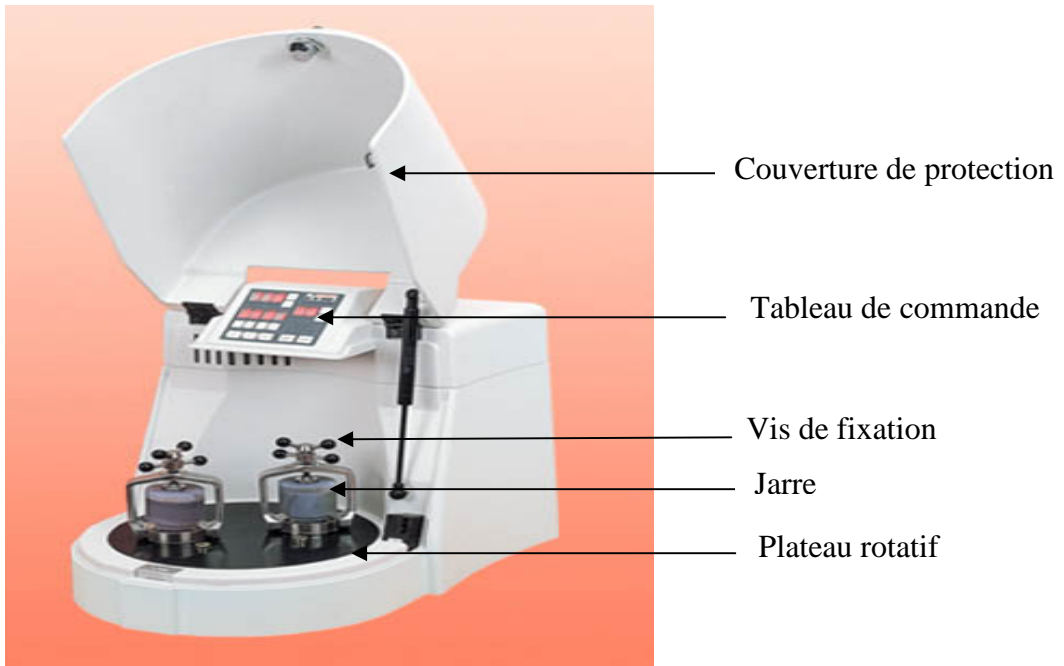


Figure III.1 : Broyeur planétaire P7.

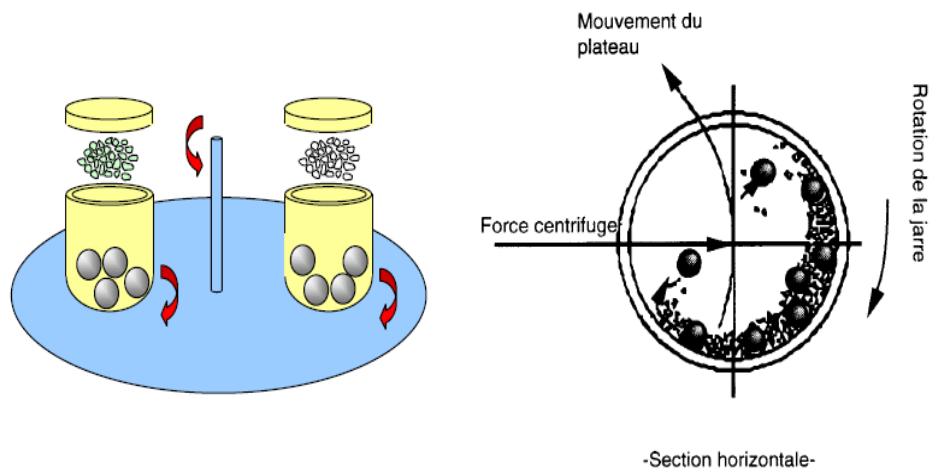
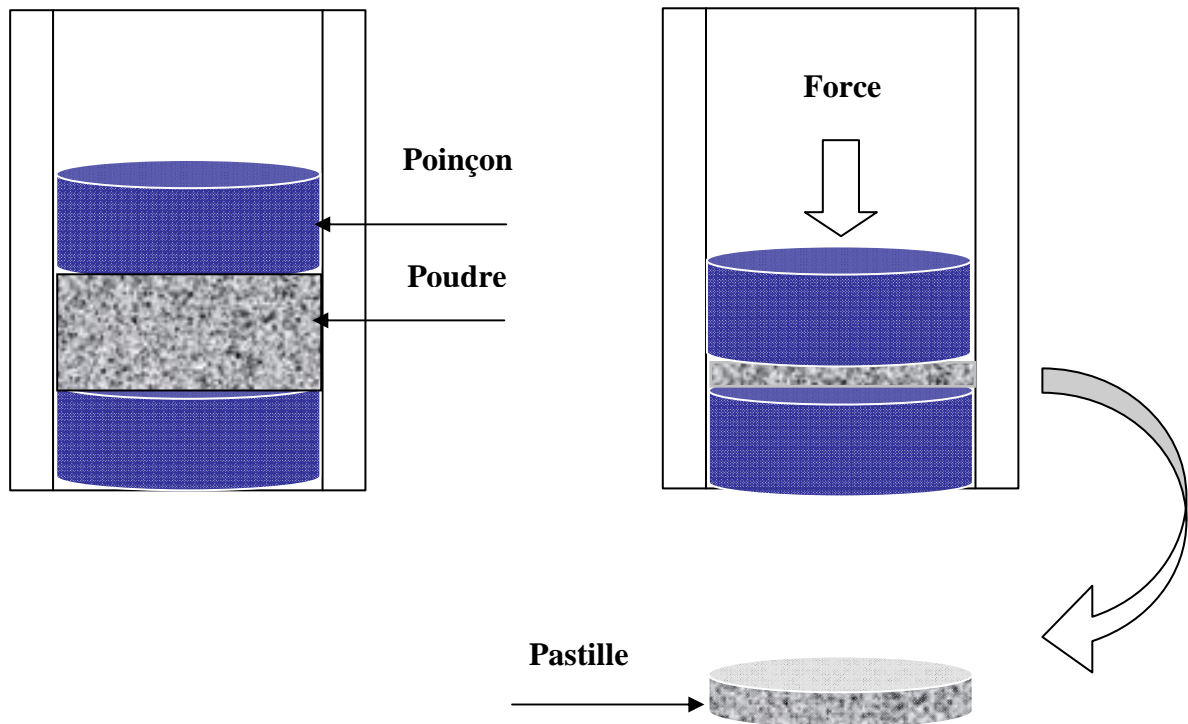


Figure III.2 : Principe de mise en rotation des jarres. Mouvement des billes à l'intérieur des jarres.

### III. 1.3 Compactage à froid

La poudre élaborée est ensuite pressée à température ambiante pour former une pastille dans une presse (Noshok, Germany.12 tonnes). La matrice utilisée est cylindrique avec un contre poinçon et un poinçon en acier inoxydable. L'ensemble est placé dans la presse uniaxiale où se fait le compactage en exerçant un effort sur le poinçon supérieur (figure III.3).



**Figure III.3 :** Principe du compactage à froid.

### III.2 Elaboration de couches minces

La méthode la plus courante pour l'obtention d'une couche mince sous vide consiste à chauffer le matériau jusqu'à obtenir sa fusion puis son évaporation, ou parfois son évaporation directe sans passage par la phase liquide. Cette dernière méthode alors appelée sublimation sous vide.

En effet, la manière dont un corps chauffé s'évapore sous vide dépend de plusieurs facteurs dont la température, la pression ambiante et d'un paramètre intrinsèque qui est sa pression de vapeur. Si, la température de fusion du corps (laquelle évolue en fonction à la

pression ambiante), cette pression est largement inférieure à la pression de vapeur du corps, alors celui-ci passe directement de l'état solide à l'état gazeux sans passer par une phase liquide. Il y a sublimation, ce qui est particulièrement pratique pour certains métaux qui peuvent ainsi être évaporés en les chauffant directement par effet Joule, sans avoir besoin d'un creuset.

Pour obtenir une vitesse d'évaporation suffisante, le matériau doit être chauffé jusqu'à ce que sa pression de vapeur atteigne environ 1 Pa. Les atomes ou les molécules éjectés de la surface transitent ensuite jusqu'au substrat sur lequel ils se condensent.

La qualité du dépôt est d'autant meilleure que le chemin à parcourir est plus direct et plus court. Un vide suffisant dans l'enceinte ( $10^{-2}$  à  $10^{-5}$  Pa) garantit un libre parcours moyen suffisamment important pour éviter toute collision intermédiaire et pour limiter au maximum les chocs entre molécules de gaz résiduel et particules évaporées. Ainsi, à  $10^{-6}$  torr (on rappelle que 1 torr = 1 mm de mercure = 133.3 Pa), le libre parcours moyen est de l'ordre de 50 m, ce qui permet à un maximum de particules de se déposer sur le substrat avant d'avoir été entrechoquées.

### III.2.1 Dispositif expérimental de dépôt

Le dispositif expérimental utilisé, pour la synthèse de couches minces de FeSe<sub>2</sub> est de type **Balzers** schématisé sur la figure III.4, et constitue des éléments suivants :

#### III.2.1.1 Enceinte à vide

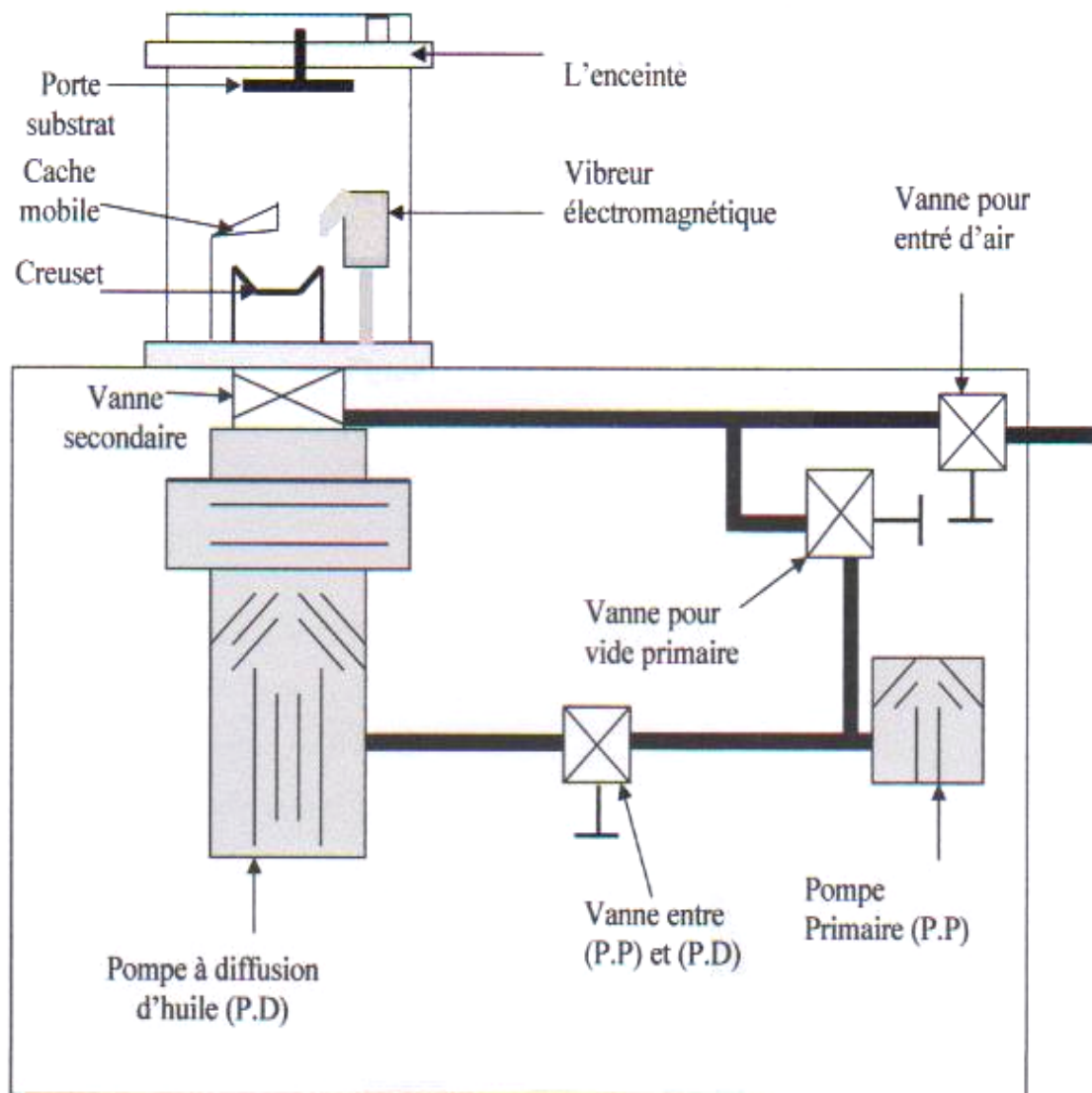
L'enceinte à vide (figure III.4) est constituée d'un cylindre en acier inoxydable de 50 cm de diamètre intérieur et de 52 cm de hauteur. Elle est notamment dotée d'un hublot permettant de visualiser la source d'évaporation en cours de dépôt et d'un système de refroidissement intégré par circulation d'eau. A la partie supérieure de l'enceinte, il existe un porte substrats en acier inoxydable où on peut placer plusieurs substrats (figure III.5), équipés d'une plaque chauffante dont la température est contrôlée avec un régulateur à thermocouple (Chromel - Alumel) entre l'ambiante et 500 °C avec une précision de  $\pm 2$  °C. A la base de l'enceinte, un creuset en tungstène sous forme d'un bateau (figure III.6) fixé horizontalement entre deux électrodes et des passages à vide pour raccorder les appareils de mesure et d'autres dispositifs. Un cache métallique actionné de l'extérieur, peut être interposé entre la source et le porte substrat permet de recouvrir entièrement le creuset contenant la poudre afin d'éviter un dépôt prématuré sur les substrats.

### III.2.1.2 Système de pompage

Le système de pompage connecté à la chambre de dépôt est composé d'une pompe primaire à palettes permettant d'atteindre un vide de l'ordre de  $10^{-3}$  torr. Elle est reliée à une pompe secondaire à diffusion d'huile. Cette dernière assure un vide secondaire très poussé, jusqu'à  $10^{-6}$  Torr.

### III.2.1.3 Appareils de mesure des pressions

La mesure de la pression dans l'enceinte est réalisé grâce à des jauges de types Pirani et Penning qui permettent de contrôler respectivement le vide primaire et le vide secondaire.



**Figure III.4 :** Bâti d'évaporation thermique sous vide (type Balzers).

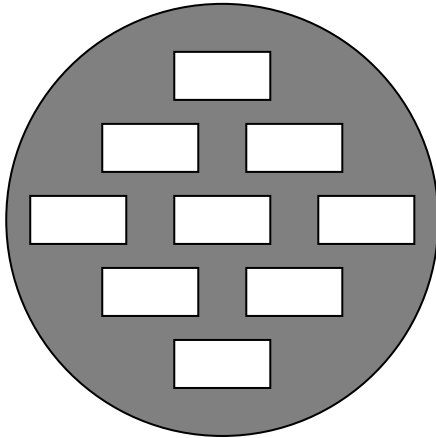


Figure III.5 : Le porte substrats.

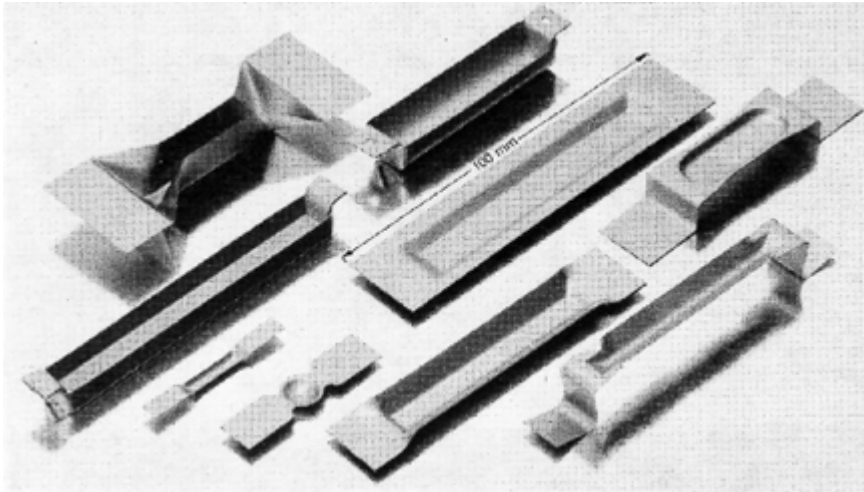


Figure III.6 : Creusets sous forme d'un bateau.

### III.2.2 Dépôt de couches minces de FeSe<sub>2</sub>

#### III.2.2.1 Préparation de substrats

Les substrats que nous avons utilisés sont des plaquettes de verre, découpés à l'aide d'une pointe fine en diamant sous forme d'un stylo selon les dimensions voulus (10x20) mm<sup>2</sup> et de 1 mm d'épaisseur.

Pour obtenir des dépôts de bonne qualité, quelque soit le procédé de dépôt, il est nécessaire d'avoir des substrats dont la surface est soigneusement nettoyée afin d'éliminer toutes les impuretés et les graisses qui pourraient être présentes.

Le nettoyage des lames de verre est une étape de grande importance permettant l'adhérence des matériaux déposés par la suite : Un soin particulier est porté à cette étape et aux stockage des lames de verres. Les substrats sont nettoyés de la manière suivante :

- Lavage à l'aide de l'eau distillée.
- Nettoyage par ultrason dans un bain d'acétone pendant 15 minutes.
- Rinçage à l'eau distillé puis à l'acétone.
- Séchage avec du papier joseph.

#### III.2.2.2 Dépôt de contacts

La réalisation des contacts ohmiques par la déposition de deux couches métalliques (Cr, Ag) successives sur les substrats destinés au caractérisation électrique. La première couche de Chrome (Cr) d'épaisseur inférieur à 1µm, assure l'adhérence de la structure et la seconde en Argent (Ag) de même épaisseur sert de contact ohmique. Les deux couches sont déposées par évaporation thermique à travers un système de masques appropriés pour les caractérisations électriques.

#### III.2.2.3 Procédure de dépôt

La procédure de dépôt vient tout de suite après l'élaboration des poudres et la préparation des substrats. On pose les plaquettes de verre dans le porte substrats et on remplit le creuset en tungstène par la poudre broyée. Le cache est interposé entre le creuset et le porte substrats puis on ferme l'enceinte et on met simultanément en marche la pompe primaire et le chauffage de la pompe à diffusion d'huile jusqu'à la pression nécessaire d'évaporation de nos poudres. Avant le début d'évaporation, les substrats sont chauffés pour permettre une désorption de tous les hydrocarbures et les poussières de leurs surfaces. Une alimentation électrique fait circuler un courant électrique à travers le creuset. Ceci entraîne un échauffement du creuset et de la poudre de FeSe<sub>2</sub> jusqu'à leur température d'évaporation. Au début de l'évaporation, le cache est

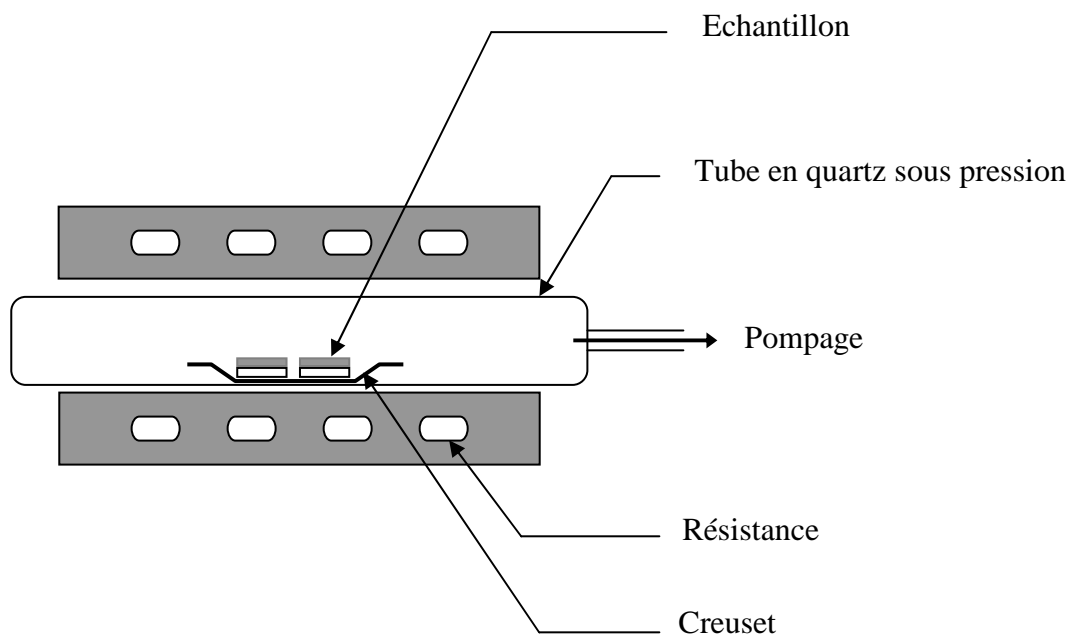
maintenu entre le creuset et le porte substrats. A ce moment nous observons à travers l'hublot en verre une diminution progressive de la poudre et la formation d'une couche sur les substrats. Nous arrêtons le chauffage du creuset après deux à trois minutes d'évaporation et on les laisse refroidir pendant 24 heures à l'intérieur de l'enceinte, après nous y introduisons de l'air et nous ouvrons la cloche pour récupérer nos échantillons.

Les conditions de dépôt des couches minces de  $\text{FeSe}_2$  sont :

- ✚ Un vide de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-5}$  torr.
- ✚ L'intensité de courant alimenté de creuset est de 13 Ampères
- ✚ La distance entre le creuset et le porte substrats égale à 8 cm.
- ✚ Temps de dépôts varie entre 2 à 3 minutes.

### III.2.3 Traitement thermique des échantillons

Pour améliorer la cristallinité des échantillons élaborés il est nécessaire de leur faire des traitements thermiques sous vide primaire dans un four. Ces échantillons ont été placés dans un tube en quartz sous une pression de  $10^{-2}$  torr. L'ensemble est introduit dans un four électrique réglé à différentes températures (figure III.7).



**Figure III.7 :** Schéma du montage de recuit sous vide.

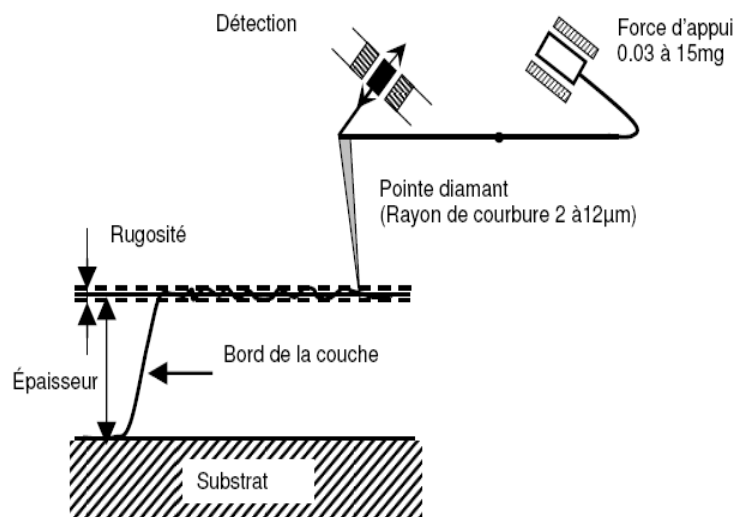
### III.3 Techniques de caractérisations

Dans ce paragraphe, nous allons rappeler le fonctionnement des différents moyens de caractérisations mis en œuvre, à savoir, la diffraction des rayons X pour la caractérisation structurale, la profilométrie pour les mesures de l'épaisseur, la spectroscopie UV/Visible/ PIR pour l'étude de la transmittance, le microscope électronique à balayage pour les caractérisations physiques chimiques et la technique de deux de pointes pour les mesures de la résistance.

#### III.3.1 Mesure de l'épaisseur des couches par Profilométrie

La mesure directe de l'épaisseur d'une couche mince n'est pas généralement possible de la réaliser dans l'enceinte de dépôt. On est donc conduit à utiliser des méthodes de mesures en dehors de l'enceinte. Pour nos échantillons, les mesures ont été effectuées en utilisant un profilomètre "Dektak III". Son principe consiste à déplacer une pointe à la surface de l'échantillon et enregistrer les variations de hauteur. Il existe plusieurs origines de ces variations (figure III.8).

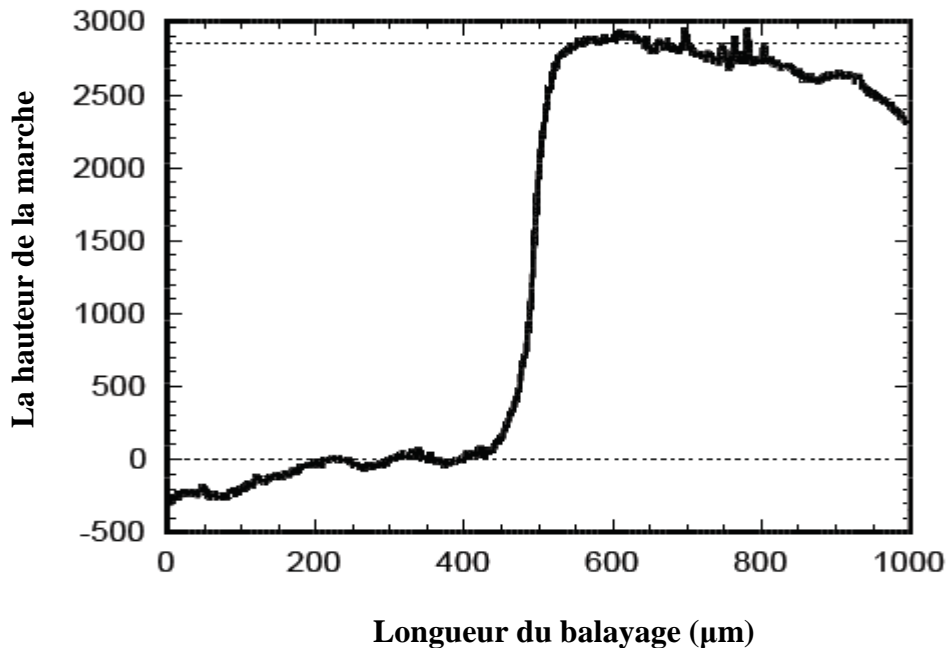
- Au passage substrat - couche, la variation abrupte correspond à l'épaisseur du film.
- Sur le film, les variations sont dues à la rugosité de l'échantillon.



**Figure III.8 :** Principe de mesure de l'épaisseur par profilomètre.

Les forces appliquées sont telles que le rayon de courbure de la pointe est nécessairement important (au delà du micron) pour éviter l'endommagement de la couche, apportant ainsi une

limite à la résolution latérale. Le profil topographique est visualisé sur écran et sauvegardé sur disque dur de l'ordinateur pour traitement ultérieur. La hauteur de la marche (figure III.9) est déterminée à partir des différents balayages d'un même échantillon, ce qui permis de déterminer une hauteur moyenne de la marche ainsi que la barre d'erreur qui lui est associée.



**Figure III.9** : Schéma explicatif de la hauteur de marche.

### III.3.2 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un outil performant de caractérisation morphologique, chimique et cristallographique. Avec des grossissements pouvant aller de 10 à 100000 fois, une excellente profondeur de champ, cet appareil permet l'obtention d'images « tridimensionnelles » de la surface d'un échantillon. Son principe est basé sur l'interaction électron-matière qui résulte du bombardement de l'échantillon par un faisceau électronique. Ce dernier est généralement produit par un canon à électrons porté à une tension élevée (quelques dizaines de kV).

Le microscope électronique utilisé est couplé avec un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie EDS permet l'analyse qualitative (identification des éléments chimiques) et quantitative (calcul de concentration) de nos échantillons.

### III.3.3. Analyse par spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDS)

La spectroscopie EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) est une technique de caractérisation chimique de la matière non destructive basée sur l'interaction rayonnement - matière. Elle permet de déterminer la composition chimique d'un échantillon en le bombardant avec un flux d'électron, et en analysant les rayons X émis.

Un échantillon est soumis à un flux d'électrons ou de photons de quelques kilovolts. Cette onde électromagnétique interagit avec un électron de coeur des atomes cibles, le faisant passer de l'état fondamental à l'état excité. Lors de la désexcitation de l'atome, un électron des couches externes, l'énergie libérée l'est sous forme de rayons X, à une fréquence caractéristique de l'élément. Si l'électron de coeur (couche K) est remplacé par un électron de la couche L, il y a émission d'un rayonnement X à la fréquence  $K\alpha$  de l'élément. Si c'est un électron de la couche M qui vient le remplacer, c'est une radiation  $K\beta$  qui est émise. Sur une même couche, il peut y avoir de petites variations dans l'énergie des électrons, inférieures à la résolution de l'EDS. Ainsi le pic  $K\alpha$  est en fait composé des fréquences  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$ , à l'intensité  $1/3(2K\alpha_1+K\alpha_2)$ .

La transition la plus probable pour un électron est de la couche L vers la couche K, qui sont adjacentes. Ainsi la raie  $K\alpha$  est toujours la plus intense. De plus, la raie  $K\beta$  est toujours de plus haute énergie que la raie  $K\alpha$ , puisque l'écart énergétique entre les couches est plus grand.

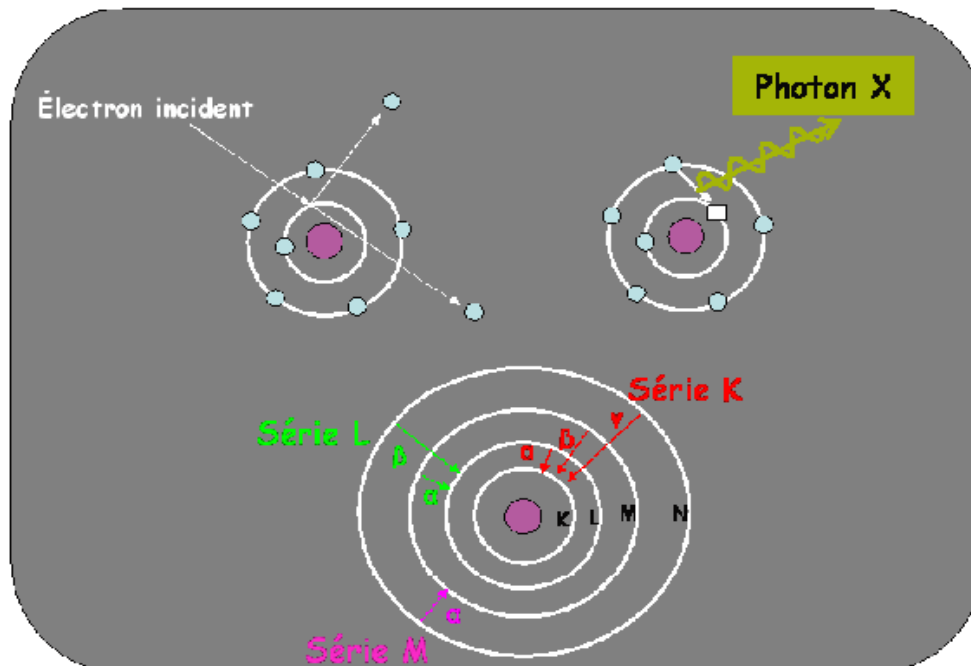


Figure III.10 : Principe de la technique EDS.

L'analyse quantitative des spectres nécessite l'utilisation d'étalons (ou de données de la littérature) et de facteur de correction pour le numéro atomique, l'absorption de rayons X et de la fluorescence du matériau analysé (facteur ZAF). La concentration inconnue d'un certain élément A dans un matériau  $C_i^A$ , est obtenue à partir de l'intensité mesurée sur le spectre de rayon X pour le pic correspondant à A, à l'aide de la relation :

$$\frac{C_i^A}{C_s^A} = [ZAF] \frac{I_i^A}{I_s^A} \quad (\text{III.1})$$

Où :  $C_i^A$  et  $C_s^A$  sont respectivement la concentration de l'élément A dans l'étalon et l'intensité mesurée pour A dans le spectre de rayon X de l'étalon. Le système utilisé pour cette caractérisation est un microscope électronique à balayage PhilipsXL 20 équipé d'un spectromètre en dispersion d'énergie des rayons X permettant l'analyse chimique (figure III.11).

Les résultats qualitatifs se présentent sous forme d'un spectre où l'axe des abscisses représente l'énergie et celui des ordonnées le nombre d'impulsions enregistrées. Ces spectres d'émission constituent des raies correspondant aux niveaux énergétiques caractéristiques des atomes émetteurs lors de leurs bombardements par un faisceau d'électron.

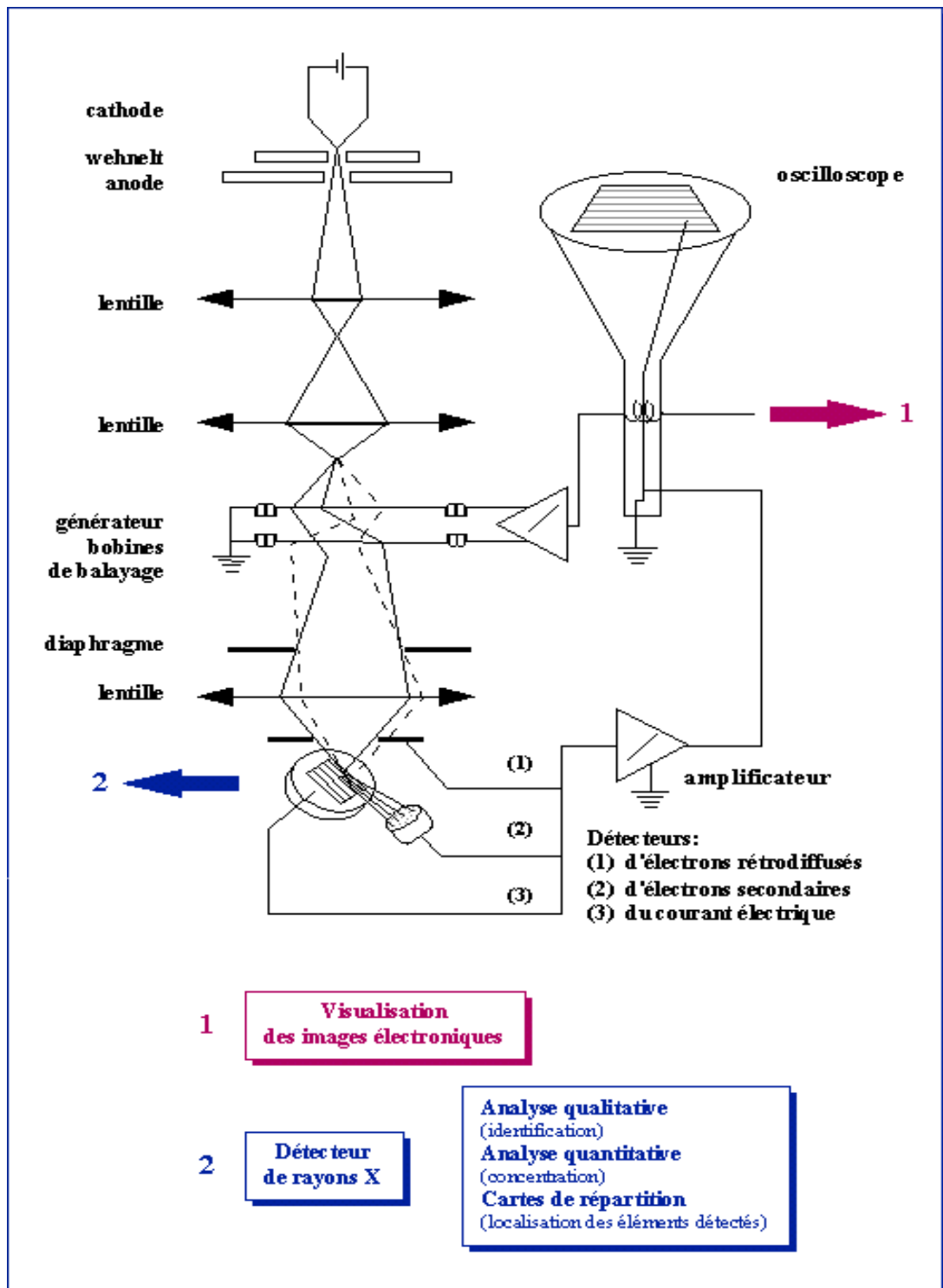


Figure III.11 : Schéma d'un microscope électronique balayage équipé d'un détecteur de rayons X "EDS" (à dispersion d'énergie).

### III.3.4 Caractérisations structurales

#### III.3.4.1 La diffraction des rayons x

La diffraction des rayons X est l'outil le plus utilisé pour analyser la croissance de films. Elle peut être utilisée pour caractériser les phases en présence dans les poudres, les matériaux massifs et les films minces. Dans notre travail elle a été utilisée pour suivre le mécanisme de formation des alliages (Fe-Se) en fonction de temps de broyage, ainsi pour mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Lorsqu'un faisceau de rayons X frappe un cristal sous un angle  $\theta$  (Figure III.12), des interférences constructives et un pic dans l'intensité de réflexion sont observés si la loi de Bragg est vérifiée.

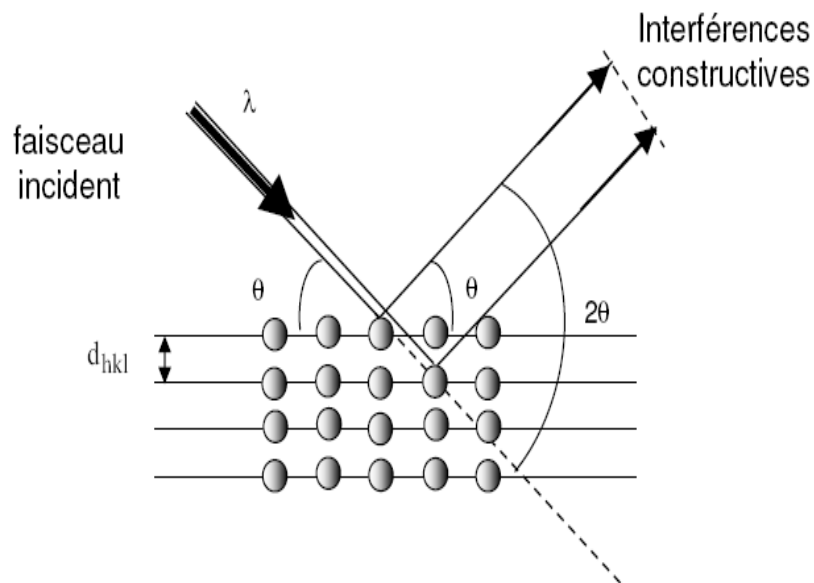
$$2d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{III.2})$$

$d_{hkl}$  : distance entre les plans d'indice  $(hkl)$ .

$\theta$  : l'angle d'incidence des rayons X.

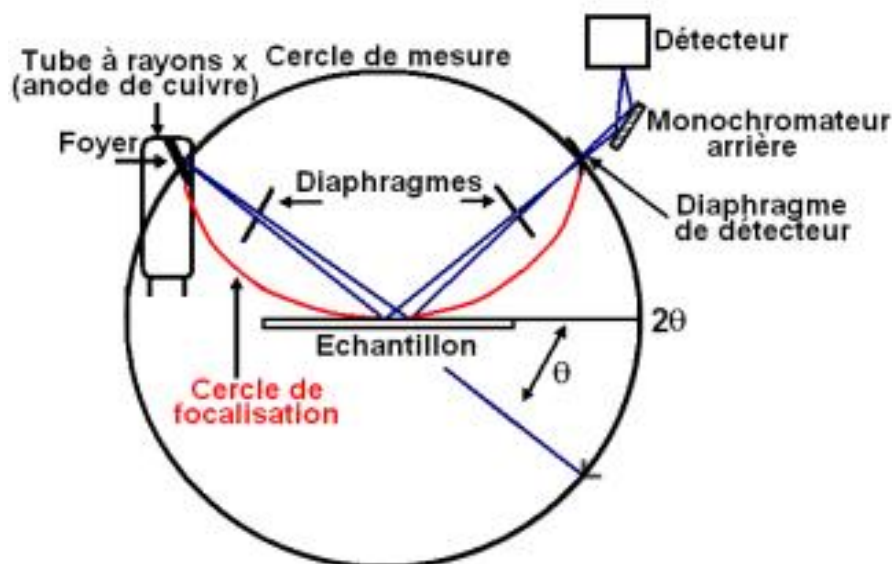
$n$  : l'ordre de réflexion dans la famille des parallèle  $(hkl)$ .

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X.



**Figure III. 12 :** Schéma de diffraction de Bragg.

Le diffractomètre utilisé est un système type Bragg -Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) figure III.13, équipé d'une anticathode de cuivre qui produit les rayons X. Un monochromateur en quartz permet de sélectionner la raie  $K_\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) et de focaliser le faisceau, quand l'échantillon fait un angle  $\theta$  par rapport au faisceau incident et qu'un de ces plans est parallèle à sa surface, il vérifie la loi de Bragg et la diffraction va s'opérer dans la direction  $2\theta$ . Le détecteur placé en  $2\theta$  permet de relever l'intensité du rayonnement diffracté par le matériau et de déterminer la position angulaire pour laquelle un plan vérifie la loi de Bragg. Le résultat est présenté sous la forme d'un spectre où l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de la position angulaire est donnée.



**Figure III. 13 :** Principe du montage Bragg Brantano ( $\theta$ - $2\theta$ ).

L'identification de la phase, ou des phases cristallines présentes dans le matériau, se fait en comparant les angles  $2\theta$ , les intensités relatives obtenues pour chaque raie à partir du diagramme expérimental, avec un fichier de référence du Joint Commutee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Ainsi, à chaque phase connue on associe une fiche qui constitue une sorte de carte d'identité de cette phase. Cette fiche comporte pour chaque raie caractéristique, les valeurs des angles  $2\theta$ , des intensités intégrées et des indices de Miller.

Durant nos différentes études, les diagrammes de diffraction ont été réalisés sur une plage angulaire  $2\theta$  variant entre  $10$  et  $80^\circ$  avec un pas de  $0.04^\circ$ .

La comparaison d'un diffractomètre avec les fiches permet de déterminer les paramètres de maille. Dans le cas de  $\text{FeSe}_2$  (maille orthorhombique), la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{III.3})$$

### III.3.4.2 Mesure de la taille des cristallites

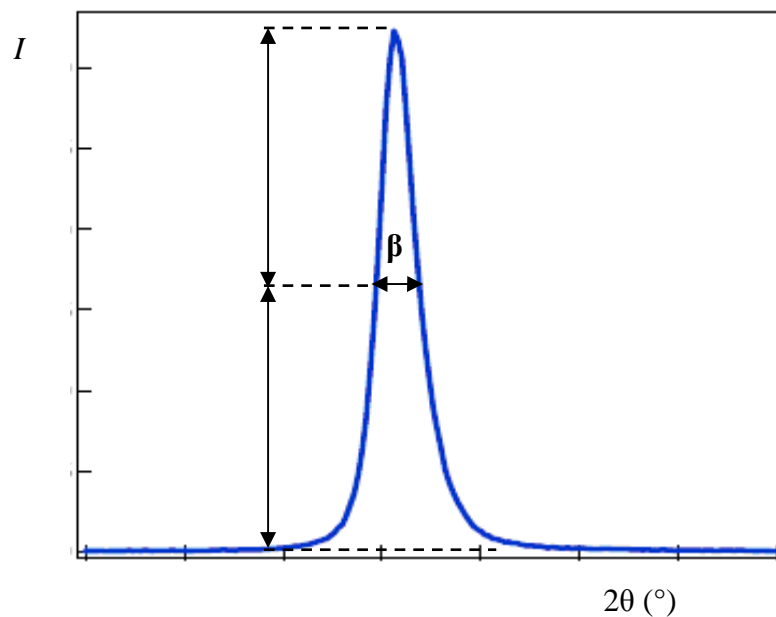
Il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites  $D$  qui est inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur suivant la formule de Scherrer [7].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.4})$$

Où :  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X.

$B$  la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg considéré exprimé en radian.

$\theta$  la position du pic de diffraction (figure III.14).



**Figure III.14 :** Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction de rayons X.

### III.3.5 Caractérisations optiques des films minces

#### III.3.5.1 Spectroscopie d'absorption Ultraviolet -Visible - Proche infrarouge

Les spectres de transmission sont obtenus au moyen d'un spectrophotomètre à doubles faisceaux. Son principe de fonctionnement est représenté sur la figure III.15, par lequel nous avons pu tracer des courbes qui représentent la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'Uv/Visible et Proche infrarouge (300 - 2500 nm). L'exploitation de ces courbes, nous permet de déterminer les caractéristiques optiques ; le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ), l'indice de réfraction ( $n$ ) et l'énergie de gap ( $E_g$ ).

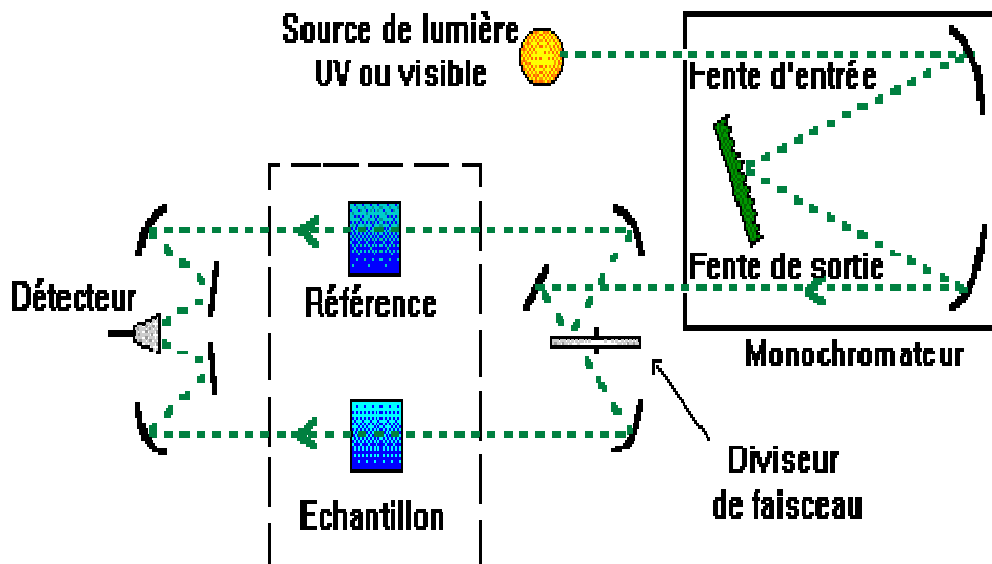


Figure III.15 : Schéma du principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

Un spectrophotomètre comprend quatre parties essentielles.

- Source lumineuse.
- Monochromateur.
- Cuve.
- Détecteur.

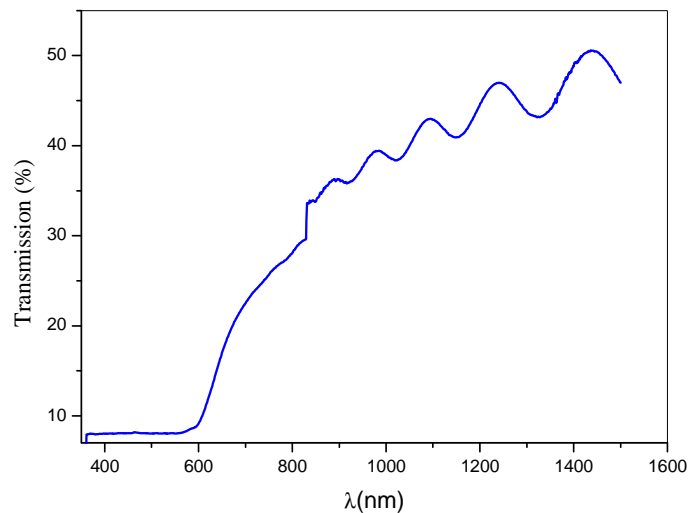
#### III.3.5.2 Les spectres de transmittance

Les spectres de transmittance de nos couches minces de FeSe<sub>2</sub> ont été déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre de type Ultraviolet Visible Proche infrarouge ( $\lambda$ 9.Perkin Elmer) à double

faisceau, l'un pour la lame de verre pris comme référence et l'autre à l'échantillon (substrat + couche). La gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde 300 à 2500 nm. Un spectre de transmittance se traduit par le tracé de transmittance en fonction de la longueur d'onde:  $T = f(\lambda)$ .

Un exemple de ces spectres est représenté sur la figure III.16, où nous distinguons deux domaines :

- ❖ Un domaine vers les grandes longueurs d'ondes, où la transmittance présente une série de franges d'interférences dues aux réflexions multiples dans la couche de  $\text{FeSe}_2$ . Ce domaine nous permettra de déterminer l'épaisseur de la couche et l'indice de réfraction.
- ❖ Le second domaine, où la transmittance commence à décroître rapidement, nous servira pour la détermination du seuil d'absorption optique.



**Figure III. 16 :** Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde d'une couche de  $\text{FeSe}_2$ .

### III.3.5.3 Mesure de l'indice de réfraction

L'indice de réfraction des couches minces de  $\text{FeSe}_2$  a été déterminé à partir du spectre de transmission par la méthode des franges d'interférences (figure III.17), utilisant les relations suivantes :

$$n = \left[ N + (N^2 - S^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (\text{III.5})$$

Où :

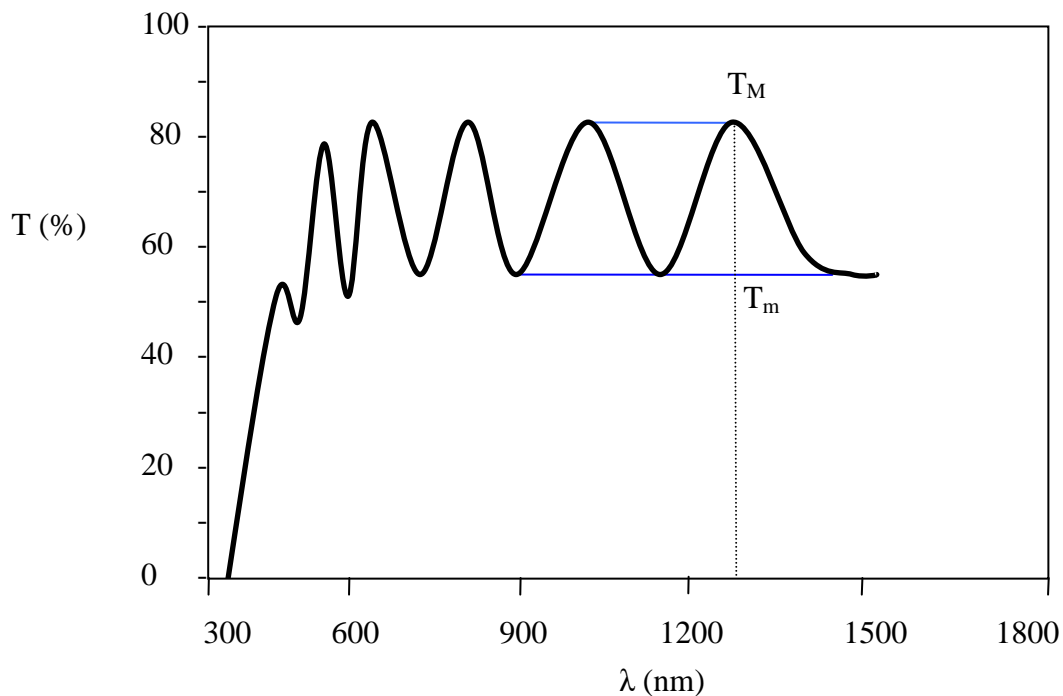
$$N = 2S \cdot \left[ \frac{(T_M - T_m)}{T_M T_m} \right] + \frac{S^2 + 1}{2} \quad (\text{III.6})$$

$n$  : l'indice de réfraction de la couche.

$T_M$  : la transmittance maximale.

$T_m$  : la transmittance minimale.

$S$  : l'indice de réfraction du substrat égale à 1.45.



**Figure III.17** : Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'indice d'une couche mince.

### III.3.5.4 Les spectres d'absorption

Pour déterminer le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ), nous avons utilisé la relation de Beer Lambert [8] :

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{III.7})$$

Si on exprime la transmittance  $T$  en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left( \frac{T(\%)}{100A} \right) \quad (\text{III.8})$$

Où  $d$  : l'épaisseur de la couche.

$T(\%)$  : pourcentage de transmission.

$A$  : paramètre dépend des indices de réfraction de l'échantillon.

$$\text{Tel que : } A = \left( \frac{4n_a n_s}{(n_a + n_s)^2} \right) \left( \frac{4n_a n_c}{(n_a + n_c)^2} \right) \left( \frac{4n_a n_s}{(n_a + n_s)^2} \right) \quad (\text{III.9})$$

Où :  $n_a$ ,  $n_s$  et  $n_c$  sont les indices de réfraction de l'air, du substrat et de la couche.

La connaissance de l'épaisseur de la couche permettant la détermination du coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance qui correspond à une énergie.

### III.3.5.5 Mesure du gap optique

Le gap optique  $E_g$  de la couche FeSe<sub>2</sub> est déterminé à l'aide de la relation qui relie le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) à l'énergie de photon ( $h\nu$ ), le coefficient d'absorption suit une variation avec l'énergie de type (équation III.10) [1]:

$$(\alpha h\nu) = B (h\nu - E_g)^m \quad (\text{III.10})$$

Où :  $h\nu$  est l'énergie des photons,  $E_g$  le gap optique et  $B$  une constante qui ne dépend de l'énergie.  $m$  caractérise l'absorption optique et vaut théoriquement 1/2, 2, 3/2 ou 3 selon les transitions directes permises, indirect permises, directes non permises et indirectes non permises respectivement. Dans ce travail nous avons utilisé la valeur  $m = 1/2$ , qui correspond à une transition directe permise. L'équation (III.10) peut donc s'écrire :

$$(\alpha h\nu) = B (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{III.11})$$

La courbe de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie de photon ( $h\nu$ ), présente une partie linéaire, dont l'intersection avec l'axe des énergies donne le gap optique  $E_g$  (Figure III.18).

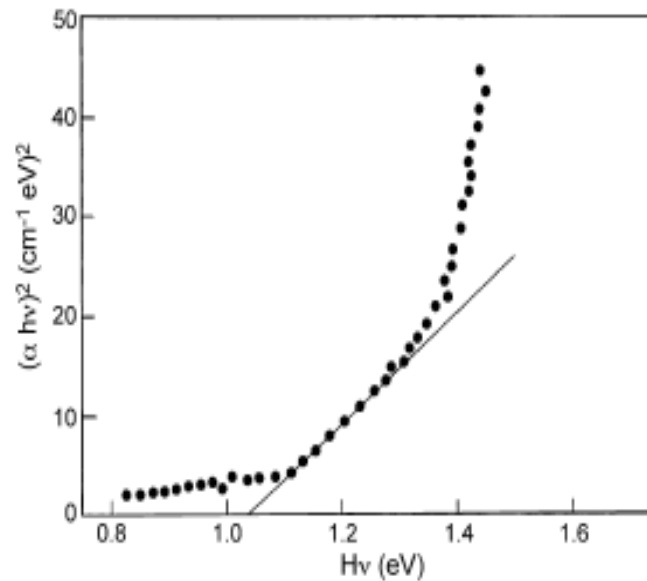


Figure III.18 : Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc.

### III.3.6 Caractéristiques électriques des films minces

#### III.3.6.1 Mesure de la conductivité

Les caractéristiques électriques de nos couches de FeSe<sub>2</sub> nécessitent de déposer deux couches successives de contact ohmiques en Cr et Ag par évaporation thermique sur les substrats en verre. L'échantillon a une forme coplanaire (figure III.19) est placé sur le support en cuivre d'un cryostat à azote liquide de marque "Oxford" permettant d'étudier la résistance en fonction de la température. La variation de la température entre ces électrodes se fait par un régulateur. La résistance ( $R$ ) de nos couches a été mesurée entre (260 - 400 K) sous vide primaire ( $10^{-2}$  torr) à l'aide d'un électromètre de type "Keithley 617".

La conductivité ( $\sigma$ ) est déduite à partir de la relation définissant la résistance en fonction de dimensions de l'échantillon.

$$\sigma = \frac{L}{RWe} \quad (\text{III.12})$$

Où

$R$  : Résistance de la couche.

$L$  : La distance entre les deux électrodes.

$W$  : La largeur de la couche.

$e$  : L'épaisseur de la couche.

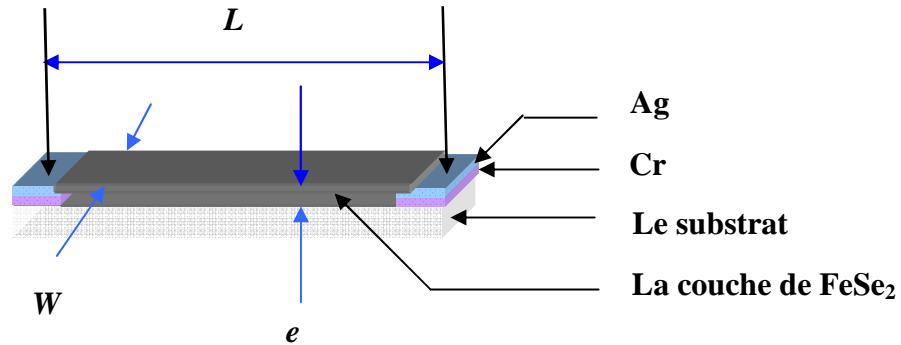


Figure III. 19 : La forme coplanaire de l'échantillon.

### III.3.6.2 Calcul de l'énergie d'activation

Lorsqu'on augmente la température du semi-conducteur, les densités de porteurs libres augmentent progressivement, et par conséquent la conductivité croît suivant la relation :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (\text{III.13})$$

Où :

$E_a$  est l'énergie d'activation (eV).

$k$  est la constante de Boltzman.

En variant la température de l'échantillon, nous avons calculé la conductivité pour chaque température suivant la relation précédente. Le trace semi-logarithmique de la conductivité en fonction de l'inverse de la température ( $1/T$ ), exhibe une courbe linéaire, dont la pente nous permet d'estimer l'énergie d'activation ( $E_a$ ).

### Bibliographie du chapitre III

- [1] H. J. Kwon, S. Thanikaikarasan, K. H. Park, C. Sanjeeviraja, Yong Deak kim.  
Mater Electron (2008) 19:1086-1091.
- [2] Y. Takamura, H. Suto, N. Honda, K. Kakuno, K. Saito. J. App. Phys. 81 (1997)5177.
- [3] C. E. M. Compos, J. C. de Lima, T. A. Grandi, K. D. Machado, P.S. Pizani.  
Solid State Commun. 123 (2002) 179-184.
- [4] N. Hamdadou, J. C. Bernède, A. Khelil. J. Cryst.Growth 241 (2002) 313.
- [5] B. Ouertani, J. Ouerfelli, M. Saadoun, B. Bessaïs, M. Hajji, M. Kanzari, H. Ezzaouia,  
N. Hamdadou, Mater. Lett. 59 (2005) 734.
- [6] B. Ouertani, J. Ouerfelli, M. Saadoun, B. Bessaïs, H. Ezzaouia, J. C. Bernède.  
J. Solar Energy Material & Solar Cells 87 (2005) 501-511.
- [7] Z. Strnad, Glass- Ceramic Materials, Elsevier, Amsterdam, 1986, p, 161.
- [8] Charles S. Wiliams and Orvillea. Becklund " Q short course for Engineers  
and Scientists", John Wiley& sons (1972).

# Chapitre IV

## Résultats et discussions

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail portant sur l'analyse de poudre obtenue par mécanosynthèse et la caractérisation de couches minces de  $\text{FeSe}_2$  déposées par évaporation thermique sur des substrats de verre. Nous allons discuter de ; l'effet de broyage sur les propriétés structurales des poudres, l'influence de la température (de recuit et de substrat) et de l'épaisseur de la couche sur les différentes propriétés structurales, optiques et électriques des couches élaborées.

#### IV.1. Diffraction de rayons x de poudre

La diffraction de rayons X a permis d'identifier les différentes phases de poudre existante en fonction du temps de broyage. L'identification des phases se fait par la comparaison de spectres expérimentaux de diffraction de rayons X et les spectres théoriques (fichiers JCPDS). Cette comparaison permet d'indexer les différentes raies de diffraction obtenues.

Sur les figures IV.1 et IV.2, On a présenté deux courbes de diffraction de rayons X, relative à deux poudres obtenues par mécanosynthèse pendant 3 heures et 6 heures respectivement. Ces courbes présentent deux types de phases (élémentaire et binaire). Une phase de fer de structure cubique centré ( $\alpha$  Fe) et deux phases de sélénure de fer : Le FeSe de structure tétragonale et le  $\text{FeSe}_2$  de structure orthorhombique, cette identification est établie en se référant aux fiches JCPDS N° 06-0596, JCPDS N° 03-0533 et JCPDS N° 02-0290.

Toute fois, le léger décalage de la position des pics de diffraction, ainsi que leur faible élargissement peuvent être liés aux déformations induites lors du broyage.

Les deux spectres montrent qu'ils sont presque similaires, Cela peut être attribué au faible durée de broyage entre eux. Ils montrent une série de plan (110), (011) et (120) à faible intensité correspondant à la phase  $\text{FeSe}_2$ . On note aussi que l'intensité du pic de Fe (110) est plus intense par rapport aux autres phases binaires. La persistance, après 3h de broyage, des pics de diffraction de fer de structure cubique centré ( $\alpha$  Fe) et des systèmes FeSe et  $\text{FeSe}_2$ , explique que les poudres n'ont pas réactivées complètement.

La diminution de l'intensité des pics de diffraction et leur élargissement, en fonction du temps de broyage peuvent être attribués aux effets conjugués de la diminution de la taille des grains et de l'existence des déformations créés lors du broyage à cause des processus de morcellement et de soudage successifs subis par les particules de poudres lors des chocs répétés bille - bille et bille - paroi.

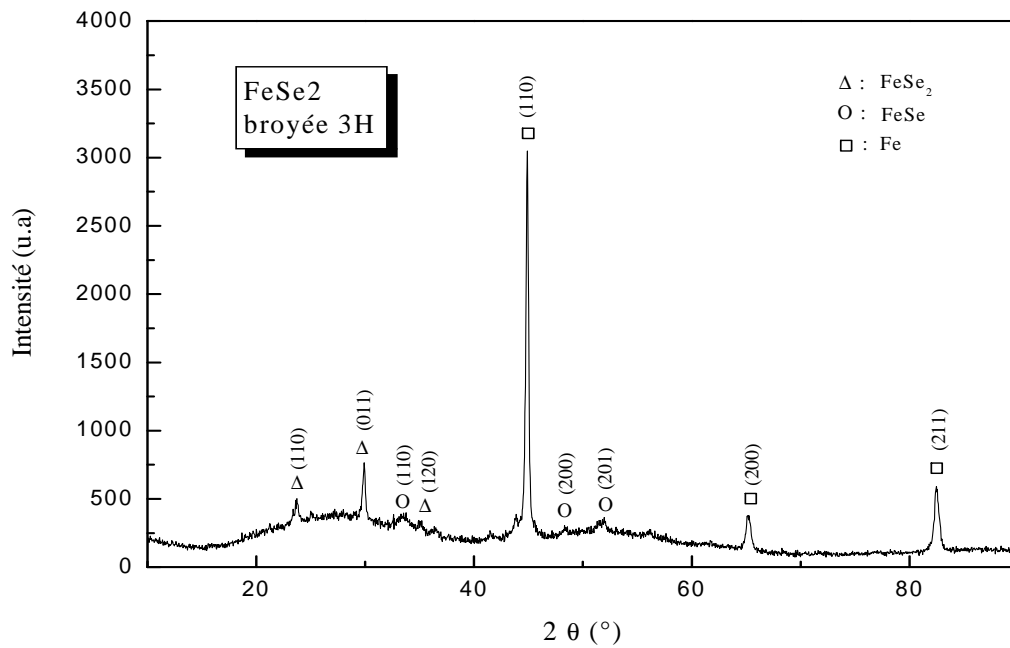


Figure IV.1 : Spectre de diffraction des rayons X de la poudre FeSe<sub>2</sub> broyée pendant 3h.

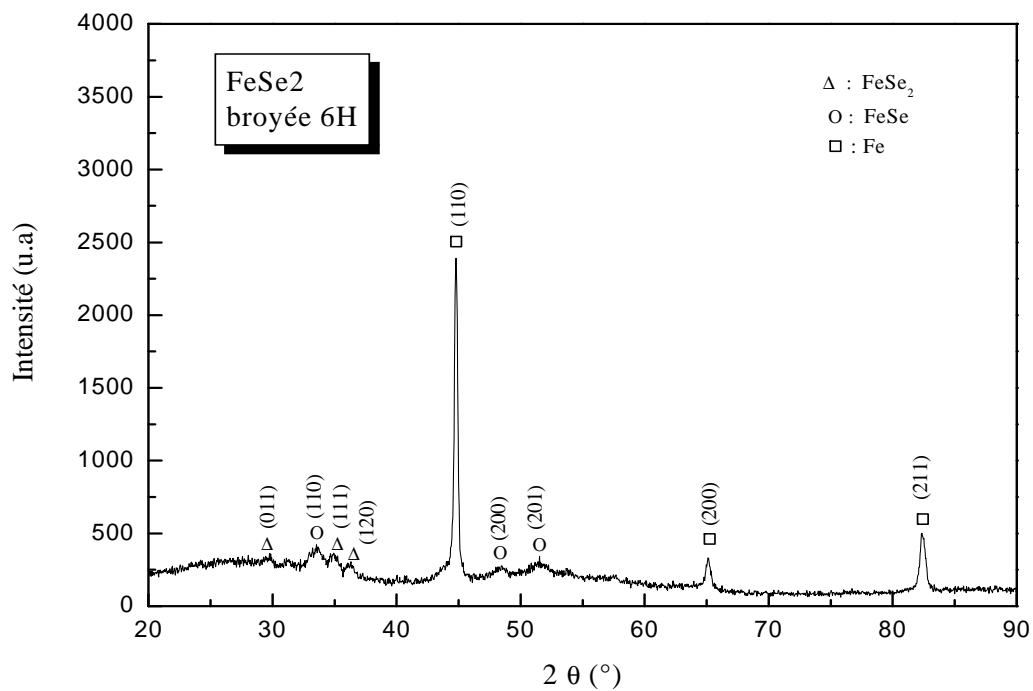


Figure IV.2 : Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de FeSe<sub>2</sub> broyée pendant 6h.

### IV.1.1 Détermination des paramètres cristallins

Les distances interréticulaires  $d_{hkl}$  associées aux pics des spectres ont été calculés en utilisant la loi de Bragg. A partir de trois valeurs de  $d_{hkl}$ , les paramètres cristallins : a, b et c de la poudre de FeSe<sub>2</sub> seront déterminés en utilisant la relation :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Poudre de FeSe <sub>2</sub>	2θ (°)	hkl	$d_{hkl}$ (Å)	Paramètres cristallins (Å)
Broyée pendant 3h	23,718	110	3.749	a = 4.767 b = 6.069 c = 3.420
	29,892	011	2.980	
	35,012	120	2.560	
Broyée pendant 6h	29.892	110	3.050	a = 4.772 b = 6.662 c = 3.430
	34,875	111	2,570	
	36,193	120	2.470	

**Tableau IV.1:** Paramètres cristallins de la maille élémentaire de la poudre de FeSe<sub>2</sub>.

D'après les résultats présentés dans le tableau IV.1, on remarque que les paramètres cristallins croient avec l'augmentation de temps de broyage. Elles sont peut faible par rapport à ceux rapportés dans la théorie, ceci est probablement dû aux déformations plastiques lors du broyage.

### IV.1.2 Taille des grains

La diffraction de rayons X est une méthode largement utilisée pour la détermination de la taille des grains  $D$  des poudres obtenues par la mécanosynthèse. Le calcul de la taille des grains est basé sur le concept de l'élargissement des pics de diffraction dû à la réduction de la taille des grains, aux défauts et aux microcontraintes à l'intérieur des domaines de diffraction. L'utilisation de la loi de Scherrer ne prend en compte que la contribution liée à la réduction de la taille des grains.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Les tailles des cristallites ont été estimées à partir de la largeur à mi-hauteur du pic d'intensité maximale en utilisant la formule de Scherrer. Elles sont respectivement de l'ordre 230 Å (3h) et 220 Å (6h).

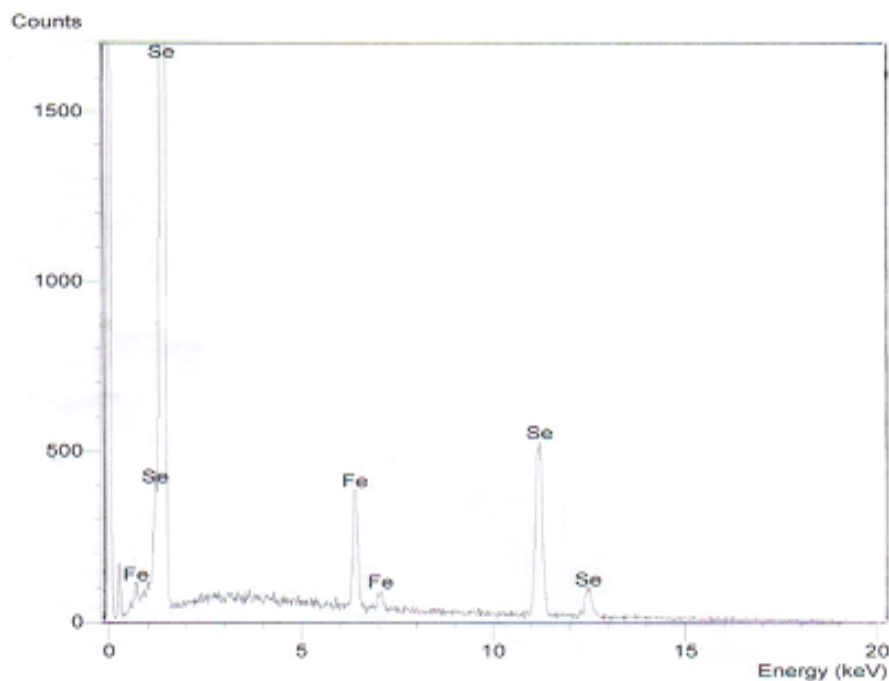
C.E.M.Campos et al [1] ont étudié l'évolution de la taille des cristallites de poudres de Fe-Se en fonction de temps de broyage. Les diffractogrammes des rayons X montrent la formation de FeSe<sub>2</sub> entre 3h et 40h de broyage. Ils ont obtenu des cristallites de taille :  $D = 210$  Å (10h), 160 Å (20h), 110 Å (30h) et 160 Å (40). Ces résultats montrent que la taille des cristallites diminue avec l'augmentation du temps de broyage.

## IV.2 Composition et morphologie

### IV.2.1 La composition

La composition chimique d'une pastille de FeSe<sub>2</sub> de 10 mm de diamètre et de 2 mm de hauteur (poudre broyée pendant 3 heures est compressée à 6000 Kg) a été analysée par microscope électronique à balayage (Jeol-JMS 6400) équipé d'un détecteur de rayons X (EDS). La composition des couches est déterminée à l'aide d'un analyseur EDS, d'une accélération 20 kV et de nombre d'interaction sur la correction ZAF égale à 4.

La figure IV.3 montre une analyse quantitative de la pastille. La valeur moyenne (trois points) de la composition chimique de la poudre de FeSe<sub>2</sub> est reportée dans le tableau IV.2.-1<sup>ère</sup> ligne. Le rapport atomique Se/Fe (2.29) est relativement supérieur à celui trouvé par Hamdadou et al [2].



**Figure IV.3 :** Spectres expérimentaux de la composition d'une pastille de FeSe<sub>2</sub>.

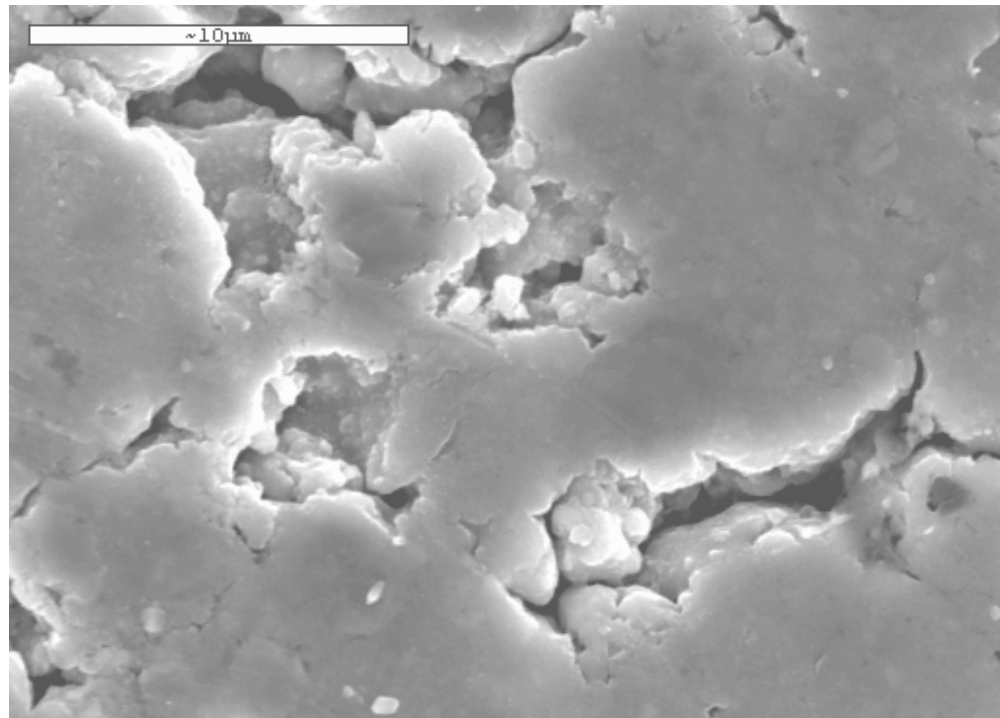
N. Hamdadou et al [2], Ont élaboré des couches minces de  $\text{FeSe}_2$  par la sélénisation sous vide de couche de fer déposé par évaporation thermique sur des substrats en verre à température ambiante. Les films minces de fer sont portés à une température de 773 K et sélénisés pendant 2 heures. Cette valeur de température est choisie en se référant aux travaux de Takamura et al [3], ils ont montré que la formation de  $\text{FeSe}_2$  n'est possible que pour des températures supérieures à une valeur critique de 653 K. L'analyse de la composition du film confirme qu'il est stoechiométrique avec, le pourcentage atomique,  $\text{Fe} = 32.5 \pm 0.5$ ,  $\text{Se} = 67 \pm 0.5$  et  $\text{O} = 0.5 \pm 0.5$ . Nous remarquons que le rapport  $\text{Se/Fe}$  est presque constant pour les trois méthodes de croissance du matériau  $\text{FeSe}_2$ .

Matériau	Procédés d'élaboration	Conditions d'élaboration	Composition atomique (%)		Se/Fe	Réf
			Fe	Se		
$\text{FeSe}_2$	Mécanosynthèse	-	30.61	69.39	2.29	-
	Sélénisation d'une couche de Fe	T = 773 K	32.5	67	2.06	[2]
	Electrodéposition	T = 353 K	32.08	67.92	2.11	[4]

**Tableau IV.2 :** Résultats de l'analyse de la composition chimique de  $\text{FeSe}_2$ .

#### IV.2.2 La morphologie

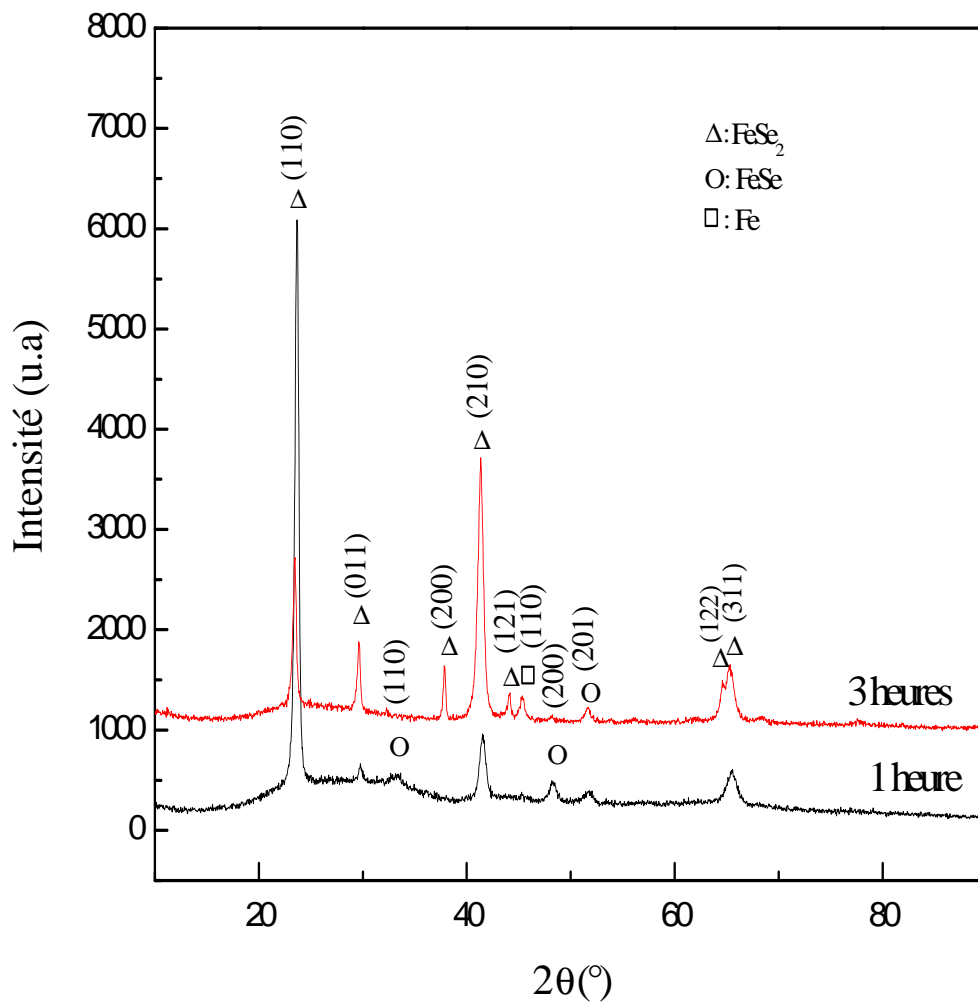
La figure IV.4 montre l'état de surface obtenue par le microscope électronique à balayage (MEB) de la pastille de  $\text{FeSe}_2$  avec un grossissement 5000. On remarque des particules lisses de diamètre (3 – 12) $\mu\text{m}$  et des pores de largeurs de 5  $\mu\text{m}$ .



**Figure IV.4 :** Photographie réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage d'une pastille de FeSe<sub>2</sub>

### IV.3 Propriétés structurales des films minces

Les figures (VI.5) montrent deux spectres de diffraction de rayons X de deux couches déposées à partir de poudre broyée pendant 1 et 3 heures respectivement les couches G172 et G342. Les pics du spectre de rayons X des couches de FeSe<sub>2</sub> présentés sur la figure IV.5 indiquent que tous les films obtenus sont polycristallins. On observe sur la couche G342 (couche déposée à partir d'une poudre broyée pendant 3 h) les principaux pics de la phase FeSe<sub>2</sub> (JCPDS 02-0290) : (110), (011), (200), (210), (121), (311). Néanmoins deux autres phases (FeSe et Fe) apparaissent avec une faible intensités (50 c/s). Le matériau désiré (FeSe<sub>2</sub>) est obtenu après une heure de broyage avec une meilleure orientation préférentielle suivant la direction [110], qui confirme la structure marcassite de nos films.



**Figure VI.5:** Spectres de diffraction de rayons X des couches G172 et G342.

Les valeurs de  $d_{hkl}$  de la couche G342 sont regroupées et comparées dans le tableau IV.3. Ces valeurs sont comparables avec les résultats théoriques.

<i>hkl</i>	JCPDS N <sub>o</sub> .02-0290		Résultats expérimentaux	
	$d_{hkl}$ (Å)	$I_o$ (%)	$d_{hkl}$ (Å)	$I_o$ (%)
110	3.728	100	3.732	57
020	2.936	60	2.958	25
200	2.414	30	2.395	17
210	2.226	13	2.220	100
121	2.048	07	2.046	11
311	1.420	11	1.421	18

**Tableau IV.3 :** Résultats de diffraction de rayons X de la couche de FeSe<sub>2</sub>  
(élaborés à partir de poudre broyée pendant 3 heures).

Dans le tableau IV.4, on a rassemblé les propriétés structurales (paramètres cristallins et taille de grains) des couches minces de FeSe<sub>2</sub>.

Echantillons	2 $\theta$	hkl	Taille des grains (Å)	Paramètres cristallins (Å)
<b>G172</b>	23,659	110	232	a = 4.783
	41,539	210	...	b = 5.969
	65,484	311	...	c = 3.682
<b>G342</b>	23,444	110	224	a = 4.607
	41,338	210	...	b = 6.491
	65,300	311	...	c = 4.524

**Tableau IV.4 :** Paramètres structurales des couches G172 et G 342.

Les résultats de diffraction de rayons X des couches G172 et G 342, montrent que les paramètres cristallins croient légèrement avec l'augmentation du temps de broyage, alors que les tailles des cristallites diminuent (à partir la largeur à mi-hauteur du pics [110]).

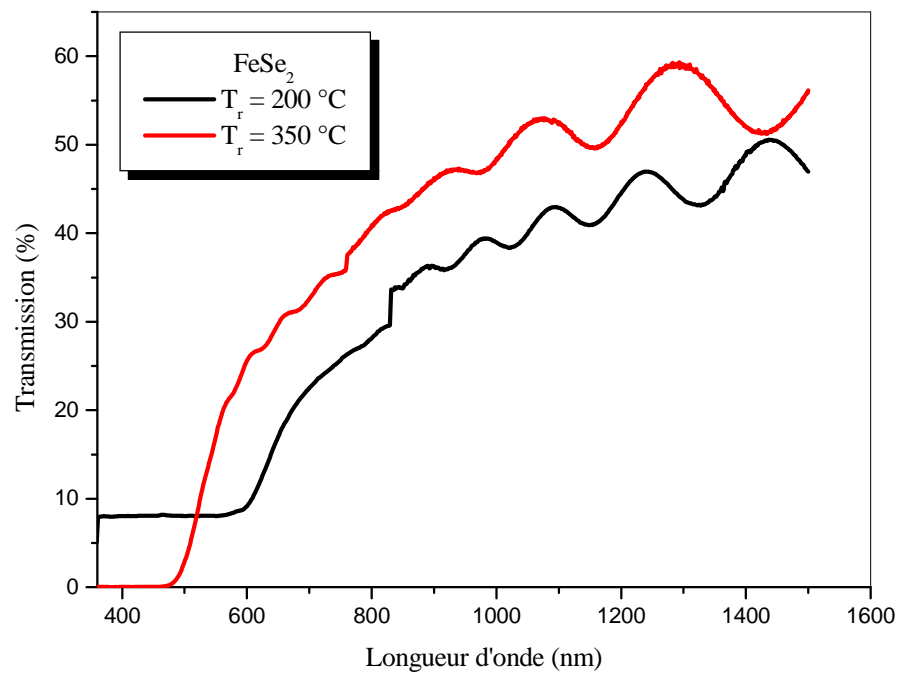
#### IV.4 Propriétés optiques des films minces

La spectrophotométrie UV/Visible/proche IR (Perkin Elmer lambda 9) a été utilisée pour mesurer la transmittance des couches minces et en déduire l'indice de réfraction ( $n$ ), le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) et la largeur de la bande interdite ( $E_g$ ). Le domaine d'analyse est situé entre les longueurs d'onde (300 – 2500) nm.

##### IV.4.1 Spectres de transmission

Sur la figure IV.6, nous avons rapporté deux spectres de transmission ( $T$ ) en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) d'une couche mince de FeSe<sub>2</sub> élaborée par évaporation thermique à température ambiante et traités aux températures 200 °C et 350 °C. Ces spectres sont caractérisés par trois zones :

La première zone correspond à des faibles longueurs d'ondes (400 - 600 nm), où la transmission de la couche est nulle donc une forte absorption. Dans cet intervalle, le matériau absorbe toutes les longueurs d'ondes des énergies supérieures à son énergie du gap. Dans la deuxième région (600 – 950), les valeurs de transmission augmentent fortement (jusqu'à 60 %). Cette région est exploitée pour mesurer le coefficient d'absorption et le gap optique. La dernière région correspond aux grandes longueurs d'ondes (1000-1500 nm) où on observe des franges d'interférences. Ces franges sont dues à la réflexion multiple sur les deux interfaces du film ce qui indique que les films préparés avec ces conditions sont lisses. Les deux courbes montrent l'effet de recuit qui se traduit par l'augmentation de la transmission dans la région des grandes longueurs d'ondes.



**Figure IV.6 :** Spectres de transmission optique d'un film mince de  $\text{FeSe}_2$  élaborés à l'ambiante et recuit à  $200\text{ °C}$  et  $350\text{ °C}$ .

#### IV.4.2 Mesure de l'épaisseur de la couche

L'épaisseur des couches obtenues a été mesurée à l'aide d'un profilomètre Dektak 3 (résolution verticale :  $10\text{ }\mu\text{m}$ , résolution horizontale : 2000 points/balayage, sensibilité verticale :  $10\text{ nm}$ ). Nous avons déposé des couches de  $\text{FeSe}_2$  dont les épaisseurs entre  $0.75\text{ }\mu\text{m}$  et  $1.5\text{ }\mu\text{m}$ .

#### IV.4.3 Calcul des indices optiques

L'indice de réfraction des films a été calculé par la méthode de franges d'interférences. Cette méthode est basée sur l'exploite les spectres de transmittance des films déposés. Les formules utilisées sont :

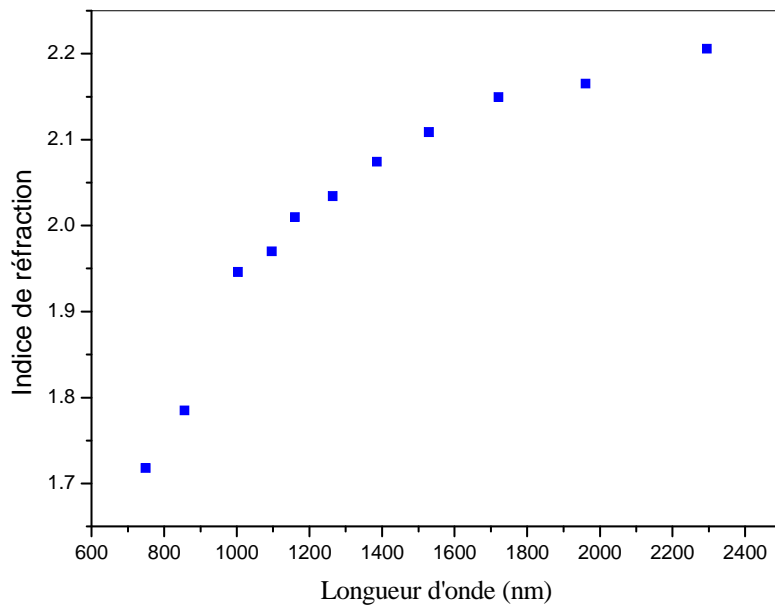
$$n = \left[ N + (N^2 - S^2)^{1/2} \right]^{1/2}$$

Avec :

$$N = 2S \cdot \left[ \frac{(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} \right] + \left( \frac{S^2 + 1}{2} \right)$$

Où :  $n$  est l'indice de réfraction du substrat en verre (1.45),  $T_M$  et  $T_m$  sont les transmittances maximales et minimale de même longueur d'onde.

Le calcul de l'indice de réfraction ( $n$ ) d'un film mince de  $\text{FeSe}_2$  déposé à l'ambiante (à partir de poudre broyée pendant 3 h), puis recuite à température  $350^\circ\text{C}$  en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ), a montré que l'indice ( $n$ ) augmente rapidement jusqu'à 1.95 quand la longueur d'onde est inférieur à 1000 nm, puis légèrement de 2 à 2.2 entre (1000 – 2500) nm.



**Figure IV.7 :** Variation de l'indice de réfraction ( $n$ ) avec la longueur d'onde d'une couche de  $\text{FeSe}_2$ .

#### IV.4.4 Mesure du coefficient d'absorption optique

L'absorption optique des couches minces de  $\text{FeSe}_2$  a été mesurée à température ambiante pour des couches déposées sur des lames de verre. Le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) est calculé à partir de la mesure de la transmission  $T$ , en utilisant la loi de Beer Lambert :

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left( \frac{T(\%)}{100A} \right)$$

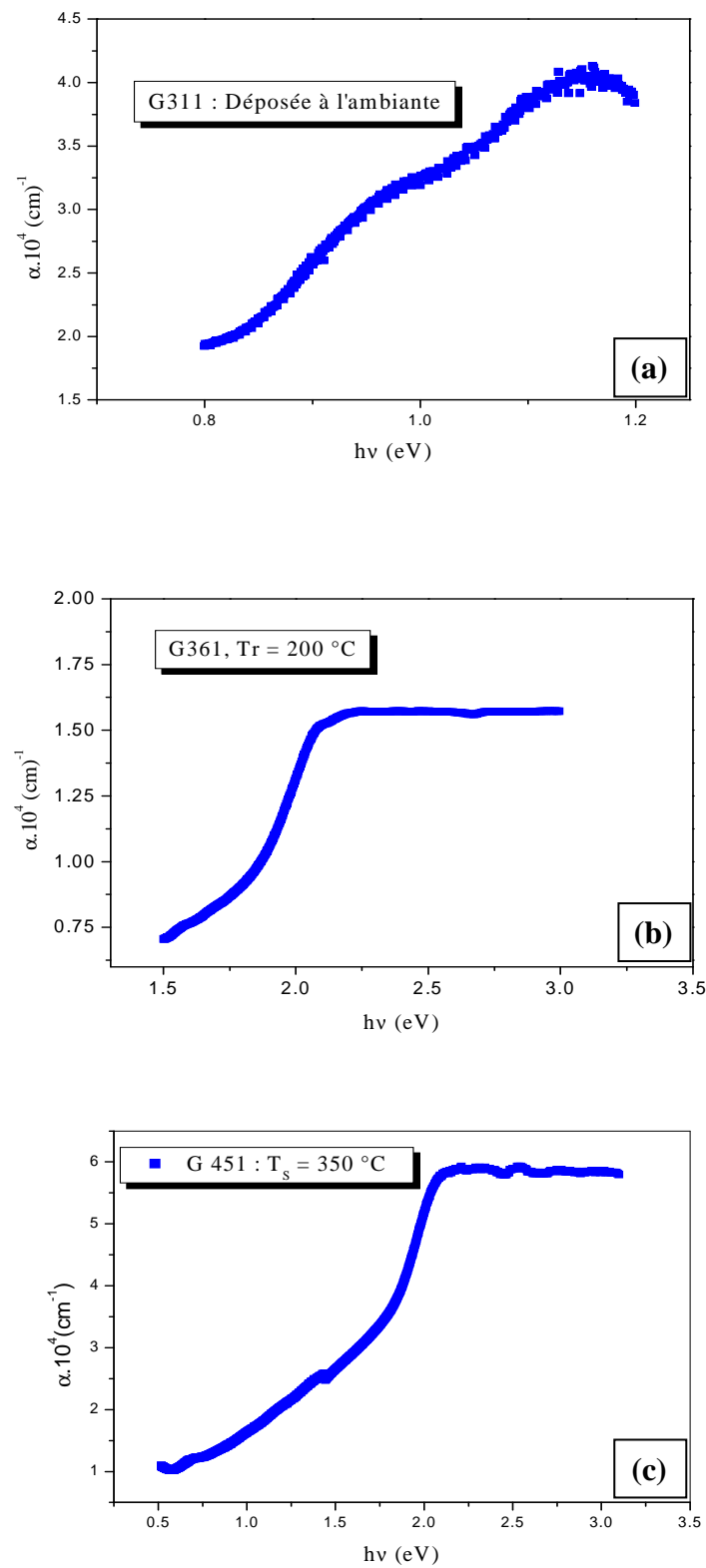
Où  $d$  est l'épaisseur de la couche.

$A$  : paramètre dépend des indices de réfraction de l'échantillon

$$A = \left( \frac{4n_a n_s}{(n_a + n_s)^2} \right) \left( \frac{4n_a n_c}{(n_a + n_c)^2} \right) \left( \frac{4n_a n_s}{(n_a + n_s)^2} \right)$$

Où :  $n_a$ ,  $n_s$  et  $n_c$  sont les indices de réfraction de l'air, du substrat et de la couche.

Le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ), pour les couches déposées à températures de substrats supérieurs à 300 °C se stabilise aux environs de  $5,8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Par contre, le coefficient d'absorption des couches déposées à l'ambiante, ne présente pas un front abrupt.



**Figure IV.8 :** Courbes du coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) de  $\text{FeSe}_2$  en fonction de ( $h\nu$ ).

(a) Couche déposée à l'ambiante.

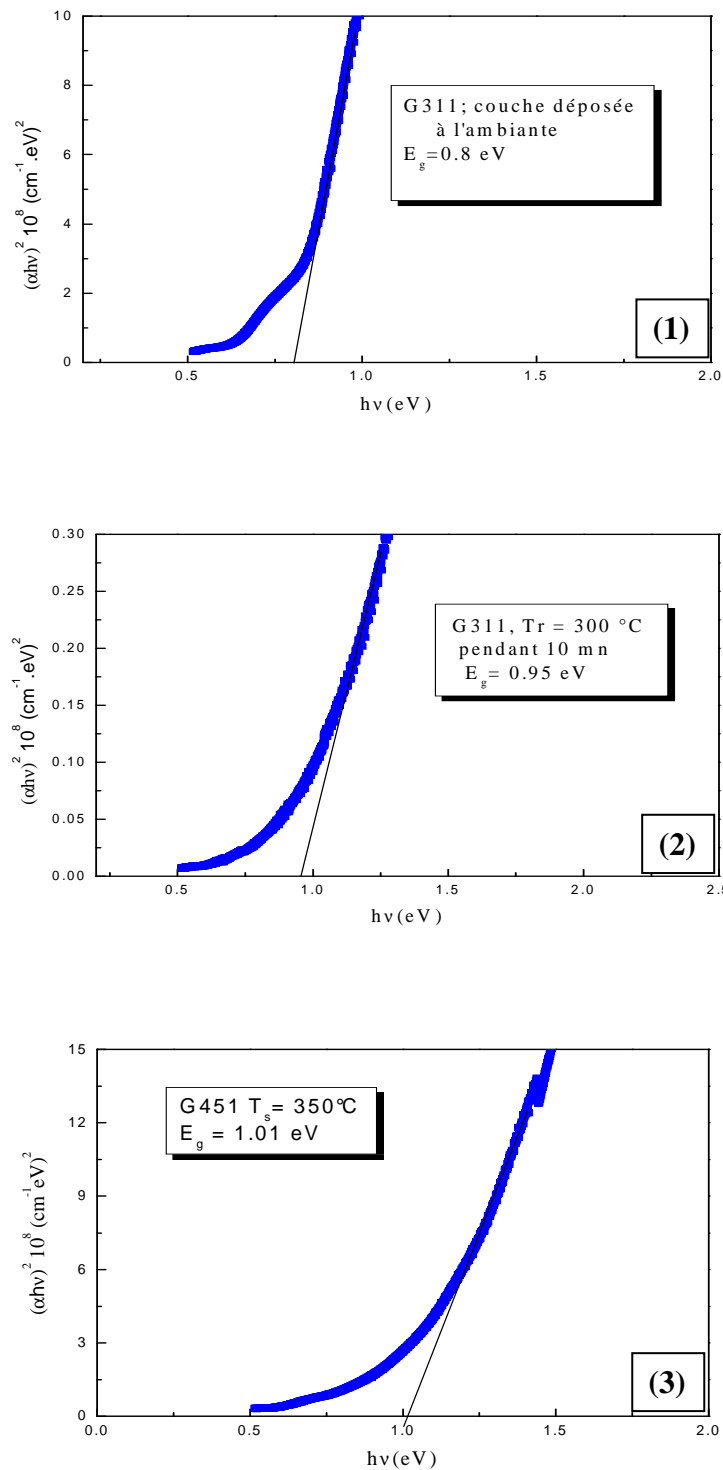
(b) Couche recuit à 200 °C.

(c) Couche déposée à température de substrat  $T_s = 350$  °C.

#### IV.4.5 Mesure du gap optique

Le trace de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon ( $h\nu$ ) nous permet de déterminer  $E_g$  : il suffit de tracer la pente dans la région linéaire et l'intersection de cette dernière avec l'axe des abscisses ( $\alpha h\nu = 0$ ) donne directement la valeur du gap optique du matériau.

Les figures IV.9 (1) et (2) présente la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie incidente ( $h\nu$ ) d'une couche mince de FeSe<sub>2</sub> d'épaisseur 0.95  $\mu\text{m}$  déposée par évaporation thermique sur un substrat en verre à l'ambiante, et par la suite, elle a subit un recuit à une température de 300 °C pendant 10 minutes. Cet échantillon présente un gap de : 0.8 eV et 0.95 eV respectivement avant et après traitement thermique. Ces résultats montrent que le gap optique des couches recuites est plus grand que celui des couches non recuites.



**Figure IV.9 :** Courbes de variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$ .

- (1) Couche de  $\text{FeSe}_2$  déposée à l'ambiante.
- (2) Couche de  $\text{FeSe}_2$  recuit à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 10 mn.
- (3) Couche de  $\text{FeSe}_2$  déposée à température de substrat  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La largeur de la bande interdite ( $E_g$ ) d'une couche déposée à une température de substrat égale à 350 °C est de l'ordre de 1.01 eV. Cette valeur est en parfait accord avec le gap d'une couche de FeSe<sub>2</sub> obtenue par électrodéposition [4].

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV.5.

	Déposé à l'ambiante	Recuit à 300 °C Pendant 10 min	Déposé à température du substrat T <sub>s</sub> =350 °c
d (μm)	0.95	0.92	1.00
Transmission (%) à 2000 (nm)	29	72	33
E <sub>g</sub> (eV)	0.8	0.95	1.01

**Tableau IV.5 :** Paramètres optiques (transmission  $T$  et gap optique  $E_g$ )

#### IV. 5 Propriétés électriques des films minces

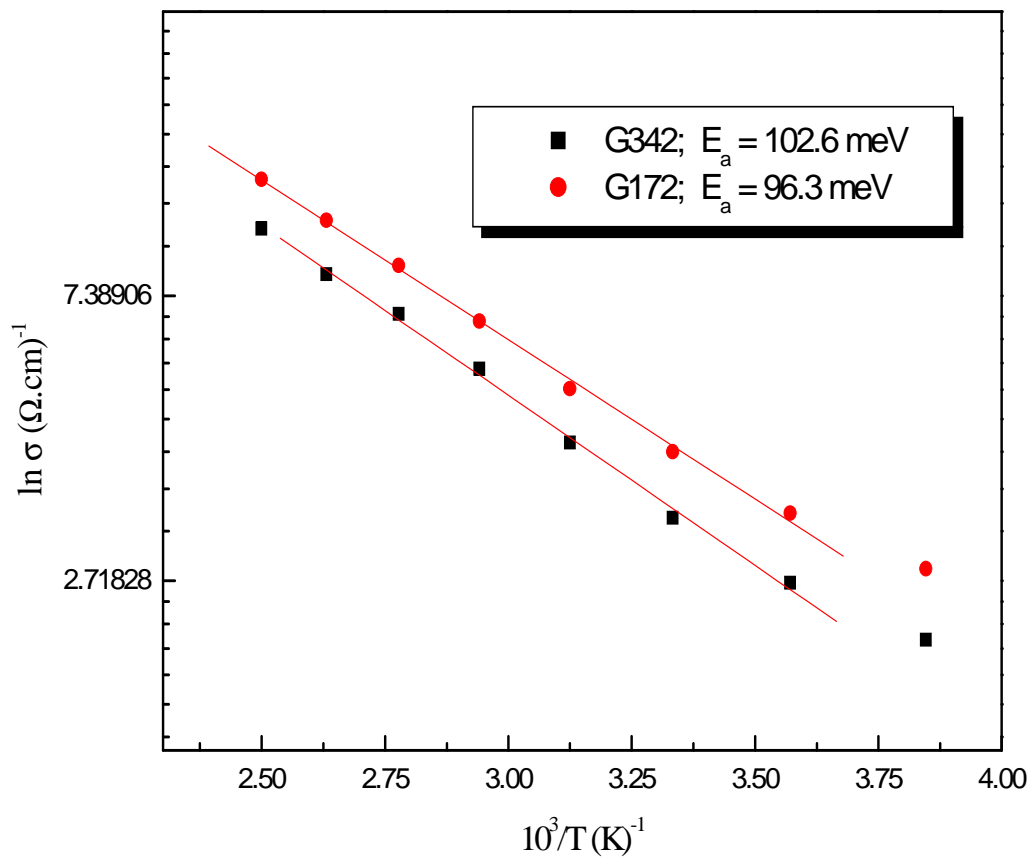
Les mesures électriques, des couches minces de FeSe<sub>2</sub> déposées par évaporation thermique, sont étudiées par le relevé de leurs résistances électriques. La variation de la conductivité ( $\sigma$ ) en fonction de l'inverse de la température ( $1000/T$ ) est reportée sur les figures IV.10 pour des couches d'épaisseur de 1 et 1.25 μm respectivement. Rappelons que les deux mécanismes importants qui gouvernent la conduction dans les matériaux polycristallins sont celui de Seto pour les hautes températures et celui de Mott pour les basses.

D'après Seto [5], le processus de conduction est dû à l'émission thermoionique des porteurs à travers les joints de grains, la conductivité est donnée par:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

Où  $E_a$  est l'énergie d'activation

La figure IV.10 présente les courbes Ln ( $\sigma$ ) en fonction de  $10^3/T$ , pour des températures entre 260 à 400 K. Ces courbes présentent une partie linéaire dont la pente permet la détermination de l'énergie d'activation  $E_a$ , elle est de l'ordre 96.3 et 102.6 meV respectivement de deux couches d'épaisseurs 1 et 1.25 μm.



**Figure IV.10** : Evolution de la conduction électrique en fonction de la température de deux couches minces de  $\text{FeSe}_2$ .

---

---

## Bibliographie du chapitre IV

- [1] C. E. M. Compos, J. C. de Lima, T. A. Grandi, K. D. Machado, P.S. Pizani. Solid State Commun. 123 (2002) 179-184.
- [2] N. Hamdadou, A. Khelil, M. Morsli, J. C. Bernàde. Vacuum 77 (2005) 151-156
- [3] Y. Takamura, H. Suto, N. Honda, K. Kakuno, K. Saito. J. App. Phys. 81 (1997)5177.
- [4] T. Mahalingam, S. Thanikaikarasan, R. Chandramohan, M. Raja, K. H. Park, C. Sanjeeviraja, Jong-Ho Kim, Yong Deak Kim. Mater Chemistry and Physics 106 (2007) 369-374.
- [5] J. Y. Seto, "*The electrical properties of polycrystalline silicon films*", J. App. Phy. 46, 5247, 1978.

# Conclusion générale

### CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans ce mémoire est une contribution, principalement expérimental, à l'étude des propriétés physiques des couches de diséléniure de fer ( $\text{FeSe}_2$ ) élaborées par évaporation thermique. Au début de ce travail, nous avons obtenu une poudre fine de  $\text{FeSe}_2$  par mécanosynthèse à partir des poudres élémentaires de fer et de sélénium. La poudre obtenue peut être compacté pour former une pastille ou évaporer thermiquement pour obtenir des couches minces. Cette technique permet de réaliser des dépôts ayant des propriétés qui varient selon les conditions d'élaborations.

Nous avons caractérisé nos échantillons de  $\text{FeSe}_2$  par des méthodes variées : la diffraction des rayons X pour l'étude structurale des échantillons (poudres et couches minces), la profilométrie pour la mesure de l'épaisseur des couches, le microscope électronique à balayage pour la microstructure, EDS pour la composition chimique, la spectroscopie UV/ Vis/ PIR pour l'étude des propriétés optiques et enfin la méthode de deux points pour déterminer les propriétés électriques de nos couches. Nous avons plus, particulièrement, porté notre attention sur l'influence de traitements thermiques.

Le diséléniure de fer a été obtenu par mécanosynthèse pour des temps de broyage de 1 à 6 heures. La diffraction des rayons X montre l'existence de la phase de  $\text{FeSe}_2$  à partir de 3 heures de broyage avec l'apparition d'autres phases tel que Fe et FeSe. Ainsi, la taille des cristallites de la poudre de  $\text{FeSe}_2$  diminue de 230 Å à 220 Å selon le temps de broyage 3 et 6 heures, respectivement.

A l'aide d'observation par MEB, nous avons remarqué la présence des cristallites à la surface de la pastille. L'analyse de ces cristallites par EDS indique qu'ils sont plus riches en sélénium (Fe = 30.61 %, Se = 69.39 %).

L'étude structurale des films par DRX a montré que tous les films obtenus sont polycristallins avec une structure orthorhombique d'une orientation préférentielle (110) d'axe C perpendiculaire au substrat. D'autre part, l'analyse de ces couches, à partir de la largeur à mi-hauteur des pics selon la loi de Scherrer montre une légère diminution de la taille moyenne des cristallites avec l'augmentation de temps de broyage.

## Conclusion générale

---

---

Les mesures de transmittance de l'ultraviolet au proche infrarouge ont permis de déterminer un coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) égale  $1,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  et l'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ) de différentes couches. Les mesures montrent que la valeur du gap optique des couches recuites est plus grande que celui des couches non recuites.

L'étude de la conductivité électrique en fonction de la température de couches de  $\text{FeSe}_2$  montre que pour les hautes températures (260 - 400 °C), la conduction se fait par émission thermoïonique des porteurs de charges à travers les joints de grains, l'énergie d'activation varie de 0.963 eV à 1.026 eV quand l'épaisseur augmente de 1  $\mu\text{m}$  à 1.25  $\mu\text{m}$ .

# Annexe

03-0533

Wavelength= 1.54056

FeSe		$2\theta$	Int	h	k	l			
Iron Selenide									
		28.540	100	1	0	1			
		32.279	20	0	0	2			
		33.497	20	1	1	0			
		37.264	60	1	1	1			
Rad:	$\lambda$ :	Filter:	d-sp:						
Cut off:	Int:	Estimation	l/lor.						
Ref: Hagg, Kindstrom, Z. Phys. Chem., 22, 455 (1933)									
		47.227	100	1	1	2			
		48.130	80	2	0	0			
		49.382	40	0	0	3			
		51.068	40	2	0	1			
		55.439	60	1	0	3			
		57.012	70	2	1	1			
		59.219	20	2	0	2			
Sys: Tetragonal	S.G.: P4/nmm (129)	61.030	30	1	1	3			
a: 3.77	b:	c: 5.53	A:	C: 1.4668	67.692	40	0	0	4
					70.539	60	2	2	0
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 2	mp:	71.526	50	2	0	3
					72.868	40	1	0	4
Ref: Ibid.									
		76.515	60	2	1	3			
		77.848	50	3	0	1			
Dx: 5.696	Dm:	SS/FOM: $F_{21} = 12(0.068, 35)$	79.628	40	2	2	2		
			80.513	20	3	1	0		
			82.608	50	3	1	1		

Quenched from 300 C. Indexed by NBS. 43.8 atomic % Se. 0  
Pb type. PSC: IP4. Mwt: 134.81. Volume[CD]: 78.60.

1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 1.30

Figure A.1: Fiche JCPDS de FeSe.

12-0290

Wavelength= 1.5405

FeSe <sub>2</sub>		$2\theta$	Int	h	k	l			
Iron Selenide									
		23.835	100	1	1	0			
		29.061	9	0	1	1			
		30.398	9	0	2	0			
		30.860	60						
Rad: CuK $\alpha$ 1:	1.5405	Filter: Ni	Beta	d-sp: Diff.					
Cut off:	Int: Diffract	l/lor.							
Ref: Kufferud, G. Geophysical Laboratory, Washington, D.C., USA. Private Communication									
		34.575	40	1	1	1			
		35.979	65	1	2	0			
		37.198	30	2	0	0			
		40.470	13	2	1	0			
		44.162	7	1	2	1			
		47.993	50	2	1	1			
		49.068	80	2	2	0			
Sys: Orthorhombic	S.G.: Pnmm (58)	50.701	17	0	0	2			
a: 4.80	b: 5.80	c: 3.59	A: 0.8276	C: 0.6190	50.761	20			
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 2	mp:	53.747	15	0	3	1
					55.656	7	2	2	1
Ref: Ibid.									
		57.281	11	1	3	1			
		57.437	9						
Dx: 7.103	Dm: 7.200	SS/FOM: $F_{21} = 4(0.175, 29)$	59.722	40	3	1	0		
			60.498	3	0	2	2		
			63.440	13	3	0	1		
			63.829	9	1	2	2		
			65.646	11	3	1	1		
			66.544	20	3	2	0		
			67.357	5	2	3	1		

Color: Brass yellow  
Sample from Temple Mtn. UT, USA. Compare data for synthetic Fe Se<sub>2</sub> and rammelsbergite ( Ni As<sub>2</sub> ). Intensities differ from those of synthetic Fe Se<sub>2</sub> because of preferred orientation effects. PSC: oP6. Deleted: see 12-291. Mwt: 213.77. Volume[CD]: 99.95.

1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 1.30

Figure A.2 : Fiche JCPDS de FeSe<sub>2</sub>.


06-0696		Wavelength= 1.5405				
<b>Fe</b>		<b>2<math>\theta</math></b>	<b>Int</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
		<b>44.671</b>	100	1	1	0
		<b>65.018</b>	20	2	0	0
		<b>82.329</b>	30	2	1	1
Iron, syn		<b>98.940</b>	10	2	2	0
		<b>116.378</b>	12	3	1	0
		<b>137.125</b>	6	2	2	2
<b>Rad.: CuK<math>\alpha</math>1: 1.5405</b> Filter: Ni Beta d-spc Cut off: Int: Diffract. I/leor:						
<b>Ref: Swanson et al., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, IV, 3 (1955)</b>						
Sys: Cubic		S.G. Im3m (229)				
<b>a: 2.8664</b>	b:	c:	A:	C:		
$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	Z: 2	mp		
Ref. Ibid						
<b>Dx: 7.875</b> Dm: SS/POM: $F_0 = 22\% .0044$ 6)						
Color: Gray, light gray metallic <b>Pattern taken at 25 C. CAS #: 7439-89-6.</b> The iron used was an exceptionally pure rolled sheet prepared at the NBS, Gaithersburg MD, USA, [Moore, G. J. Met., <b>5 1443 (1953)</b> ]. It was annealed in an H <sub>2</sub> atmosphere for 3 days at 1100 C and slowly cooled in a He atmosphere. Total impurities of sample <b>&lt;0.0013% each metals and non-metals.</b> $\gamma$ -Fe (fcc)-(1390 C) & $\delta$ -Fe (bcc). Opaque mineral optical data on specimen from Meteorite: <b>RE2Re= 57.7, Disp.=16, VHN=158 (mean at 100, 200, 300), Color values=.311, .316, 57.9, Ref.: IMA</b> Commission on Ore Microscopy QDF, W type. Iron group, iron subgroup. Also called: ferrite <b>PSC: c12, Mwt: 55.85, Volume[CD]: 23.55.</b>						
 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved PCPDFWIN v. 1.30						

Figure A.3 : Fiche JCPDS de Fe

## ملخص

تعتبر  $\text{FeSe}_2$  مواد نصف ناقلة ذات نوع p وفجوة طاقة حوالي 1 eV مناسبة لتطبيقات الخلايا الشمسية. في هذه الدراسة، قمنا بتحضير طبقات رقيقة من  $\text{FeSe}_2$  بطريقة التبخير الحراري للمساحيق. هذه الأخيرة تحصلنا عليها بطريقة الميكانوسنتاز إنطلاقاً من عناصر أولية من الحديد ذو نقاوة 99.98 % و من السيلينيوم ذو نقاوة 99.99 %. عملية التبخير تمت بواسطة عنصر تسخين مصنوع من الثنغستان على مساند من الزجاج ذات الأبعاد 10ملم x 20 ملم. تطور بنية مسحوق  $\text{FeSe}_2$  المحضر بطريقة الميكانوسنتاز تم بدلالة زمن السحق. بعد ثلاث ساعات من السحق، تحليل الأشعة السينية X كشف نمو المركب  $\text{FeSe}_2$  مع ظهور مركبات أخرى Fe و  $\text{FeSe}$ . من جهة أخرى، نتائج الأشعة السينية للطبقات الرقيقة بينت بوضوح وجود المركب  $\text{FeSe}_2$  ذو توجيه إختياري حسب المستوى البلوري (110). القياسات الضوئية مكنتنا من تعيين معامل الامتصاص الذي يقدر بأكثر من  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  في المجال المرئي. كما مكنتنا من تعيين فجوة الطاقة و التي تتراوح ما بين (0.8 - 1.01) eV و هذا حسب شروط التحضير. القياسات الكهربائية التي خصت تغير الناقلية الكهربائية ( $\sigma$ ) بدلالة درجة الحرارة أثبتت أنه، عند درجات الحرارة العالية، الطاقة المقدمة لحوامل الشحن تمكنهم من اجتياز حاجز فجوة الطاقة و المشاركة في عملية النقل الكهربائي (ظاهرة التأين الحراري).

**الكلمات المفتاحية :** حديد - سيلينيوم؛ التبخير الحراري؛ الخلايا الشمسية؛ الميكانوسنتاز؛ الطبقات الرقيقة؛ إنعراج الأشعة السينية؛ الشفافية؛ المقاومة الكهربائية.

## ABSTRACT

Iron diselenide ( $\text{FeSe}_2$ ) is an interesting p-type semiconductor with a band gap of 1 eV suitable for solar cell applications. Iron diselenide ( $\text{FeSe}_2$ ) composite thin films have been deposited at vacuum on glass substrates by thermal evaporation technique from powder. This later was prepared by mechanical alloying of iron (Fe: 99.98 % purity) and selenium (Se : 99.99 purity) as a function of time milling. The deposition of  $\text{FeSe}_2$  thin films on glass substrate with dimension 20 mm x10 mm. The structural evolution of a binary alloy with nominal composition  $\text{FeSe}_2$  prepared by ball milling was investigated as a function of milling time. The structural properties of the powders and the films were ascertained by x-ray diffraction method. The XRD patterns showed that for milling times up to 1 h, the  $\text{FeSe}_2$  phase is formed and appearance of Fe and FeSe. On the other hand the analysis of the films shown clearly the existence of  $\text{FeSe}_2$  with a preferential orientation according to the plane (110). The band gap  $E_g$ , estimated from optical absorption data, was between (0.8 – 1.01) eV, depending on preparation conditions such as substrate temperature. High optical absorption coefficients ( $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$  in the visible) were found. Electrical resistivity measurements show that conductivity could be analyzed in term of thermoionic emission (Seto's model) at high temperature.

**Keywords :** Iron diselenide;  $\text{FeSe}_2$ ; Solar cells; Thermal evaporation; Mechanical alloying; Thin film; X- ray diffraction; Transmission; Electrical resistivity.

## RESUME

Le diséléniure de fer ( $\text{FeSe}_2$ ) est un semi-conducteur de type p caractérisé par une bande interdite de 1 eV approprié pour les applications de cellules solaires. Les couches minces de  $\text{FeSe}_2$  ont été déposées sur des substrats en verre par évaporation thermique des poudres. Ces derniers ont été broyés par la mécanosynthèse à partir des éléments purs (Fe : 99.98 % et Se : 99.99 %) pendant différents temps de broyage. Le dépôt des couches minces de  $\text{FeSe}_2$  a été réalisé à l'aide d'un creuset en tungstène sur des substrats en verre de dimensions 10 mm x 20 mm. L'évolution structurale d'alliage binaire avec la composition nominale  $\text{FeSe}_2$  préparée par la mécanosynthèse a été étudiée en fonction du temps de broyage. L'analyse des poudres après 1 heure de broyage par diffractions des rayons X a révélé la croissance du matériau  $\text{FeSe}_2$  avec une apparition du Fe et du FeSe. En revanche l'analyse des couches a montré clairement l'existence du  $\text{FeSe}_2$  avec une orientation préférentielle selon le plan (110). La caractérisation des couches par la transmission optique a permis de déterminer un haut coefficient d'absorption d'ordre ( $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$  dans le visible) et une gap optique varie entre (0.8 à 1.01 eV) selon les conditions de préparation. Les mesures de la résistivité électrique montrent que la conductivité est analysée en termes de conduction par l'émission thermoionique des porteurs à travers les joints de grains (modèle de Seto) pour les hautes températures.

**Mots clés :** Fer-Sélénium;  $\text{FeSe}_2$ ; Cellules solaires; Evaporation thermique; Mécanosynthèse; Couche mince; Diffraction des rayons X; Transmittance; Résistivité électrique.