



Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE : Master

Filière : Physique
Option : Physique énergétique et énergies renouvelables

THÈME

Caractérisation d'une hétérostructure réalisée par la
méthode Sol-Gel

Préparé par : Mezreb Karima

Soutenu le : 23/06/2026

Devant le jury :

Président :	Dr. Kebir Hadda	MCA	Université BBA
Rapporteur :	Mr. Regaigui Elgasmi	MAA	Université BBA
Examineur :	Dr. Mihoubi Karima	MCB	Université BBA

Année Universitaire 2025-2026

Remerciements

*Nous remercions tout d'abords « **ALLAH** » le tout puissant de nous avoir aidé à
achever ce modeste travail*

*Nous exprimons nos vifs remerciements à notre encadrant **Regaigui elgasmi**
(maitre de conférences classe A à l'université de BBA) pour son soutien
inconditionnel, sa disponibilité, ses conseils, son apport et l'aide permanente
qu'il nous a prodigué.*

*Nos remerciements vont aussi à tous les membres du jury, qui ont accepté
d'évaluer notre travail.*

*Nous ne mettons pas de remercier tous les professeurs de l'université de BBA
pour leurs conseils durant les années d'études*

*Enfin, nous remercions toutes les personnes qui ont contribué de loin ou de près
à la concrétisation de ce travail.*

Karima

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail,
À mes très chers parents,
pour leur amour infini, leurs sacrifices, leur soutien constant et leurs
prières qui m'ont toujours accompagné tout au long de mon parcours.

À ma famille,
pour leur encouragement permanent, leur patience et leur présence
dans les moments les plus importants.

À mes enseignants,
qui ont contribué à ma formation scientifique et intellectuelle, et qui
m'ont transmis le goût du savoir et de la recherche.

À tous ceux qui m'ont soutenu de près ou de loin,
et qui ont participé d'une manière ou d'une autre à l'aboutissement de
ce travail.

Je leur exprime à travers ce mémoire ma profonde reconnaissance et
mon immense gratitude.

Karima

Résumé

Ce mémoire porte sur l'étude de caractérisation des hétérostructures cristallisées élaborées par voie sol-gel et analysée par la technique de diffraction des rayons X. Les hétérostructures multicouches représentent aujourd'hui un domaine de recherche important en science des matériaux en raison de leurs applications dans l'électronique, l'optoélectronique et les dispositifs énergétiques.

La qualité structurale des interfaces entre les différentes couches constitue un paramètre essentiel influençant les propriétés physiques et fonctionnelles de ces matériaux. Dans ce travail, nous avons abordé une analyse bibliographique approfondie sur ce domaine afin de comprendre le mécanisme de formation des couches minces et le rôle des interfaces dans le comportement global du matériau.

Mots-clés : hétérostructure cristallisée, sol-gel, interface, rayons X, couches minces, diffraction, caractérisation structurale.

Abstract

This thesis focuses on the study of the characterization of crystallized heterostructures prepared by the sol-gel method and analyzed using the X-ray diffraction technique. Multilayer heterostructures currently represent an important field of research in materials science because of their applications in electronics, optoelectronics, and energy devices.

The structural quality of the interfaces between the different layers is an essential parameter that influences the physical and functional properties of these materials. In this work, an in-depth bibliographic analysis of this field was carried out in order to understand the mechanism of thin-film formation and the role of interfaces in the overall behavior of the material.

Keywords: crystallized heterostructure, sol-gel, interface, X-rays, thin films, diffraction, structural characterization.

الملخص

تتناول هذه المذكرة دراسة توصيف الهياكل غير المتجانسة المتبلورة المحضرة بطريقة السول-جيل وتحليلها باستعمال تقنية حيود الأشعة السينية. وتمثل الهياكل غير المتجانسة متعددة الطبقات في الوقت الحاضر مجالاً بحثياً مهماً في علم المواد نظراً لتطبيقاتها في مجال الإلكترونيات، والإلكترونيات البصرية، وأجهزة الطاقة.

وتُعد الجودة البنيوية للواجهات بين الطبقات المختلفة عاملاً أساسياً يؤثر في الخصائص الفيزيائية والوظيفية لهذه المواد. وفي هذا العمل، تم التطرق إلى تحليل بيبلوغرافي معمق لهذا المجال بهدف فهم آلية تشكل الأغشية الرقيقة ودور الواجهات في السلوك العام للمادة.

الكلمات المفتاحية: البنى غير المتجانسة المتبلورة، السول-جل، الواجهة، الأشعة السينية، الأغشية الرقيقة، حيود الأشعة السينية، التوصيف البنيوي.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	I
CHAPITRE I : HÉTÉROSTRUCTURE CRISTALLISÉE	1
1. Définition et concepts clés.....	1
1.1 Importance des hétérostructures	1
1.2 Matériaux utilisés	3
2. Propriétés structurales et cristallographiques.....	3
2.1 Structure cristalline	3
2.2 Désaccord de maille et interfaces	4
2.3 Architectures des hétérostructures	5
3. Applications des hétérostructures.....	6
3.1 Électronique	6
3.2 Optoélectronique	6
3.3 Énergie et photocatalyse.....	7
3.4 Capteurs et MEMS/NEMS.....	7
CHAPITRE 2 : CROISSANCE PAR VOIE SOL-GEL	11
1. Principe de la méthode sol-gel.....	11
1.1 Définition générale de la méthode sol-gel.....	11
1.2 Fondements chimiques de la voie sol-gel	11
1.3 Transition sol → gel → xérogel → XO cristallisé.....	12
2. Procédure de synthèse	13
2.1 Choix des précurseurs chimiques	13
2.2 Choix du solvant et de l'environnement réactionnel.....	14
2.3 Agent complexant et stabilisation du sol.....	15
2.4 Réactions d'hydrolyse et de condensation	16
2.5 Gélification et vieillissement.....	16
2.6 Séchage du gel.....	17
2.7 Traitement thermique et formation du XO.....	18
3. Paramètres influençant la cristallisation	19
3.1 Mécanismes fondamentaux de la cristallisation.....	19
3.2 Influence du pH du milieu réactionnel	19
3.3 Influence de la température de traitement thermique.....	20
3.4 Influence du temps de recuit	21
3.5 Influence de la concentration du sol.....	21
4. Techniques de caractérisation.....	22
4.1 Diffraction des rayons X (DRX)	22
4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	24
4.3 Microscopie électronique en transmission (MET).....	24

4.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	25
4.6 Analyse thermique (ATG / ATD / DSC)	27
4.7 Corrélation structure–propriétés	28
CHAPITRE III: UNE HÉTÉROSTRUCTURE SOUS L’EFFET DES RAYONS X	31
1. Interaction rayons X / matière	31
1.1. Nature physique et propriétés des rayons X	31
1.2. Mécanismes d’interaction fondamentaux	32
1.3. Diffraction des rayons X et loi de Bragg	32
1.4. Intensité diffractée et facteur de structure	33
1.5. Profondeur de pénétration et effet de surface	33
2. Méthodes d’analyse spécifique des interfaces	34
2.1. Diffraction des rayons X (XRD)	34
2.2. Réflectivité des rayons X (XRR)	35
2.3. Diffraction en incidence rasante (GIXRD)	36
2.4. Spectroscopie photo-électronique X (XPS) appliquée aux interfaces	36
3. Effets attendus sur l’hétérostructure	37
3.1. Influence des contraintes mécaniques (strain)	37
3.2. Formation et détection des défauts interfaciaux	38
3.3. Diffusion interfaciale et réactions chimiques	39
3.4. Effets de l’irradiation par les rayons X	39
4. Discussion aux résultats théoriques	40
4.1. Corrélation entre structure et propriétés physiques	40
4.2. Modélisation théorique des interfaces	40
Conclusion Générale	45

Liste des Figures :

<i>Figure 1 :Exemple schématique d'une hétérostructure multicouche.</i>	2
<i>Figure 2 : Structures cristallines : cubique, hexagonale, tétragonale.</i>	4
<i>Figure 3 : Illustration des types d'interfaces. (Visualisation des désalignements et dislocations.)</i>	5
<i>Figure 4 : Schéma des architectures : bicouche, multicouche, graduelle, nano hétérostructure. (Couche atomique et variation de composition.)</i>	5
<i>Figure 5 : LED à puits quantique InGaN/GaN. (Légende : émission lumineuse et confinement des porteurs.)</i>	6
<i>Figure 6 : Hétérostructure TiO₂/ZnO pour photocatalyse.</i>	7
<i>Figure 7 : MEMS à hétérostructure ZnO/TiO₂.</i>	8
<i>Figure 8 : Évolution structurale du système sol-gel vers le ZnO cristallisé.</i>	13
<i>Figure 9 : Schéma de la formation du complexe Zn–MEA dans le sol.</i>	16
<i>Figure 10 : Évolution de la viscosité et de la structure du système lors de la gélification et du vieillissement.</i>	17
<i>Figure 11 : Schéma du traitement thermique et de la cristallisation d'une hétérostructure.</i>	18
<i>Figure 12 : Variation de la taille des cristallites du ZnO en fonction du pH.</i>	20
<i>Figure 13 : Diagramme DRX typique du ZnO wurtzite synthétisé par voie sol-gel.</i>	23
<i>Figure 14 : Images MEB du ZnO montrant l'évolution morphologique après recuit.</i>	24
<i>Figure 15 : Images MET et motifs SAED du ZnO nanocristallin.</i>	25
<i>Figure 16 : Spectres FTIR du ZnO avant et après traitement thermique.</i>	26
<i>Figure 17 : Détermination du gap optique du ZnO par la méthode de Tauc.</i>	27
<i>Figure 18 : Courbes ATG–ATD du ZnO sol-gel.</i>	27
<i>Figure 19 : Schéma de la diffraction des rayons X montrant les plans cristallins, l'angle θ et les rayons incident et diffracté.</i>	33
<i>Figure 20 : Variation de la profondeur de pénétration des rayons X en fonction de l'angle d'incidence.</i>	34
<i>Figure 21 :Diffractogramme DRX d'une hétérostructure multicouche montrant plusieurs pics associés aux différentes couches.</i>	35
<i>Figure 22 : Courbe de réflectivité XRR montrant les franges de Kiessig.</i>	36
<i>Figure 23 : Spectre XPS montrant les pics caractéristiques des éléments présent à l'interface d'une hétérostructure.</i>	37
<i>Figure 24 : Schéma illustrant la présence de dislocations à l'interface entre deux couches d'une hétérostructure.</i>	39
<i>Figure 25 : Modèle théorique d'une interface montrant la distribution des contraintes.</i>	41

NOTATIONS

1. Symboles physiques

Symbole	Signification	Unité
(λ)	Longueur d'onde du rayonnement X	nm
(θ)	Angle de diffraction	degré (°)
(d)	Distance inter-réticulaire	Å ou nm
(n)	Ordre de diffraction	—
(E)	Énergie du photon	eV
(h)	Constante de Planck	J·s
(c)	Vitesse de la lumière	m/s
(ν)	Fréquence du rayonnement	Hz
(D)	Taille moyenne des cristallites	nm
(β)	Largeur à mi-hauteur du pic (FWHM)	rad
(ϵ)	Déformation cristalline	—
(σ)	Contrainte mécanique	Pa
(t)	Épaisseur de la couche mince	nm
(ρ)	Densité du matériau	g/cm ³

2. Abréviations

Abréviation	Signification
RDX	X-Ray Diffraction
XRR	X-Ray Reflectivity
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
GIXRD	Grazing Incidence X-Ray Diffraction
SEM	Scanning Electron Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
AFM	Atomic Force Microscopy
UV	Ultraviolet
FWHM	Full Width at Half Maximum
LED	Light Emitting Diode

3. Paramètres cristallographiques

Symbole	Signification
(a)	Paramètre de maille selon l'axe x
(b)	Paramètre de maille selon l'axe y
(c)	Paramètre de maille selon l'axe z
(hkl)	Indices de Miller
(F(hkl))	Facteur de structure

INTRODUCTION

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Au cours des dernières décennies, le développement des matériaux avancés a occupé une place centrale dans la recherche scientifique en raison de leur importance croissante dans les domaines de l'électronique, de l'optoélectronique, de l'énergie et des nanotechnologies. Parmi ces matériaux, les hétérostructures cristallisées représentent une classe particulièrement prometteuse, car elles permettent d'associer dans une même architecture plusieurs matériaux possédant des propriétés physiques et chimiques complémentaires. L'assemblage contrôlé de ces matériaux sous forme de couches minces successives offre la possibilité de modifier profondément les propriétés électroniques, optiques et mécaniques des systèmes obtenus, ouvrant ainsi la voie à la conception de dispositifs plus performants et mieux adaptés aux exigences technologiques modernes.

L'intérêt des hétérostructures réside principalement dans le rôle joué par les interfaces entre les différentes couches. En effet, l'interface constitue une région de transition où peuvent apparaître des phénomènes complexes tels que la relaxation des contraintes, la diffusion atomique, la formation de défauts cristallins ou encore la redistribution des charges électriques. Ces phénomènes influencent directement les performances finales du matériau, notamment sa conductivité, sa stabilité et son comportement optique. La maîtrise de ces interfaces représente donc un enjeu scientifique majeur dans l'élaboration des matériaux multicouches.

Parmi les différentes techniques de synthèse utilisées pour la fabrication des couches minces, la méthode **sol-gel** qui s'impose comme une approche particulièrement intéressante en raison de sa simplicité, de son faible coût et de sa capacité à produire des matériaux homogènes à l'échelle nanométrique. Cette technique permet un contrôle précis de la composition chimique, de la morphologie et de la structure cristalline des couches déposées. De plus, elle offre

INTRODUCTION

la possibilité de synthétiser des hétérostructures complexes à basse température, ce qui constitue un avantage important pour de nombreuses applications industrielles et scientifiques.

Toutefois, malgré les avantages considérables de la méthode sol-gel, la compréhension des mécanismes de formation des interfaces ainsi que leur évolution structurale demeure un sujet de recherche important. Les propriétés des interfaces dépendent fortement des conditions de synthèse, des traitements thermiques et des interactions entre les matériaux déposés. Dans ce contexte, les techniques basées sur les rayons X constituent des outils d'analyse particulièrement performants, car elles permettent de sonder la structure interne des matériaux sans destruction significative. La diffraction des rayons X, la réflectivité et les méthodes spectroscopiques associées permettent d'obtenir des informations détaillées sur la cristallinité, l'épaisseur des couches, la rugosité des interfaces et la distribution des contraintes internes.

À partir de ces considérations, la problématique principale de ce travail peut être formulée de la manière suivante : **comment la méthode sol-gel influence-t-elle la formation et la qualité des interfaces dans une hétérostructure cristallisée, et dans quelle mesure les techniques d'analyse par rayons X permettent-elles de caractériser avec précision les modifications structurales induites au niveau interfacial ?** Cette question scientifique est essentielle pour comprendre les relations entre les conditions de synthèse, la structure microscopique et les propriétés finales des matériaux élaborés.

L'objectif principal de ce mémoire consiste à étudier les caractéristiques structurales d'une hétérostructure cristallisée élaborée par voie sol-gel, en accordant une attention particulière à l'interface entre les différentes couches. Il s'agit également d'évaluer l'apport des techniques de caractérisation par rayons X dans l'identification des phénomènes structuraux se produisant à l'échelle nanométrique. Cette étude vise à mieux comprendre les mécanismes physiques impliqués afin de proposer des pistes d'optimisation des procédés de fabrication.

INTRODUCTION

Pour atteindre cet objectif, une démarche méthodologique a été adoptée combinant une étude bibliographique approfondie des hétérostructures et de la méthode sol-gel, une analyse théorique des mécanismes d'interaction rayons X-matière, ainsi qu'une interprétation structurale des interfaces à partir des modèles existants. Cette approche permet de relier les propriétés cristallographiques observées aux phénomènes physiques intervenant au sein de l'hétérostructure.

Le présent mémoire est organisé en trois chapitres principaux. Le premier chapitre est consacré à l'étude des hétérostructures cristallisées, à ses propriétés fondamentales ainsi qu'à ses principales applications technologiques. Le deuxième chapitre présente la méthode de synthèse par voie sol-gel, en détaillant les mécanismes de formation des couches minces et les paramètres influençant la cristallisation. Enfin, le troisième chapitre traite de l'étude des interfaces des hétérostructures sous l'effet des rayons X, en mettant l'accent sur les méthodes d'analyse spécifiques et sur l'interprétation théorique des résultats obtenus.

Ainsi, ce travail s'inscrit dans une démarche visant à mieux comprendre le comportement des hétérostructures dans les matériaux multicouches et à contribuer à l'amélioration des performances destinées aux applications de haute technologie.

CHAPITRE I

HÉTÉROSTRUCTURE CRISTALLISÉE

CHAPITRE I : HÉTÉROSTRUCTURE CRISTALLISÉE

1. Définition et concepts clés

Les hétérostructures cristallisées sont des assemblages de matériaux distincts, généralement en couches minces, dont la superposition et l'organisation à l'échelle nanométrique permettent de moduler de manière précise leurs propriétés électroniques, optiques, mécaniques et thermiques [1], [2]. Ces structures constituent la base des technologies modernes telles que l'électronique de haute performance, les dispositifs optoélectroniques et les systèmes de conversion d'énergie.

Une hétérostructure peut se définir comme :

« Un empilement contrôlé de matériaux différents en couches minces, dans lequel la nature des matériaux, la qualité des interfaces et l'architecture globale de la structure déterminent ses propriétés finales » [1].

Cette définition souligne trois aspects essentiels :

- **Diversité des matériaux** : semi-conducteurs, oxydes, nitrures et alliages composites, chacun apportant des propriétés spécifiques : largeur de bande interdite, mobilité des porteurs, stabilité chimique.
- **Structure en couches** : l'épaisseur et la séquence des couches influencent fortement les phénomènes quantiques tels que la formation des puits et des barrières quantiques.
- **Qualité des interfaces** : la présence des dislocations, défauts ou rugosités interfaciaux peuvent limiter la mobilité électronique et augmenter la recombinaison des porteurs, impactant directement les performances du dispositif [2], [3].

1.1 Importance des hétérostructures

Les hétérostructures sont essentielles pour plusieurs raisons scientifiques et technologiques :

- **Contrôle des propriétés électroniques** : en combinant des matériaux à large et faible bande interdite, les hétérostructures permettent de créer des puits

quantiques et des barrières électroniques, améliorant la mobilité des porteurs et la performance des transistors [2].

- **Optimisation des performances optiques** : elles sont utilisées dans les LEDs, lasers et photodétecteurs, où la qualité des interfaces conditionne l'efficacité de conversion photon-électron et la cohérence de l'émission lumineuse [3].
- **Gestion thermique et mécanique** : certaines hétérostructures, notamment à base d'oxydes ou de nitrures, dissipent la chaleur efficacement et assurent la stabilité mécanique dans les dispositifs haute puissance [4].
- **Applications nanotechnologiques** : les nano hétérostructures permettent le confinement quantique et le contrôle atomique des interfaces, essentiel pour les dispositifs nanophotoniques, les capteurs et la spintronique [5]. Comme illustre la figure suivante pour ZnO.

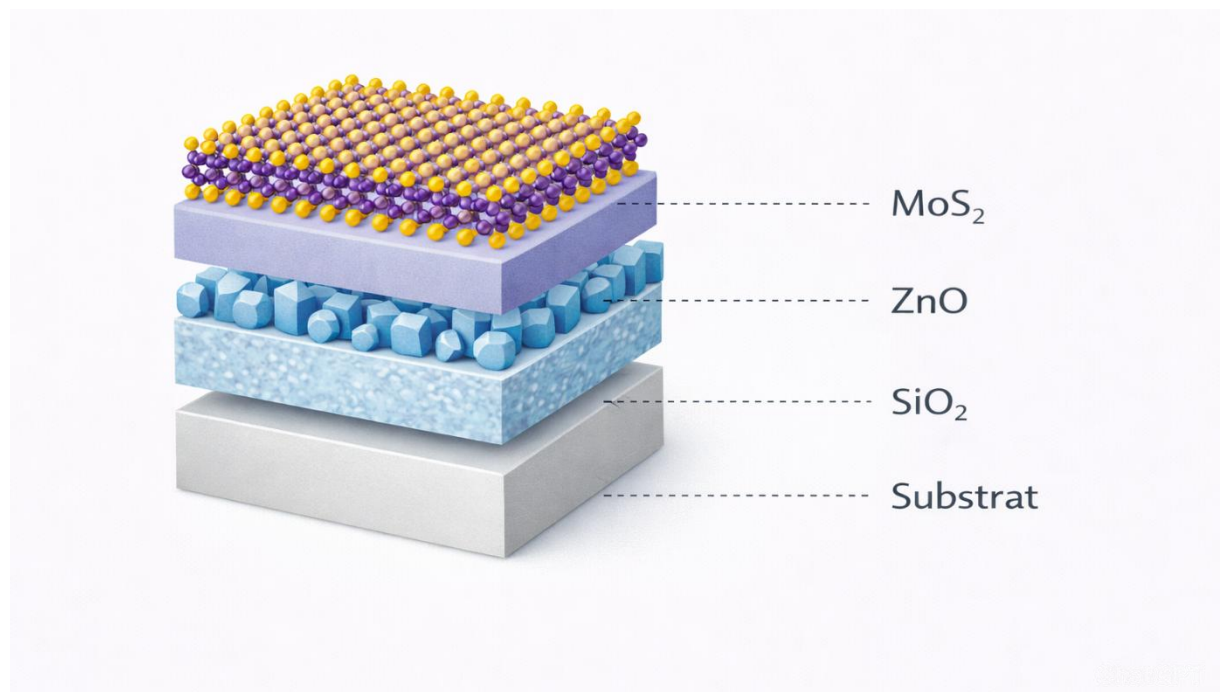


Figure 1 : Exemple schématique d'une hétérostructure multicouche.[5]

1.2 Matériaux utilisés

Comme exemple on distingue le cas de ZnO.

1.2.1 Oxydes

- **TiO₂** : photocatalyse, dispositifs photovoltaïques, revêtements protecteurs.
- **ZnO** : semi-conducteur large bande ($\sim 3,37$ eV), utilisé pour LEDs, lasers et capteurs.
- **Al₂O₃** : isolant et substrat stable, résistant aux hautes températures et contraintes mécaniques [5].

2. Propriétés structurales et cristallographiques

La performance des hétérostructures dépend étroitement de leurs propriétés structurales et cristallographiques, qui déterminent la mobilité électronique, la stabilité mécanique, la réactivité chimique et l'interaction avec la lumière.

2.1 Structure cristalline

Les matériaux des hétérostructures peuvent présenter plusieurs structures cristallines :

- **Cubique** : On suppose que le paramètre de maille est a , exemple Si, GaAs. Elles sont caractérisées par des propriétés isotropes.
- **Hexagonale** : empilement selon l'axe c , deux paramètres a et c , exemple ZnO, GaN. Ses propriétés sont généralement anisotropes.
- **Tétragonale** : cube étiré avec a et c différents exemple TiO₂, SnO₂.

Ce schéma représente la maille primitive de trois types.

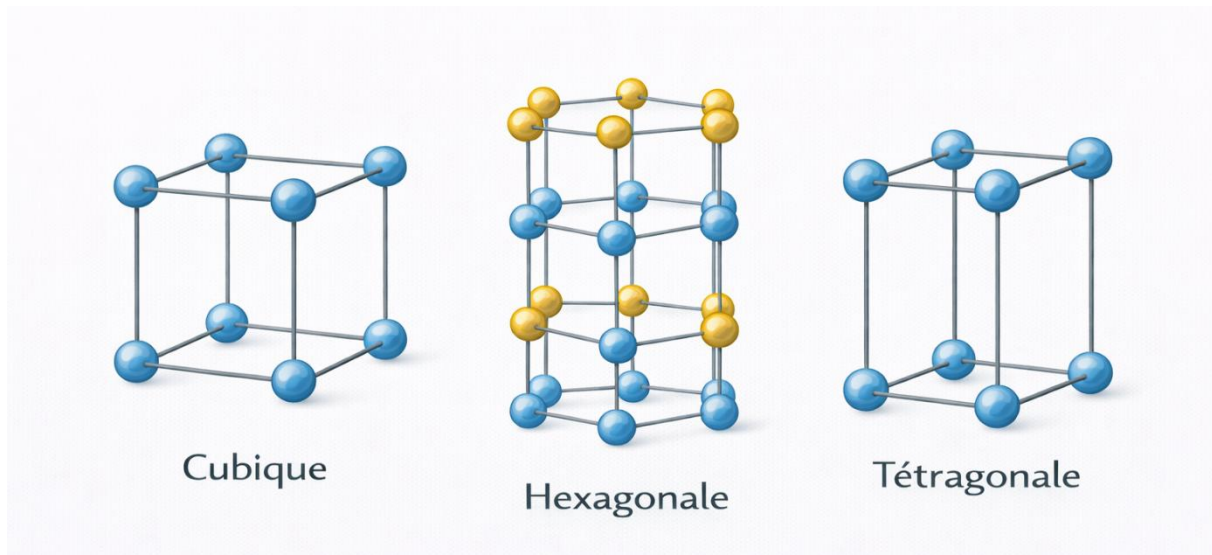


Figure 2 : Structures cristallines : cubique, hexagonale, tétragonale.[2]

2.2 Désaccord de maille et interfaces

Le **désaccord de maille** est calculé par :

$$\text{Mismatch (\%)} = \frac{a_1 - a_2}{a_2} \times 100$$

- Faible désaccord (<2%) : interfaces cohérentes.
- Modéré (2–5%) : semi-cohérentes avec dislocations localisées.
- Élevé (>5%) : interfaces incohérentes, recombinaison accrue [3], [4].

Types d'interfaces :

1. **Cohérentes** : réseaux parfaitement alignés.
2. **Semi-cohérentes** : dislocations localisées.
3. **Incohérentes** : absence de relation cristallographique.

Cette explication est schématisée comme suit :

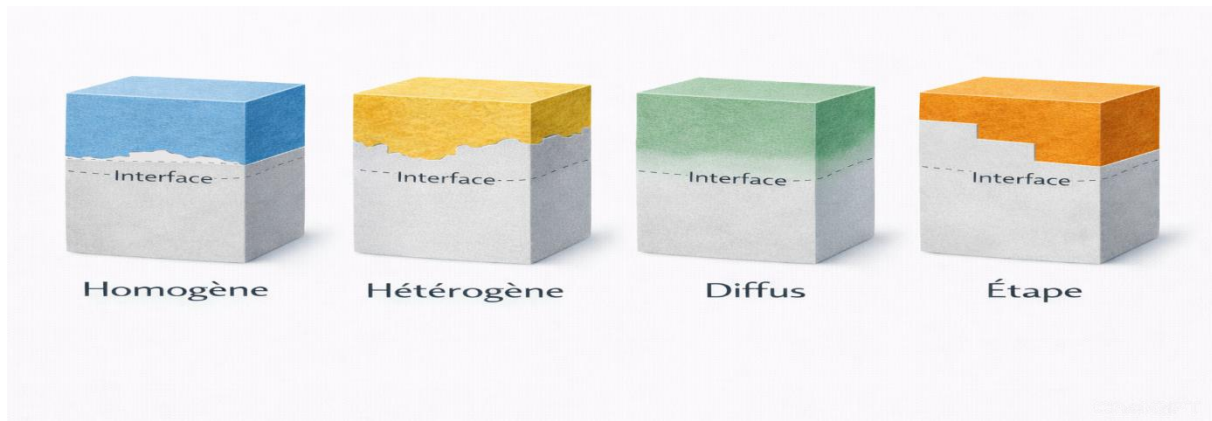


Figure 3 : Illustration des types de milieu. (Visualisation des désalignements et dislocations.)[6]

2.3 Architectures des hétérostructures

- **Bicouches** : deux matériaux superposés pour puits/ de barrières quantiques [4].
- **Multicouches / super-réseaux** : empilement répétitif, modulation de bande interdite [5].
- **Hétérostructures graduelles** : variation progressive pour réduire les contraintes [6].
- **Nano hétérostructures** : contrôle atomique pour points/fils quantiques [5], [7].
- Pour mieux comprendre , on s'intéresse avec le schéma suivant

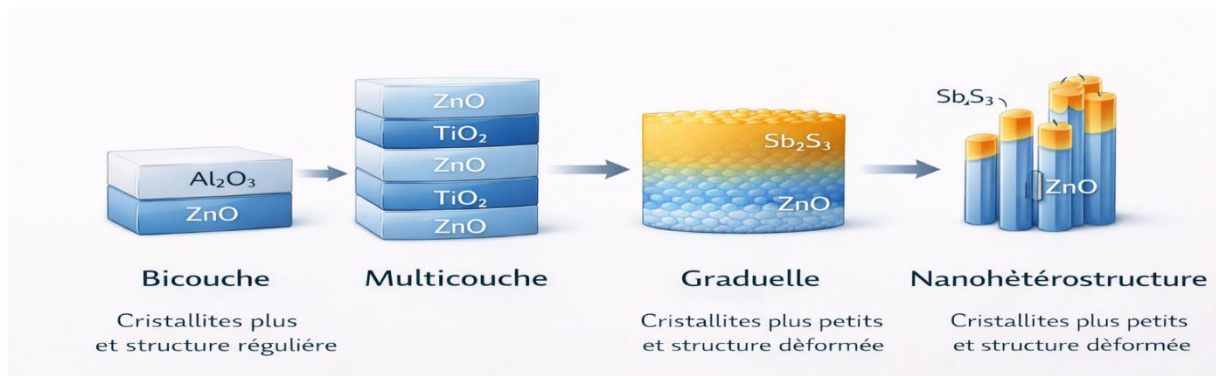


Figure 4 : Schéma des architectures : bicouche, multicouche, graduelle, nano hétérostructure. (Couche atomique et variation de composition.)[4]

3. Applications des hétérostructures

Les hétérostructures ont des applications dans divers domaines par exemple l'électronique, l'optoélectronique, l'énergie et les capteurs avancés.

3.1 Électronique

- **HEMT** : puits quantique dans AlGaN/GaN pour mobilité élevée [1], [2].
- **MOSFET** : optimisation de la tension de seuil et densité de courant [2], [3].
- **RF et micro-ondes** : GaN/AlGaN pour amplificateurs et radars [3], [4].

Pour mieux comprendre ces applications, voir la **Figure 5** — HEMT AlGaN/GaN avec confinement électronique.

3.2 Optoélectronique

- **LEDs** : GaN/InGaN, confinement des porteurs [5].
- **Lasers semi-conducteurs** : GaAs/AlGaAs, InGaAs/InP, réduction du seuil laser [6].
- **Photodétecteurs** : ajustement de la bande interdite pour longueurs d'onde spécifiques [7].

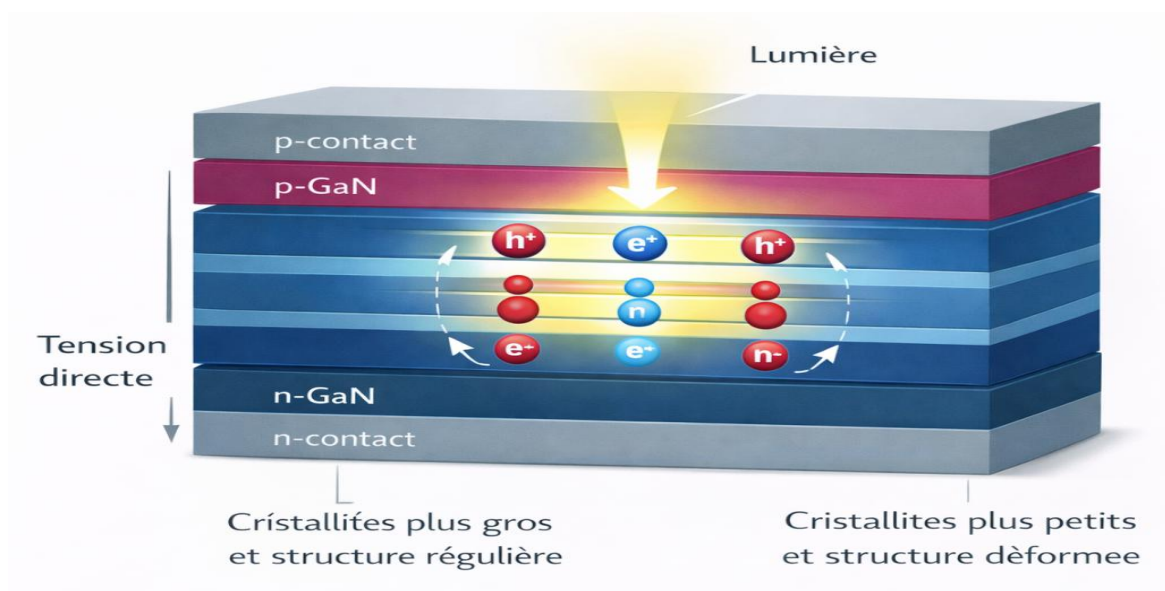


Figure 5 : LED à puits quantique InGaN/GaN. (Légende : émission lumineuse et confinement des porteurs.) [3]

3.3 Énergie et photocatalyse

- **Cellules photovoltaïques** : CdTe/CdS, TiO₂/ZnO, optimisation de la séparation des charges [8], [9].
- **Photocatalyse** : TiO₂/ZnO ou TiO₂/WO₃ pour la dégradation des polluants et production d'hydrogène [9], [10].
- **Stockage d'énergie** : hétérostructures nanométriques d'une batterie et super capacité [10].
- En domaine industriel on trouve les photocatalyses (voir la figure ci-dessous)

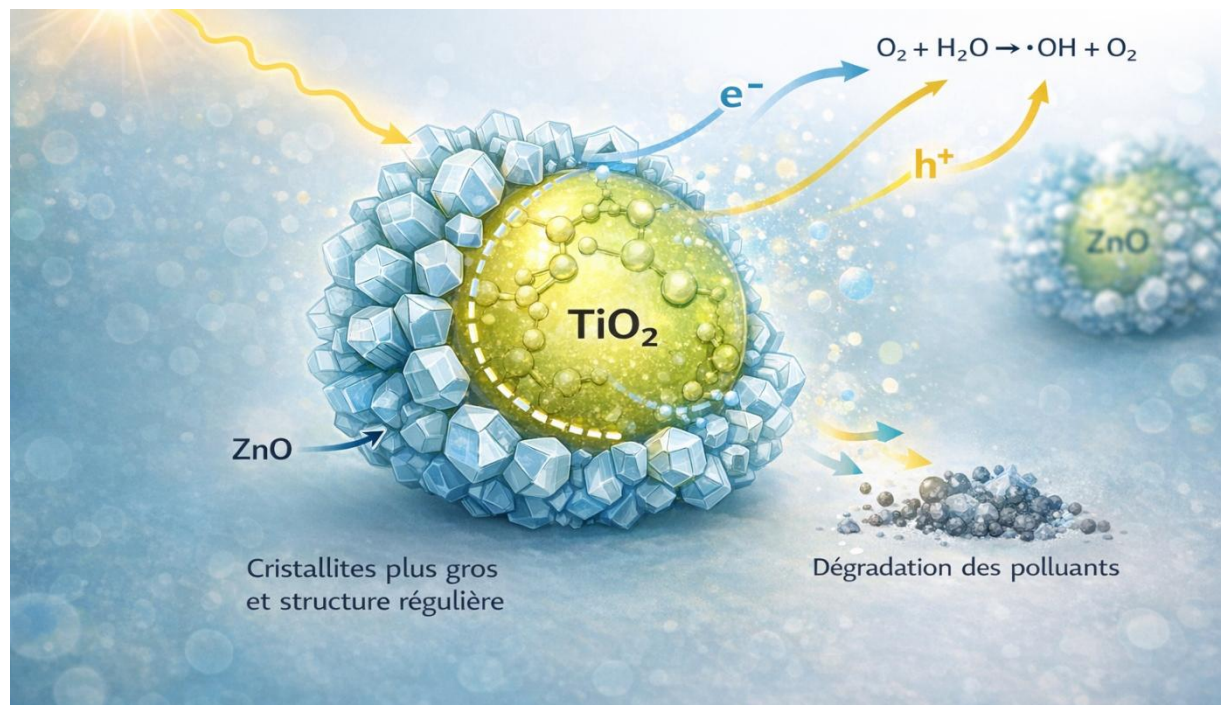


Figure 6 : Hétérostructure TiO₂/ZnO pour photocatalyse. [2]

3.4 Capteurs et MEMS/NEMS

- **Capteurs de gaz/pression** : ZnO/TiO₂, SnO₂/In₂O₃, sensibilité accrue [11], [12].
- **MEMS/NEMS** : résonateurs et actionneurs miniaturisés [12], [13].
- **Capteurs multifonctions** : couplage piézoélectrique, optique et électronique [13].

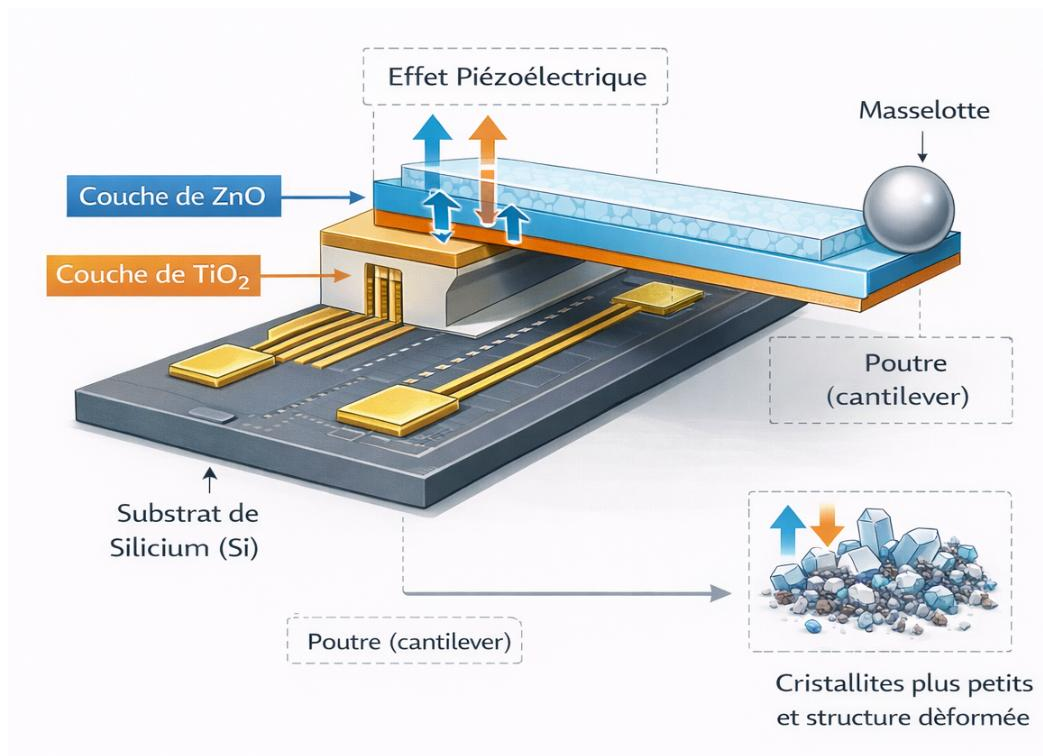


Figure 7 : MEMS à hétérostructure ZnO/TiO₂. [10]

Références bibliographiques

- [1] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd ed., Hoboken, NJ, USA: Wiley, 2007.
- [2] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, 4th ed., Berlin, Germany: Springer, 2010.
- [3] J. Robertson, “High dielectric constant oxides,” *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 28, no. 3, pp. 265–291, 2004.
- [4] A. G. Bhuiyan et al., “Growth of AlGaIn/GaN heterostructures,” *J. Appl. Phys.*, vol. 123, no. 4, pp. 045703, 2018.
- [5] C. Jagadish and S. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2011.
- [6] G. P. Agrawal and N. K. Dutta, *Semiconductor Lasers*, 2nd ed., New York, NY, USA: Springer, 1993.
- [7] M. A. Green, *Solar Cells: Operating Principles, Technology and System Applications*, Englewood Cliffs, NJ, USA: Prentice Hall, 1982.
- [8] H. J. Snaith, “Perovskites: The emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 21, pp. 3623–3630, 2013.
- [9] N. Serpone and E. Pelizzetti, *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, New York, NY, USA: Wiley, 1989.
- [10] B. Dunn, H. Kamath, and J.-M. Tarascon, “Electrical energy storage for the grid: a battery of choices,” *Science*, vol. 334, no. 6058, pp. 928–935, 2011.
- [11] N. Yamazoe, “New approaches for improving semiconductor gas sensors,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 5, pp. 7–19, 1991.
- [12] G. M. Rebeiz, *RF MEMS: Theory, Design, and Technology*, Hoboken, NJ, USA: Wiley, 2003.
- [13] H. Guckel, “MEMS and NEMS sensors: fabrication and applications,” *J. Micromech. Microeng.*, vol. 20, no. 10, pp. 103001, 2010.

CHAPITRE II

CROISSANCE PAR VOIE SOL-GEL

CHAPITRE 2 : CROISSANCE PAR VOIE SOL-GEL**1. Principe de la méthode sol-gel****1.1 Définition générale de la méthode sol-gel**

La méthode sol-gel est un procédé chimique de synthèse « bottom-up » permettant l'élaboration de matériaux inorganiques à partir de précurseurs moléculaires dissous dans un milieu liquide. Elle se distingue des méthodes physiques par le fait que la structuration du matériau s'opère à l'échelle atomique ou moléculaire, ce qui confère au produit final une excellente homogénéité chimique.

Le terme sol désigne une suspension stable de particules ou d'espèces généralement polymériques de taille nanométrique dispersées dans un solvant. Par évolution chimique contrôlée, ce sol se transforme en gel, défini comme un réseau solide tridimensionnel continu emprisonnant le solvant dans ses pores. [1]

1.2 Fondements chimiques de la voie sol-gel**1.2.1 Réactions d'hydrolyse**

L'hydrolyse est la première étape clé du procédé sol-gel. Elle consiste en la réaction des espèces précurseurs avec l'eau, entraînant la formation de groupes hydroxyles réactifs.

Dans le cas général, les précurseurs sont généralement des sels d'un matériau substrat, et la croissance de l'autre conduit à la formation d'hydroxydes. Cette réaction est fortement dépendante du pH, de la température et de la vitesse d'ajout de l'eau.[2]

1.2.2 Réactions de condensation

Les réactions de condensation succèdent à l'hydrolyse et conduisent à la formation de liaisons inorganiques. Elles peuvent être décrites comme des

réactions d'élimination d'eau entre groupes hydroxyles adjacents. Ces réactions sont responsables de la croissance du réseau tridimensionnel, conduisant progressivement à la gélification du système. Ces gels présentent une meilleure stabilité chimique et une manipulation plus sûre.[3]

1.3 Transition sol → gel → xérogel → XO cristallisé

1.3.1 Phase sol

Le sol est un système homogène, transparent, caractérisé par une faible viscosité.[4]

1.3.2 Phase gel

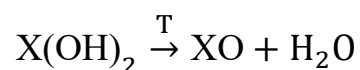
La gélification marque l'apparition d'un réseau rigide continu. [4]

1.3.3 Phase xérogel

Après séchage, le gel devient un xérogel poreux contenant encore des résidus organiques. [4]

1.3.4 Cristallisation thermique

Lors du recuit thermique :



On prend dans une cas plus précise le cas de ZnO comme illustre la figure ci-dessous.

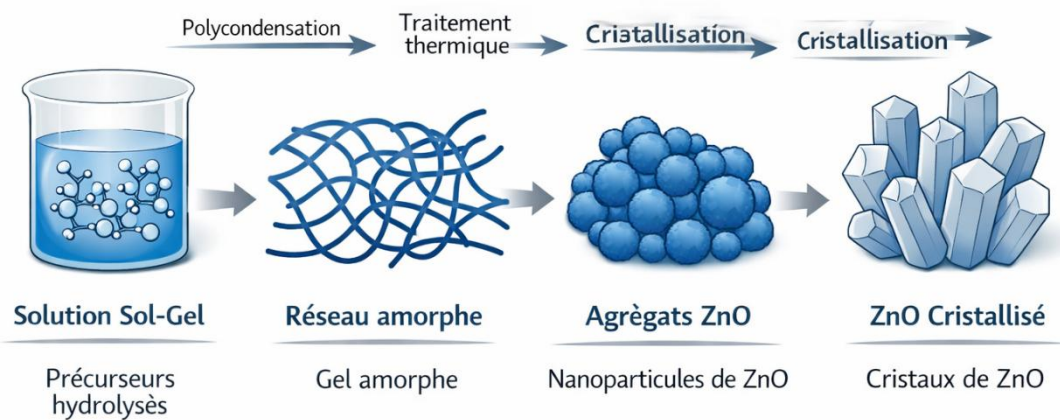


Figure 8 : Évolution structurale du système sol-gel vers le ZnO cristallisé.

2. Procédure de synthèse

La procédure de synthèse par voie sol-gel constitue une étape déterminante dans l'élaboration de l'oxyde d'un matériau (XO), car elle conditionne directement la structure cristalline, la morphologie, la taille des grains ainsi que les propriétés optiques et électriques du matériau final. Cette procédure repose sur une succession d'étapes physico-chimiques étroitement liées, nécessitant un contrôle précis des paramètres expérimentaux. [5]

2.1 Choix des précurseurs chimiques

Ces composés sont privilégiés en raison de leur forte solubilité dans les solvants alcooliques, de leur faible coût et de leur capacité à se transformer en XO pur après traitement thermique.

Parmi eux, l'acétate est le plus utilisé car il permet une meilleure maîtrise de la cinétique de réaction et limite la formation de phases secondaires.[6]

2.2 Critères de sélection du précurseur

Le choix du précurseur dépend de plusieurs critères fondamentaux :

- stabilité chimique en solution
- absence d'impuretés métalliques
- facilité de décomposition thermique
- compatibilité avec l'agent complexant

Un précurseur inadéquat peut entraîner la formation de résidus carbonés ou de phases parasites après recuit. [7]

2.3 Choix du solvant et de l'environnement réactionnel

2.3.1 Rôle du solvant

Le solvant joue un rôle essentiel dans la formation du sol. Il assure la dissolution homogène du précurseur et favorise la dispersion uniforme des espèces ioniques.

Les solvants les plus utilisés sont :

- l'éthanol
- le méthanol
- l'isopropanol

L'éthanol est généralement préféré en raison de sa faible toxicité, de sa polarité modérée et de sa volatilité adaptée au séchage.[6]

2.3.2 Influence de la polarité du solvant

La polarité du solvant influence directement :

- La stabilité du sol
- La vitesse d'hydrolyse
- La taille des particules formées

Un solvant trop polaire peut accélérer excessivement l'hydrolyse, tandis qu'un solvant faiblement polaire peut conduire à une mauvaise homogénéité. [6]

2.3 Agent complexant et stabilisation du sol

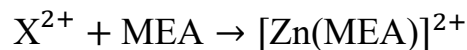
2.3.1 Rôle fondamental de la complexation

Dans le cas général, les ions X présentent une forte tendance à l'hydrolyse rapide, pouvant entraîner une précipitation incontrôlée. L'introduction d'un agent complexant permet de stabiliser ces ions par formation de complexes organométalliques. [7]

2.3.2 Mono-éthanolamine (MEA)

2.3.2.1 Mécanisme de complexation

La mono-éthanolamine (MEA) est l'agent complexant le plus couramment utilisé. Elle interagit avec les ions X par ses fonctions amine et hydroxyle, formant un complexe stable :



2.3.2.2 Effet du rapport molaire MEA/Zn

Le rapport molaire MEA/X est un paramètre critique :

- MEA/X < 1 : sol instable, précipitation possible
- MEA/X $\approx$ 1 : sol stable et transparent
- MEA/X > 1 : augmentation de la viscosité et retard de la gélification [8]

La figure suivante représente la formation de $[Zn(MEA)_2]^{2+}$

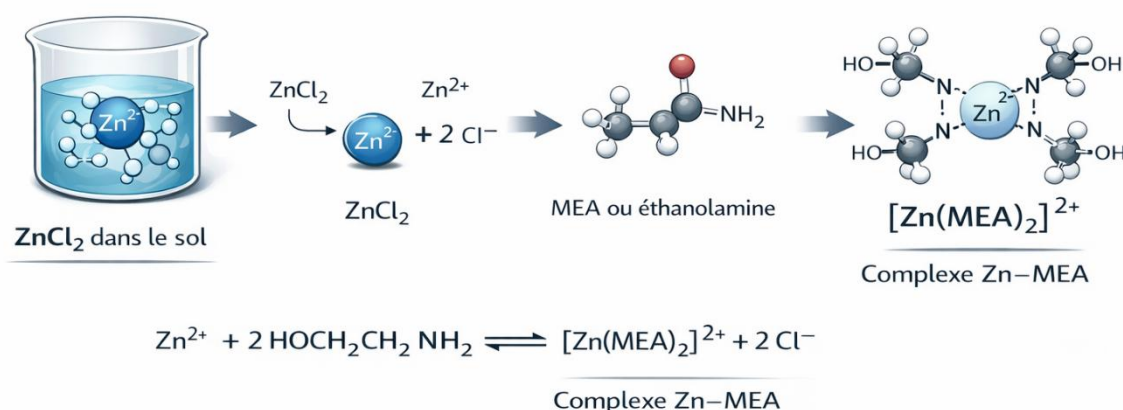
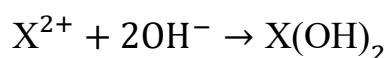


Figure 9 : Schéma de la formation du complexe Zn-MEA dans le sol. [07]

2.4 Réactions d'hydrolyse et de condensation

2.4.1 Hydrolyse contrôlée

L'hydrolyse est initiée par l'ajout contrôlé d'eau ou par l'humidité ambiante. Elle conduit à la formation d'hydroxydes d'un gel de X ionisé selon :



La vitesse d'hydrolyse doit être soigneusement contrôlée afin d'éviter la formation de précipités macroscopiques. [8]

2.4.2 Condensation et formation du réseau

Les groupes hydroxyles formés réagissent entre eux par condensation, entraînant l'apparition de liaisons $\text{X}-\text{O}-\text{X}$. Cette étape marque le début de la structuration tridimensionnelle du matériau. [9]

2.5 Gélification et vieillissement

2.5.1 Processus de gélification

La gélification correspond à la transition du sol liquide vers un réseau solide continu. Elle est caractérisée par une augmentation progressive de la viscosité et par la formation d'un gel homogène. [4]

2.5.2 Vieillissement du gel

Le vieillissement est une étape cruciale durant laquelle :

- les réactions de condensation se poursuivent
- la rigidité du réseau augmente
- les contraintes internes se redistribuent[10]

Cette étape influence directement la porosité et la stabilité mécanique du gel. Elle est schématisée comme la figure suivante

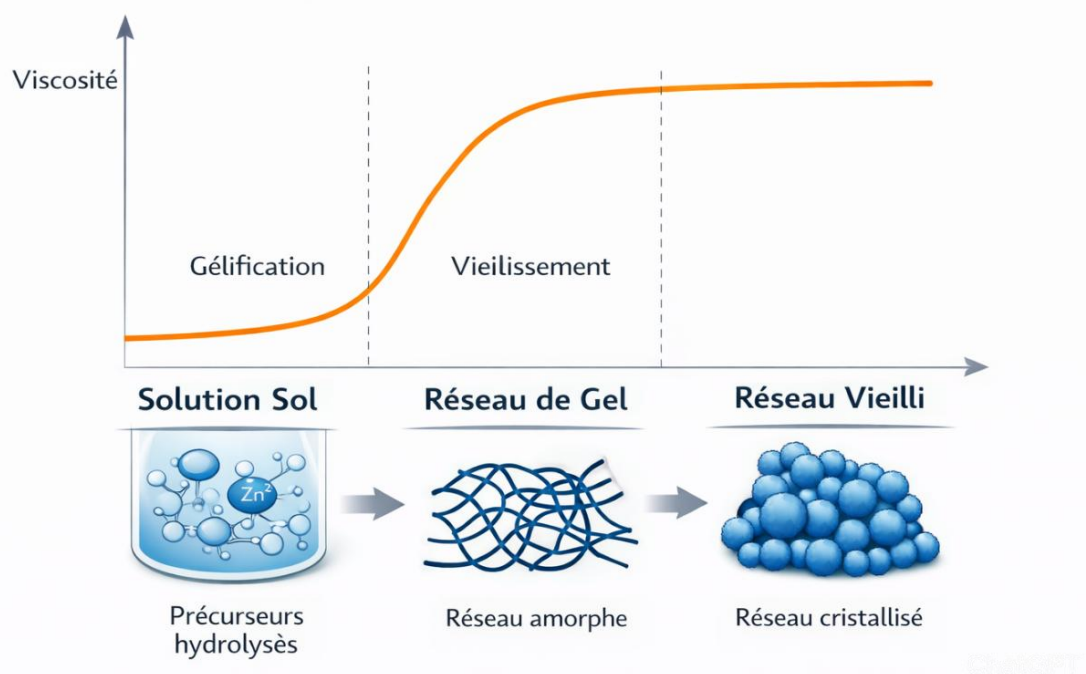


Figure 10 : Évolution de la viscosité et de la structure du système lors de la gélification et du vieillissement. [10]

2.6 Séchage du gel

2.6.1 Formation du xérogel

Le séchage permet l'élimination progressive du solvant contenu dans les pores du gel, conduisant à un matériau solide poreux appelé xérogel.

2.6.2 Contraintes liées au séchage

Un séchage rapide peut provoquer :

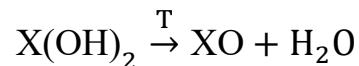
- fissuration
- effondrement du réseau poreux

Un séchage lent à température ambiante est généralement privilégié. [11]

2.7 Traitement thermique et formation du XO

2.7.1 Décomposition thermique

Lors du recuit thermique, les résidus organiques sont éliminés et l'hydroxyde de X se transforme en oxyde cristallisé : [11]



2.7.2 Plages de température

On distingue différentes températures caractérisant la méthode

- < 300 °C : matériau amorphe
- 400–500 °C : formation de wurtzite bien cristallisé
- 700 °C : croissance excessive des grains



Figure 11 : Schéma du traitement thermique et de la cristallisation d'une hétérostructure. [11]

3. Paramètres influençant la cristallisation

La cristallisation de l'oxyde de gel élaboré par voie sol-gel constitue une étape déterminante dans l'obtention d'un matériau présentant des propriétés structurales, morphologiques et fonctionnelles bien définies. Cette cristallisation résulte d'un équilibre complexe entre des phénomènes thermodynamiques et cinétiques, fortement dépendants des conditions expérimentales imposées lors de la synthèse et du traitement thermique. [12]

3.1 Mécanismes fondamentaux de la cristallisation

3.1.1 Nucléation du sol-gel

La nucléation correspond à la formation des premiers noyaux cristallins stables à partir de la phase amorphe. Dans le cas du sol-gel, la nucléation intervient principalement lors du traitement thermique, après élimination des espèces organiques.

La formation d'un noyau cristallin nécessite de dépasser une barrière énergétique critique, dépendante de la température et de la composition chimique du xérogel. [13]

3.1.2 Croissance cristalline

Une fois les noyaux formés, la croissance cristalline s'opère par diffusion des espèces X^{2+} et O^{2-} vers les sites cristallins actifs. La vitesse de croissance dépend fortement de la température de recuit et du temps de maintien thermique. [14]

3.2 Influence du pH du milieu réactionnel

3.2.1 Rôle du pH sur l'hydrolyse

Le pH du sol influence directement la vitesse de formation des hydroxydes. En milieu acide, l'hydrolyse est ralentie, ce qui favorise une nucléation homogène et limite l'agrégation prématurée.

À l'inverse, un pH basique accélère la formation de $X(OH)_2$, pouvant conduire à une nucléation rapide et à une distribution non uniforme des particules. [11]

3.2.2 Effet du pH sur la taille des cristallites

On caractérise trois plages illustrées sur la figure ci-dessous

- pH acide ($pH < 6$) : cristallites de petite taille
- pH neutre : équilibre nucléation/croissance
- pH basique ($pH > 8$) : grains plus grossiers

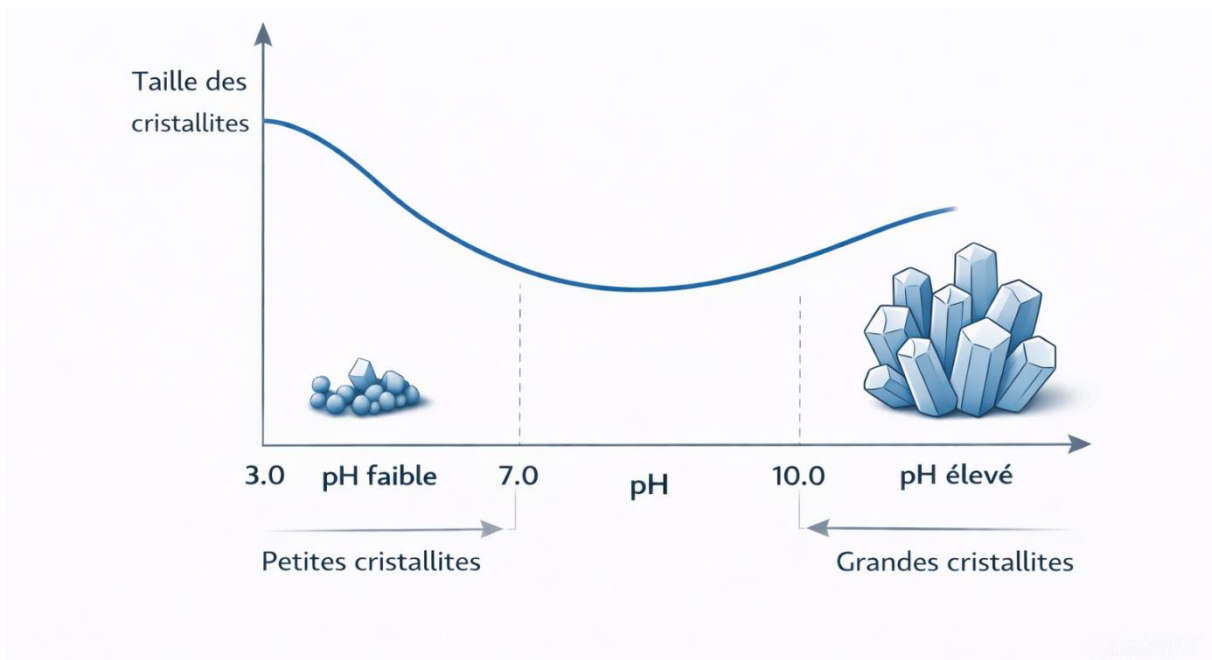


Figure 12 : Variation de la taille des cristallites du ZnO en fonction du pH. [11]

3.3 Influence de la température de traitement thermique

3.3.1 Aspects thermodynamiques

La température de recuit détermine l'énergie disponible pour permettre la réorganisation atomique nécessaire à la formation de la phase wurtzite stable du XO.

Une température insuffisante empêche la cristallisation complète, tandis qu'une température excessive favorise la croissance incontrôlée des grains. [12]

3.3.2 Domaine de cristallisation du XO

- $< 300\text{ }^{\circ}\text{C}$: matériau amorphe
- $350\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$: début de cristallisation
- $500\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$: XO wurtzite bien cristallisé

3.4 Influence du temps de recuit**3.4.1 Cinétique de croissance cristalline**

L'augmentation du temps de recuit favorise la diffusion atomique et l'agrandissement des cristallites. Toutefois, un temps excessif peut entraîner la coalescence des grains et une diminution de la surface spécifique.

3.4.2 Optimisation du temps de traitement

Un compromis doit être trouvé entre :

- amélioration de la cristallinité
- maintien de la nano structuration

3.5 Influence de la concentration du sol**3.5.1 Effet de la concentration en précurseur**

Une concentration élevée en précurseur favorise la formation d'un réseau dense, augmentant la probabilité de nucléation multiple et conduisant à des particules plus grosses.

À faible concentration, la nucléation est limitée, ce qui favorise des cristallites plus fines. [4]

3.5.2 Influence sur la porosité

La concentration du sol influe également sur la porosité du xérogel, paramètre clé pour les applications catalytiques et capteurs.

4. Techniques de caractérisation

La caractérisation des matériaux à base de XO élaborés par voie sol-gel est une étape essentielle permettant d'établir la relation structure–microstructure–propriétés. Les techniques de caractérisation utilisées couvrent les domaines structural, morphologique, chimique, optique et thermique. [8]

4.1 Diffraction des rayons X (DRX)

4.1.1 Principe physique de la DRX

La diffraction des rayons X repose sur l'interaction des rayons X monochromatiques avec les plans cristallins du matériau. La condition de diffraction est donnée par la loi de Bragg :

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

où :

- λ est la longueur d'onde du rayonnement X,
- d_{hkl} est la distance inter-éticulaire,
- θ l'angle de Bragg,
- n un entier.

4.1.2 Identification de la phase du XO

Dans cette partie, on va s'intéresser au ZnO qui est cristallisé généralement dans la structure hexagonale de type **wurtzite**. Les pics caractéristiques apparaissent typiquement aux plans : [1]

- (100)
- (002)
- (101)

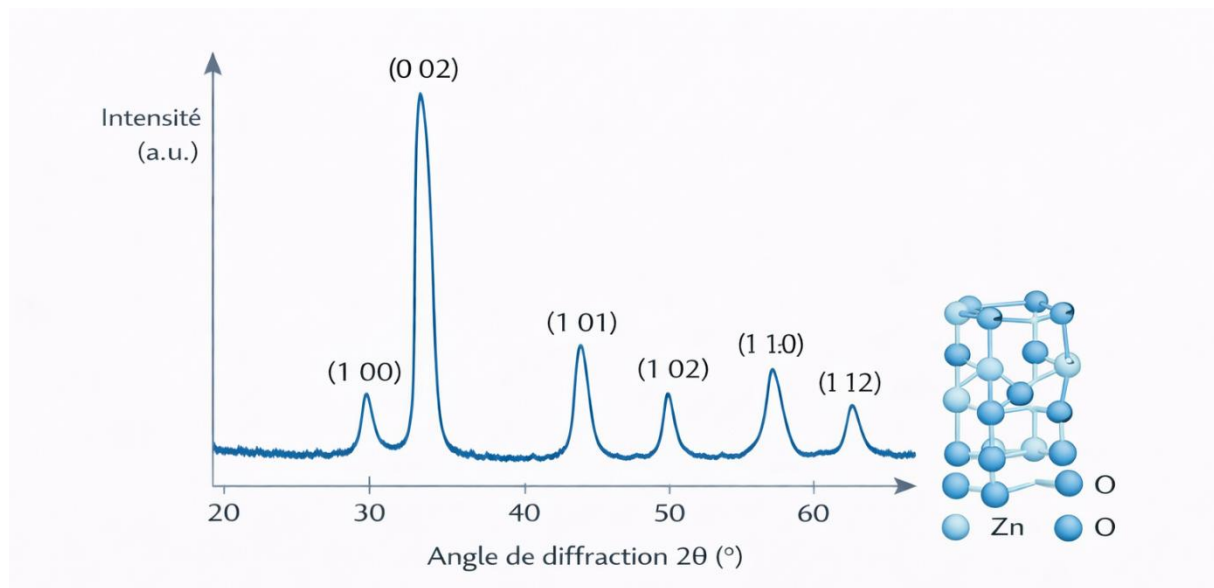


Figure 13 : Diagramme DRX typique du ZnO wurtzite synthétisé par voie sol-gel. [1]

4.1.3 Calcul de la taille des cristallites

La taille moyenne des cristallites est estimée par l'équation de Scherrer : [6]

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

où :

- D est la taille des cristallites,
- $K \approx 0,9$,
- β la largeur à mi-hauteur (FWHM).

4.1.4 Effet du recuit sur la cristallinité

L'augmentation de la température de recuit entraîne : [7]

- une diminution de β ,
- une augmentation de la taille cristalline,
- une amélioration de l'intensité des pics.

4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

4.2.1 Principe de fonctionnement

La MEB permet d'observer la surface du matériau par interaction d'un faisceau d'électrons avec l'échantillon.

4.2.2 Analyse morphologique du ZnO

Les poudres et couches minces de ZnO présentent : [11]

- des nanoparticules sphériques,
- des agglomérats poreux,
- une distribution granulométrique dépendante du traitement thermique.

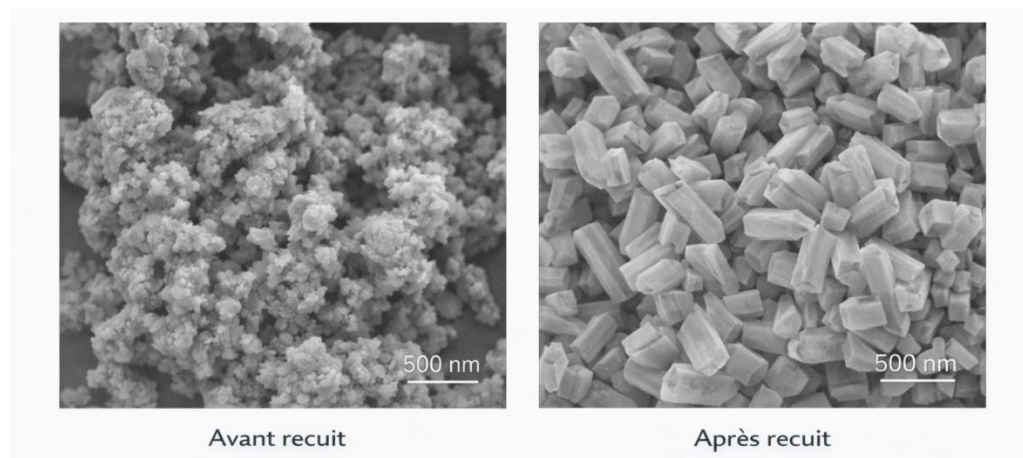


Figure 14 : Images MEB du ZnO montrant l'évolution morphologique après recuit. [11]

4.2.3 Analyse RDX couplée

L'analyse RDX permet de confirmer la présence des éléments Zn et O et de détecter les dopants éventuels.

4.3 Microscopie électronique en transmission (MET)

4.3.1 Observation à l'échelle nanométrique

La MET offre une résolution suffisante pour observer : [12]

- la taille réelle des nanoparticules,

- les franges cristallines.

4.3.2 Diffraction électronique (SAED)

Les motifs SAED confirment la structure cristalline et la nature polycristalline du ZnO. Comme sur la figure 15

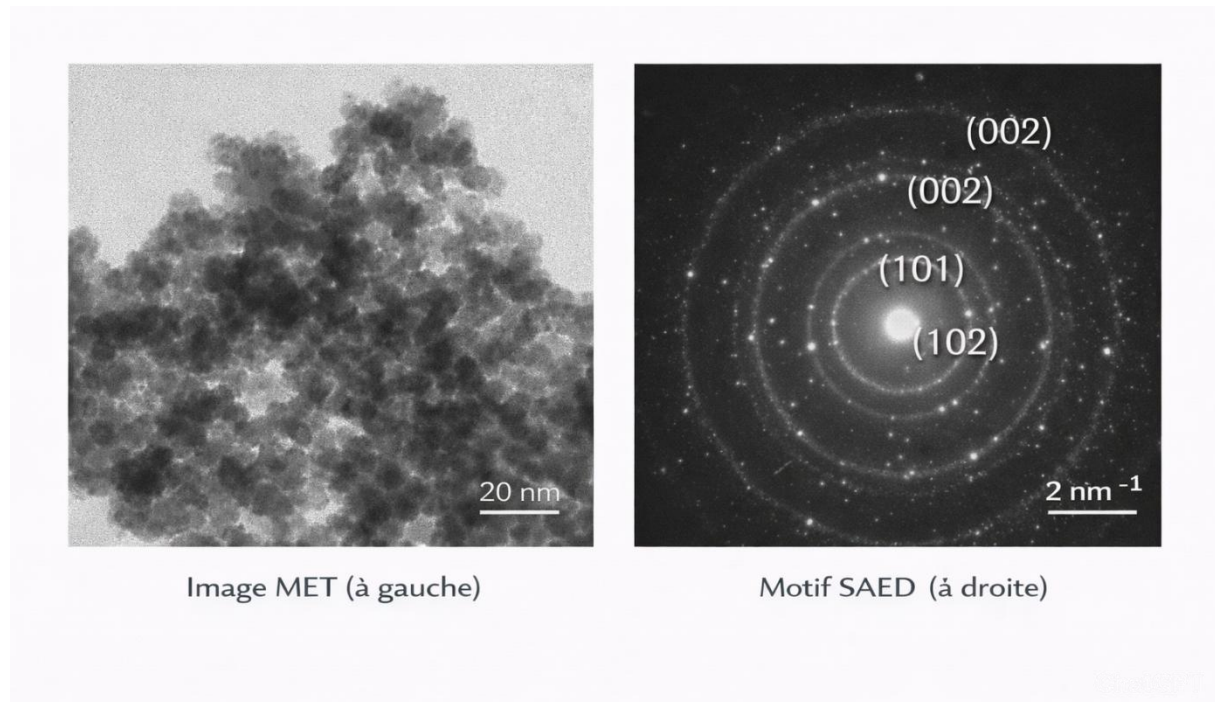


Figure 15 : Images MET et motifs SAED du ZnO nanocristallin. [12]

4.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

4.4.1 Identification des liaisons chimiques

Les bandes caractéristiques observées :

- 400–600 cm⁻¹ : vibration Zn–O
- 3400 cm⁻¹ : groupes OH résiduels

4.4.2 Suivi de l'élimination des espèces organiques

La figure 16 illustre le traitement thermique de ZnO. La disparition des bandes C-H et C=O après recuit indique une décomposition complète des précurseurs. [13]

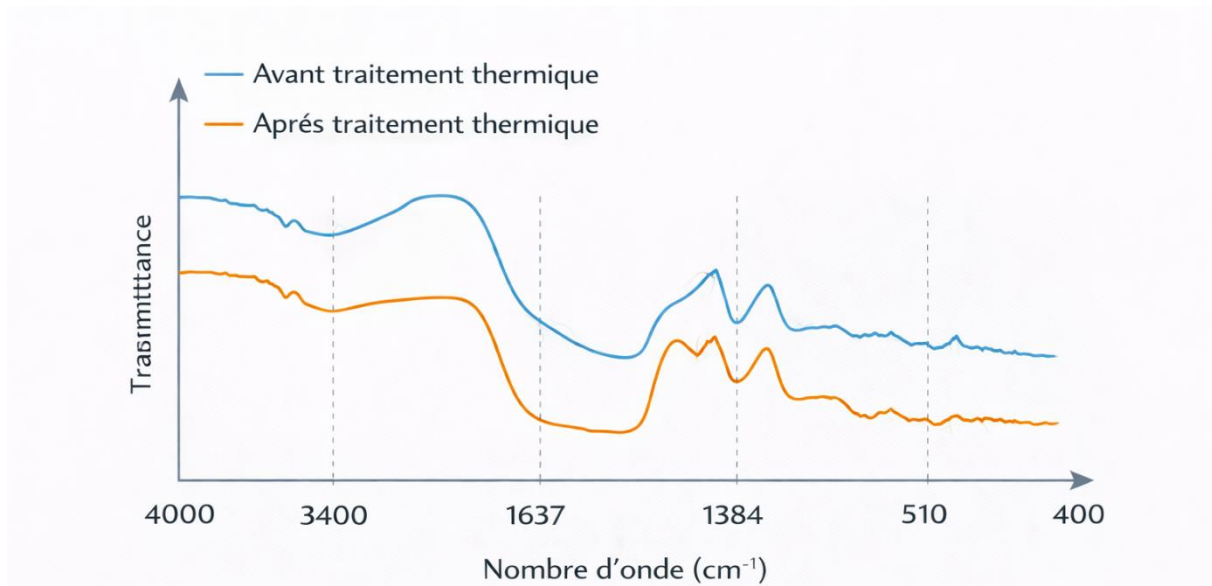


Figure 16 : Spectres FTIR du ZnO avant et après traitement thermique. [13]

4.5 Détermination du gap optique

Le gap est déterminé à partir de la relation de Tauc :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

La figure 17 met en évidence le gap optique d'une couche par la méthode Tauc.

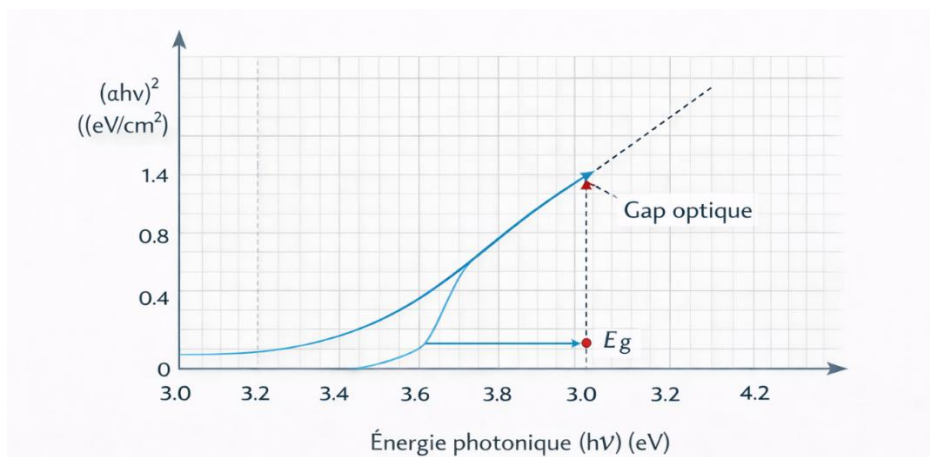


Figure 17 : Détermination du gap optique du ZnO par la méthode de Tauc.

4.6 Analyse thermique (ATG / ATD / DSC)

4.6.1 Thermogravimétrie (ATG)

Permet d'identifier : [14]

- l'évaporation du solvant,
- la décomposition des précurseurs,
- la formation du XO.

4.6.2 Analyse thermique différentielle (ATD)

Les pics exothermiques sont associés à la cristallisation du ZnO qui est figurée sur la figure 18

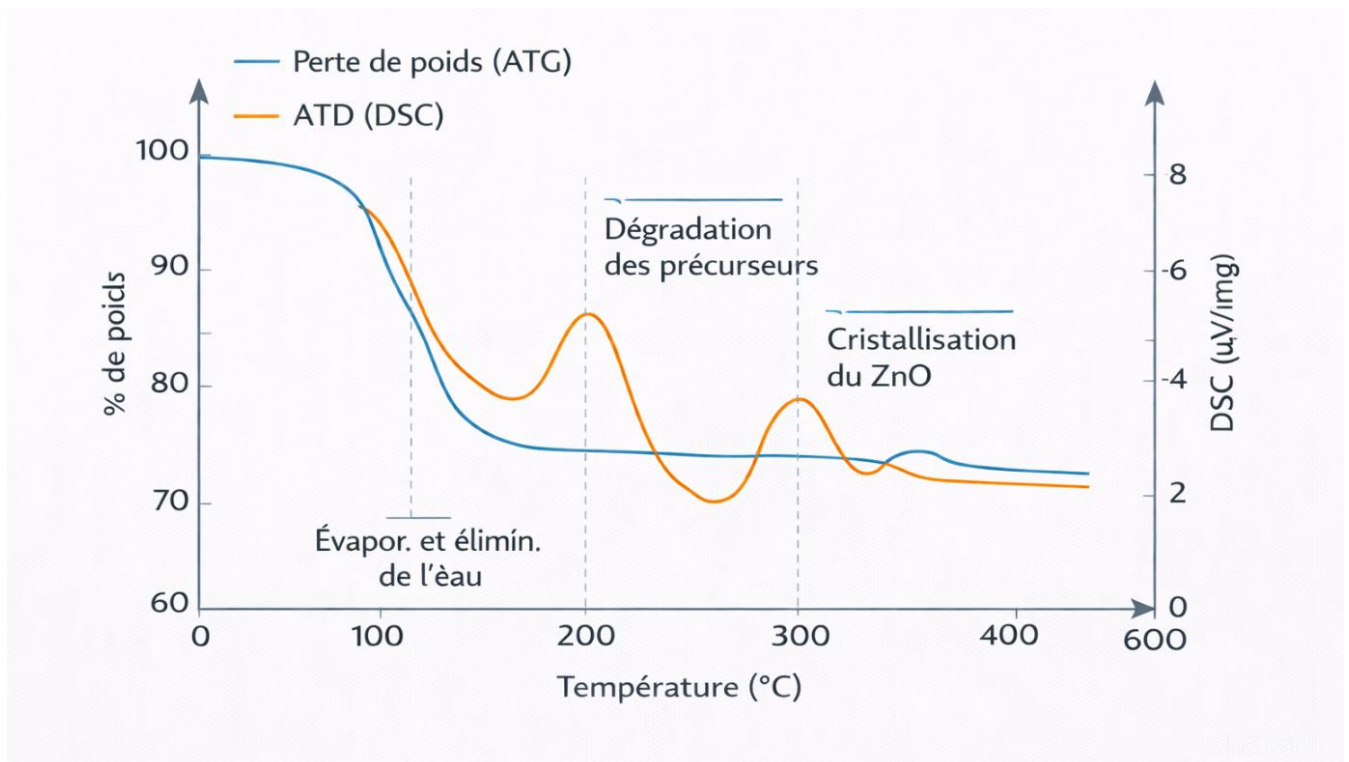


Figure 18 : Courbes ATG–ATD du ZnO sol-gel. [15]

4.7 Corrélation structure–propriétés**4.7.1 Influence de la taille cristalline**

Une diminution de la taille des cristallites entraîne : [16]

- un élargissement du gap optique,
- une augmentation de la surface spécifique.

4.7.2 Influence des défauts structuraux [16]

Les lacunes d'oxygène jouent un rôle clé dans :

- la photoluminescence,
- la conductivité électrique,
- les applications capteurs.

Références bibliographiques

- [1] Ü. Özgür et al., “A comprehensive review of ZnO materials,” *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 4, 2005.
- [2] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, 1990.
- [3] S. Music et al., “Formation of ZnO particles by sol–gel process,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 347, pp. 324–332, 2002.
- [4] D. Levy and M. Zayat, *The Sol-Gel Handbook*, Wiley-VCH, 2015.
- [9] D. C. Look, “Recent advances in ZnO materials and devices,” *Materials Science and Engineering B*, vol. 80, pp. 383–387, 2001.
- [10] A. Janotti and C. G. Van de Walle, “Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 72, 126501, 2009.
- [11] S. Baruah and J. Dutta, “Hydrothermal growth of ZnO nanostructures,” *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 10, 013001, 2009.
- [12] D. Raoufi, “Effect of heat treatment on ZnO nanoparticles prepared by sol–gel method,” *Applied Surface Science*, vol. 255, pp. 5812–5817, 2009.
- [5] S. Music, M. Ivanda, and S. Popovic, “Sol–gel synthesis and characterization of ZnO powders,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 347, pp. 324–332, 2002.
- [6] D. Raoufi, “Synthesis and microstructural properties of ZnO nanoparticles prepared by sol–gel method,” *Renewable Energy*, vol. 50, pp. 932–937, 2013.
- [7] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, 1990.
- [8] L. Vayssieres, “Growth of ZnO nanostructures,” *Advanced Materials*, vol. 15, pp. 464–466, 2003.
- [13] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd ed., Pearson, 2001.
- [14] C. Klingshirn, “ZnO: From basics towards applications,” *Physica Status Solidi B*, vol. 244, pp. 3027–3073, 2007.
- [15] Ü. Özgür et al., “A comprehensive review of ZnO materials and devices,” *Journal of Applied Physics*, vol. 98, 041301, 2005.
- [16] M. A. Blesa et al., “Thermal behavior of sol–gel derived ZnO,” *Thermochimica Acta*, vol. 275, pp. 57–66, 19

CHAPITRE III

UNE HÉTÉROSTRUCTURE SOUS L'EFFET DES RAYONS X

**CHAPITRE III: UNE HÉTÉROSTRUCTURE SOUS L'EFFET DES
RAYONS X**

Les interfaces au sein des hétérostructures cristallisées représentent des zones de transition critiques où les propriétés physiques, chimiques et électroniques peuvent différer significativement de celles des matériaux constitutifs. Ces régions interfaciales jouent un rôle déterminant dans le comportement global du système, notamment en ce qui concerne le transport des charges, la diffusion thermique et la stabilité structurale. La compréhension fine de ces interfaces nécessite l'utilisation de techniques d'analyse avancées capables de sonder la matière à l'échelle atomique. Parmi ces techniques, les rayons X occupent une place centrale en raison de leur capacité à interagir avec la structure cristalline sans provoquer de modifications destructives significatives [1].

L'objectif de ce chapitre est d'analyser en profondeur les mécanismes d'interaction entre les rayons X et la matière, d'explorer les méthodes spécifiques d'analyse des interfaces dans les hétérostructures, et d'interpréter les effets observés à travers une approche théorique rigoureuse. Cette étude constitue une étape essentielle pour relier les propriétés structurales aux performances fonctionnelles des dispositifs.

1. Interaction rayons X / matière

1.1. Nature physique et propriétés des rayons X

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques caractérisées par une énergie élevée et une longueur d'onde très courte, généralement comprise entre 0,01 et 10 nanomètres. Cette gamme de longueurs d'onde est comparable aux distances interatomiques dans les cristaux, ce qui rend les rayons X particulièrement adaptés à l'étude des structures cristallines. Leur énergie est donnée par la relation fondamentale reliant la fréquence et la longueur d'onde, ce qui leur confère une

CHAPITRE III : UNE HÉTÉROSTRUCTURE SOUS L'EFFET DES RAYONS X

capacité de pénétration importante dans la matière, dépendant fortement de la densité électronique du matériau étudié [2].

L'interaction des rayons X avec la matière repose essentiellement sur leur interaction avec les électrons des atomes. Cette interaction peut donner lieu à différents phénomènes physiques, notamment la diffusion élastique, la diffusion inélastique et l'absorption. Ces mécanismes constituent la base des techniques expérimentales utilisées pour caractériser les matériaux.

1.2. Mécanismes d'interaction fondamentaux

Lorsque les rayons X traversent un matériau, ils peuvent subir une diffusion élastique appelée diffusion de Thomson, dans laquelle les photons sont déviés sans perte d'énergie. Ce phénomène est à l'origine de la diffraction des rayons X et permet d'obtenir des informations précises sur la structure cristalline. Par ailleurs, la diffusion inélastique, notamment l'effet Compton, implique un transfert partiel d'énergie aux électrons, entraînant une modification de la longueur d'onde des photons diffusés [3].

L'absorption des rayons X constitue également un phénomène important, dans lequel un photon est totalement absorbé par un électron, provoquant son éjection. Ce processus, connu sous le nom d'effet photoélectrique, joue un rôle essentiel dans les techniques spectroscopiques telles que la spectroscopie photoélectronique X (XPS), utilisée pour analyser la composition chimique des interfaces.

1.3. Diffraction des rayons X et loi de Bragg

La diffraction des rayons X est décrite par la loi de Bragg, qui établit une relation entre la longueur d'onde des rayons X, l'angle d'incidence et la distance inter-réticulaire. Cette relation constitue un outil fondamental pour l'analyse cristallographique, car elle permet de déterminer les paramètres de maille et d'identifier les phases présentes dans un matériau [1].

CHAPITRE III : UNE HÉTÉROSTRUCTURE SOUS L'EFFET DES RAYONS X

La condition de diffraction est satisfaite lorsque les ondes réfléchies par les plans cristallins interfèrent de manière constructive, ce qui conduit à l'observation de pics de diffraction. L'analyse de ces pics permet de déduire des informations sur l'organisation atomique, la taille des cristallites et les contraintes internes. La figure suivante donne le principe de diffraction des rayons X.

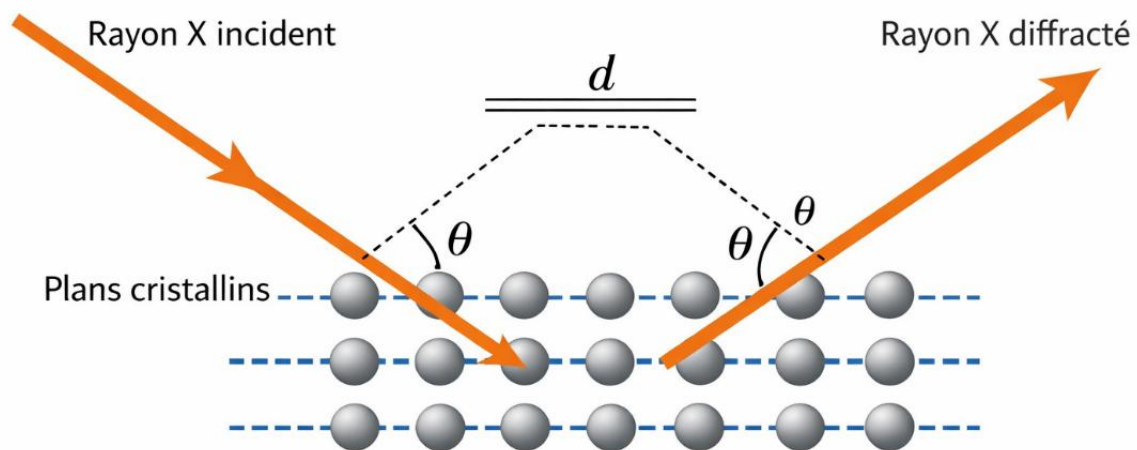


Figure 19 : Schéma de la diffraction des rayons X montrant les plans cristallins, l'angle θ et les rayons incident et diffracté. [1]

1.4. Intensité diffractée et facteur de structure

L'intensité des pics de diffraction dépend du facteur de structure, qui prend en compte la position des atomes dans la maille cristalline ainsi que leur facteur de diffusion atomique. Cette grandeur permet de comprendre pourquoi certains plans cristallins donnent lieu à des pics intenses tandis que d'autres sont absents. L'analyse du facteur de structure est essentielle pour reconstruire la structure cristalline à partir des données expérimentales [2].

1.5. Profondeur de pénétration et effet de surface

La profondeur de pénétration des rayons X dépend de plusieurs paramètres, notamment l'énergie des photons et l'angle d'incidence. À faible angle, les rayons

CHAPITRE III : UNE HÉTÉROSTRUCTURE SOUS L'EFFET DES RAYONS X

X pénètrent peu profondément dans le matériau, ce qui permet d'obtenir des informations spécifiques sur les couches superficielles et les interfaces. Cette propriété est exploitée dans des techniques telles que la diffraction en incidence rasante, particulièrement adaptée à l'étude des couches minces [3].

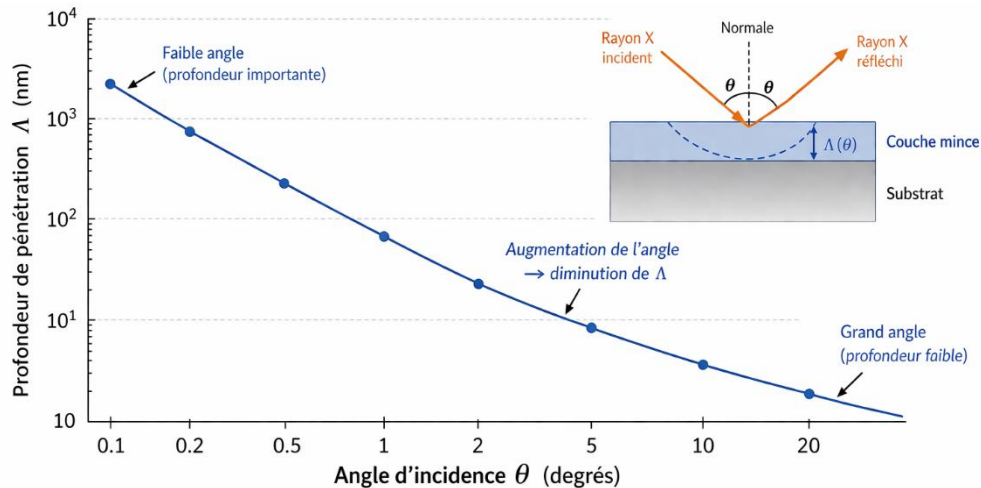


Figure 20 : Variation de la profondeur de pénétration des rayons X en fonction de l'angle d'incidence. [1]

2. Méthodes d'analyse spécifique des interfaces

2.1. Diffraction des rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X constitue l'une des techniques les plus utilisées pour caractériser les hétérostructures. Elle permet d'identifier les phases cristallines présente, de déterminer les paramètres de maille et d'analyser les contraintes internes. Dans le cas des hétérostructures, la présence de plusieurs couches entraîne la superposition de différents signaux de diffraction, ce qui nécessite une analyse fine pour distinguer les contributions de chaque couche [1].

L'étude des décalages des pics de diffraction permet de quantifier les contraintes mécaniques au sein des couches, tandis que l'élargissement des pics fournit des informations sur la taille des cristallites et la présence de défauts. La figure 22 regroupe les différentes diffractions de rayon X sur une hétérostructure>

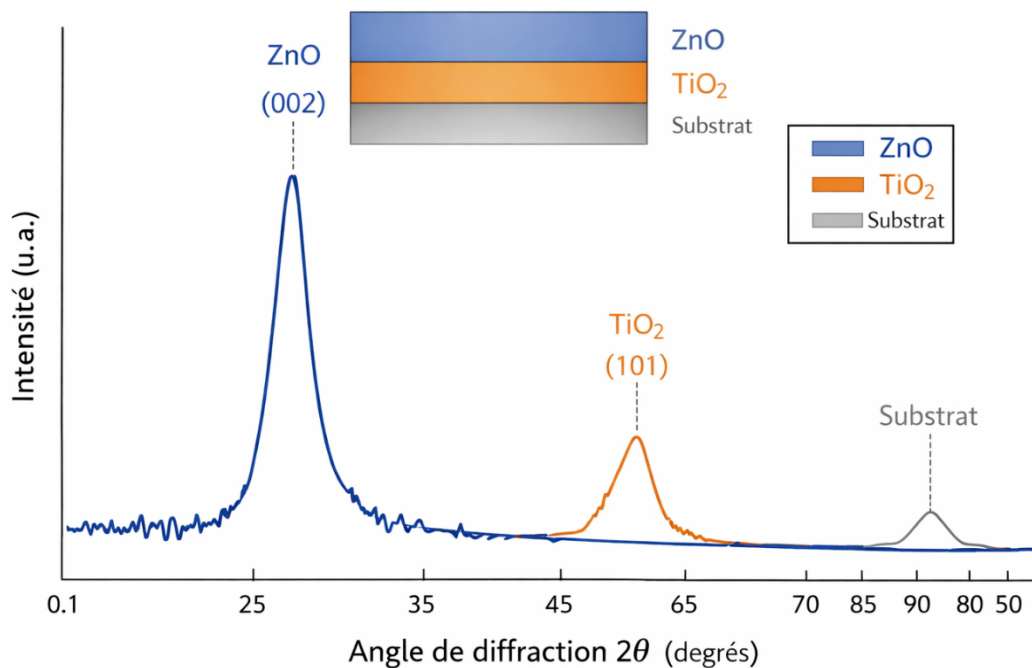


Figure 21 :Diffractogramme DRX d’une hétérostructure multicouche montrant plusieurs pics associés aux différentes couches. [2]

2.2. Réflectivité des rayons X (XRR)

La réflectivité des rayons X est une technique particulièrement adaptée à l’étude des interfaces. Elle permet de déterminer avec une grande précision l’épaisseur des couches, leur densité électronique et la rugosité des interfaces. Cette méthode repose sur l’analyse des interférences entre les rayons X réfléchis aux différentes interfaces, ce qui donne lieu à des oscillations appelées franges de Kiessig [4].

L’analyse de ces oscillations permet d’extraire des informations quantitatives sur la structure des couches minces, ce qui en fait un outil essentiel pour l’étude des hétérostructures (voir figure 22).

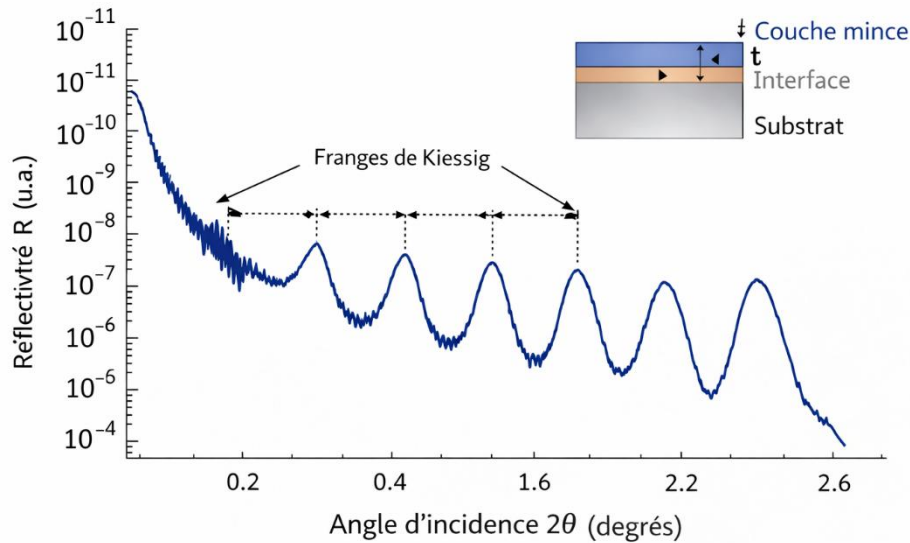


Figure 22 : Courbe de réflectivité XRR montrant les franges de Kiessig.

2.3. Diffraction en incidence rasante (GIXRD) [4]

La diffraction en incidence rasante est utilisée pour analyser les couches superficielles et les interfaces. En réduisant l'angle d'incidence, cette technique limite la profondeur de pénétration des rayons X, ce qui permet d'obtenir des informations spécifiques aux premières couches du matériau. Elle est particulièrement utile pour détecter des phases fines ou des modifications structurales localisées à l'interface.

2.4. Spectroscopie photo-électronique X (XPS) appliquée aux interfaces

La spectroscopie photo-électronique X constitue une technique complémentaire essentielle dans l'étude des interfaces des hétérostructures, car elle permet d'accéder à la composition chimique et aux états électroniques des éléments présents à la surface et dans les couches superficielles. Cette méthode repose sur l'effet photoélectrique, où l'absorption d'un photon X entraîne l'émission d'un électron dont l'énergie cinétique est directement liée à l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome. Ainsi, l'analyse du spectre XPS permet d'identifier les éléments chimiques et leurs états d'oxydation avec une grande précision [3].

CHAPITRE III : UNE HÉTÉROSTRUCTURE SOUS L'EFFET DES RAYONS X

Dans le contexte des hétérostructures, la XPS est particulièrement utile pour détecter les phénomènes de diffusion interfaciale et les réactions chimiques entre couches. Elle permet également de vérifier la pureté des interfaces et de détecter la présence d'impuretés ou de phases secondaires susceptibles d'altérer les performances du dispositif. L'utilisation de profils en profondeur, obtenus par pulvérisation ionique contrôlée, permet d'étudier la variation de la composition chimique en fonction de la profondeur, offrant ainsi une vision détaillée de la structure interfaciale (figure 23).

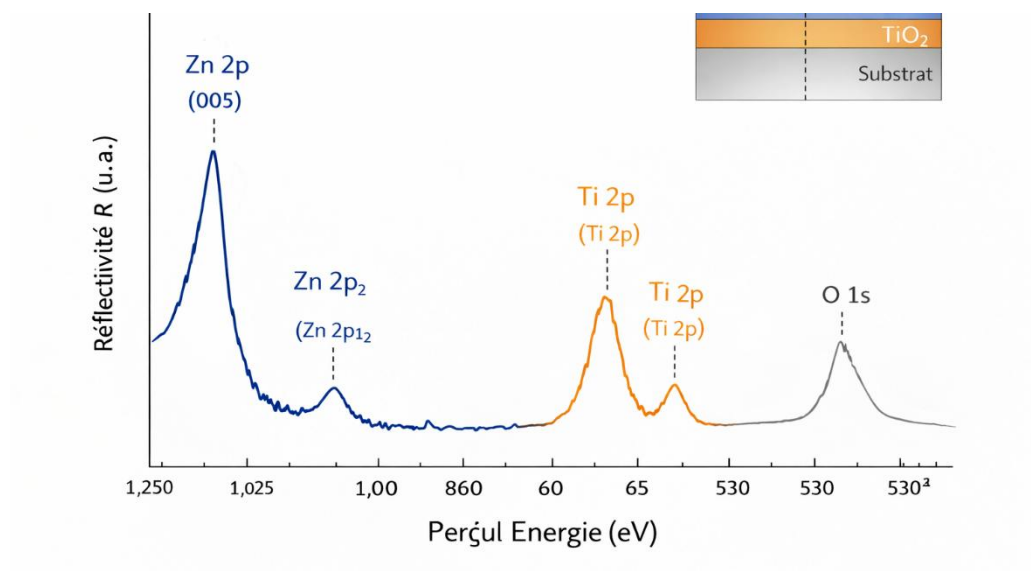


Figure 23 : Spectre XPS montrant les pics caractéristiques des éléments présent à l'interface d'une hétérostructure. [4]

3. Effets attendus sur l'hétérostructure

3.1. Influence des contraintes mécaniques (strain)

Les contraintes mécaniques jouent un rôle déterminant dans les propriétés des hétérostructures, en particulier lorsque les matériaux constitutifs présentent un désaccord de réseau. Ces contraintes peuvent être de nature compressive ou traction et se manifestent par une déformation du réseau cristallin. Cette déformation modifie les distances inter-réticulaires, ce qui entraîne un décalage des pics de diffraction

CHAPITRE III : UNE HÉTÉROSTRUCTURE SOUS L'EFFET DES RAYONS X

observés en DRX. L'analyse de ces décalages permet de quantifier les contraintes internes et d'évaluer leur impact sur les propriétés électroniques et optiques [1].

Les contraintes peuvent également influencer la mobilité des porteurs de charge et modifier la structure de bande des matériaux, ce qui est particulièrement important dans les dispositifs optoélectroniques. Une mauvaise gestion des contraintes peut conduire à la formation de défauts tels que les dislocations, qui dégradent les performances globales de l'hétérostructure.

3.2. Formation et détection des défauts interfaciaux

Les interfaces des hétérostructures sont souvent le siège de défauts structuraux résultant de la croissance des couches ou du désaccord de réseau. Ces défauts peuvent inclure des dislocations, des lacunes, des défauts d'empilement ou encore des zones amorphes. La présence de ces défauts a un impact direct sur les propriétés électriques et optiques, en agissant comme des centres de recombinaison ou de diffusion des porteurs [2].

Les rayons X permettent de détecter ces défauts à travers l'élargissement des pics de diffraction et la diminution de leur intensité. Une analyse fine des profils de diffraction permet de distinguer les contributions des différents types de défauts et d'évaluer leur densité (figure 24)

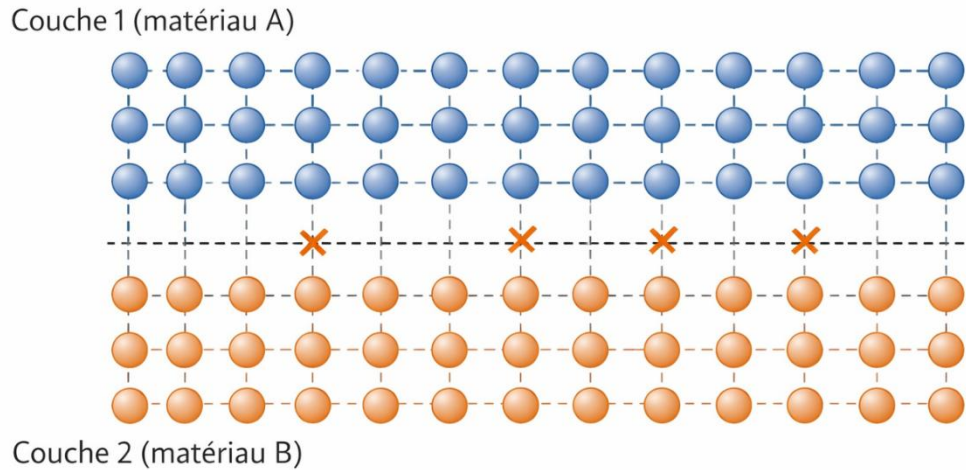


Figure 24 : Schéma illustrant la présence de dislocations à l'interface entre deux couches d'une hétérostructure. [3]

3.3. Diffusion interfaciale et réactions chimiques

L'un des phénomènes majeurs observés dans les hétérostructures est la diffusion des éléments chimiques à travers l'interface. Ce processus peut être favorisé par des traitements thermiques ou par la nature des matériaux utilisés. La diffusion interfaciale peut entraîner la formation de nouvelles phases ou d'alliages, modifiant ainsi les propriétés initiales des couches [4]. L'analyse par rayons X, notamment par XRD permet de détecter ces phénomènes à travers l'apparition de nouveaux pics de diffraction ou la modification des signatures chimiques. Une diffusion excessive peut conduire à une dégradation de l'interface, réduisant l'efficacité des dispositifs.

3.4. Effets de l'irradiation par les rayons X

Bien que les rayons X soient généralement considérés comme non destructifs, une exposition prolongée ou à haute intensité peut induire des modifications dans la structure des matériaux. Ces effets peuvent inclure une relaxation des contraintes, une réorganisation structurale ou, dans certains cas, une amorphisation partielle [3].

Dans certaines hétérostructures sensibles, l'irradiation peut également provoquer des changements dans les états électroniques, influençant ainsi les

CHAPITRE III : UNE HÉTÉROSTRUCTURE SOUS L'EFFET DES RAYONS X

propriétés optiques et électroniques. Il est donc essentiel de contrôler les conditions d'irradiation lors des analyses expérimentales.

4. Discussion aux résultats théoriques

4.1. Corrélation entre structure et propriétés physiques

L'étude des interfaces par rayons X permet d'établir une corrélation directe entre la structure du matériau et ses propriétés fonctionnelles. Une interface de haute qualité, caractérisée par une faible rugosité et une bonne cohérence cristalline, favorise le transport des charges et améliore les performances des dispositifs électroniques et optoélectroniques [2].

À l'inverse, la présence de défauts ou de diffusion interfaciale peut entraîner une dégradation des performances, en augmentant les pertes énergétiques et en réduisant l'efficacité des processus physiques impliqués.

4.2. Modélisation théorique des interfaces

La modélisation théorique constitue un outil complémentaire indispensable pour interpréter les résultats expérimentaux. Elle permet de simuler la structure des interfaces, d'évaluer la valeur approximative des atomes contribuant à l'interface. Ces modèles permettent de mieux comprendre les mécanismes de formation des défauts et d'optimiser les conditions de croissance des hétérostructures.

On considère une hétérostructure réalisée par voie Sol-Gel sous l'action d'un rayon X. Nous acceptons les rayons des atomes au niveau de l'interface sont égaux. En utilisant la loi de Bragg pour diffraction du rayon X et nous allons prendre que l'angle de faisceau incident est égale à 90° ; On utilise la structure cubique pour les trois mailles. Donc

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3, 1)$$

- Pour le cas cubique simple, on a

$$2a_b = \frac{1}{2}d \quad (3, 2)$$

CHAPITRE III : UNE HÉTÉROSTRUCTURE SOUS L'EFFET DES RAYONS X

Donc

$$a_b = \frac{1}{8} \frac{n\lambda}{\sin\theta} \quad (3, 3)$$

- Pour cubique centrée

$$2a_b = \frac{\sqrt{3}}{2} d \quad (3, 4)$$

C'est-à-dire

$$a_b = \frac{\sqrt{3}}{8} \frac{n\lambda}{\sin\theta} \quad (3, 5)$$

- Pour cubique à face centrée

$$2a_b = \frac{\sqrt{2}}{2} d \quad (3, 6)$$

C'est à dire

$$a_b = \frac{\sqrt{2}}{8} \frac{n\lambda}{\sin\theta} \quad (3, 7)$$

Nous avons vu que le rayon des atomes au niveau de l'interface, dépend de la structure cristalline et la valeur de la longueur d'onde du rayon X.

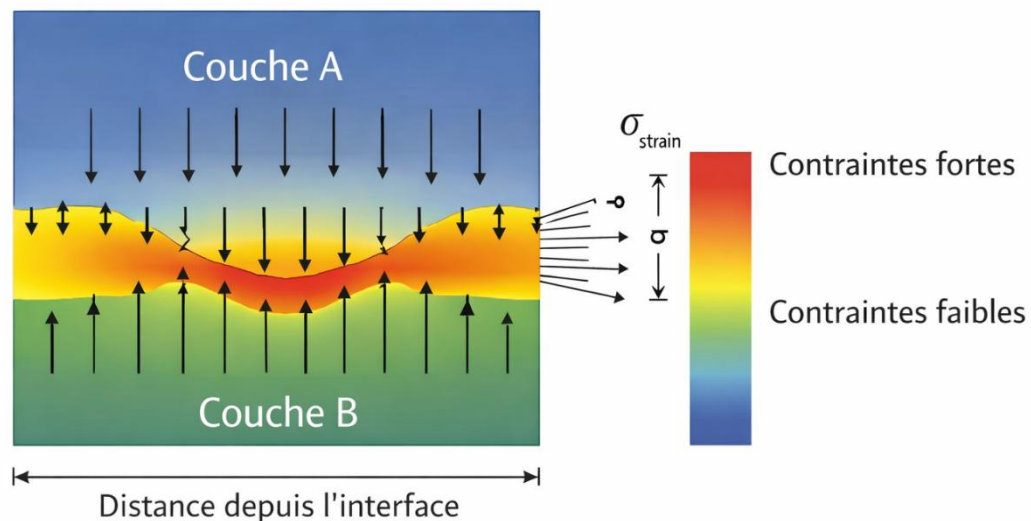


Figure 25 : Modèle théorique d'une interface montrant la distribution des contraintes. [4]

CHAPITRE III : UNE HÉTÉROSTRUCTURE SOUS L'EFFET DES RAYONS X

L'étude des interfaces des hétérostructures sous l'effet des rayons X met en évidence la complexité des phénomènes physiques impliqués et l'importance des techniques d'analyse avancées. Les méthodes basées sur les rayons X permettent d'accéder à des informations précises sur la structure cristalline, la composition chimique et la morphologie des interfaces, offrant ainsi une compréhension approfondie des mécanismes gouvernant les propriétés des matériaux.

L'interprétation des résultats théoriques et expérimentaux permet d'établir des corrélations entre les conditions de synthèse, la structure des interfaces et les performances des dispositifs. Cette approche constitue une étape essentielle pour l'optimisation des hétérostructures et leur intégration dans des applications technologiques avancées.

CHAPITRE III : UNE HÉTÉROSTRUCTURE SOUS L’EFFET DES RAYONS X

Références bibliographiques

- [1] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd ed., Prentice Hall, 2001.
- [2] J. Als-Nielsen and D. McMorrow, *Elements of Modern X-ray Physics*, Wiley, 2011.
- [3] H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures*, Wiley, 1974.
- [4] L. G. Parratt, “Surface studies of solids by total reflection of X-rays,” *Physical Review*, vol. 95, pp. 359–369, 1954.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Le présent travail a permis d'étudier de manière approfondie les hétérostructures cristallisées élaborées par voie sol-gel ainsi que l'analyse de leurs interfaces sous l'effet des rayons X. L'intérêt porté à ces matériaux s'explique par leur rôle de plus en plus important dans les technologies modernes, notamment dans les domaines de l'électronique, de l'optoélectronique, de la conversion d'énergie et des nanotechnologies. Grâce à l'association contrôlée de matériaux de nature différente au sein d'une même architecture, les hétérostructures offrent la possibilité de concevoir des systèmes présentant des propriétés nouvelles et optimisées répondant aux exigences des dispositifs avancés.

L'étude bibliographique réalisée dans le premier chapitre a montré que les propriétés des hétérostructures dépendent fortement de la nature chimique des matériaux utilisés, de leur structure cristalline ainsi que de la qualité des interfaces formées entre les différentes couches. Il a été établi que la cohérence cristallographique entre les matériaux déposés constitue un facteur essentiel pour limiter la formation des défauts structuraux et améliorer les performances finales des dispositifs. Les différentes applications présentées ont confirmé que la maîtrise des hétérostructures représente aujourd'hui un axe majeur de recherche en science des matériaux.

Le deuxième chapitre a mis en évidence l'intérêt particulier de la méthode sol-gel dans la synthèse des couches minces et notamment aux hétérostructures. Cette technique présente de nombreux avantages, notamment la simplicité de mise en œuvre, le faible coût des équipements, la possibilité de contrôler précisément la composition chimique et la capacité de produire des films homogènes à l'échelle nanométrique. Il a également été montré que les paramètres de synthèse, tels que la concentration des précurseurs, le pH de la solution, la vitesse de dépôt et les

CONCLUSION GENERALE

conditions de traitement thermique, influencent directement la cristallisation des couches et la qualité des interfaces formées.

L'analyse développée dans le troisième chapitre a démontré que les techniques basées sur les rayons X constituent des outils particulièrement performants pour l'étude structurale des hétérostructures. La diffraction des rayons X a permis de comprendre l'organisation cristalline des couches, tandis que la réflectivité des rayons X a fourni des informations précieuses sur l'épaisseur, la densité et la rugosité des interfaces. Les méthodes spectroscopiques complémentaires ont montré leur intérêt dans l'identification des modifications chimiques et des phénomènes de diffusion interfaciale. L'ensemble de ces techniques a confirmé que la qualité de l'interface joue un rôle déterminant dans la stabilité structurale et dans les propriétés fonctionnelles du matériau.

L'un des principaux enseignements de ce travail réside dans la compréhension du lien étroit entre les conditions de synthèse, la structure interfaciale et les performances globales de l'hétérostructure. Il apparaît clairement que la maîtrise de la croissance des couches et le contrôle des interfaces constituent des étapes fondamentales pour l'optimisation des matériaux élaborés par sol-gel. La présence de contraintes résiduelles, de défauts cristallins ou de phénomènes de diffusion peut altérer significativement les propriétés du système, ce qui souligne l'importance d'une caractérisation structurale rigoureuse.

Sur le plan scientifique, ce mémoire a permis de montrer que l'approche combinant la synthèse par voie chimique Sol-Gel et l'analyse par rayons X constitue une stratégie efficace pour l'étude des matériaux multicouches. Cette approche ouvre des perspectives importantes pour le développement de nouvelles hétérostructures adaptées aux besoins des technologies émergentes. L'amélioration continue des méthodes de caractérisation et des procédés de

CONCLUSION GENERALE

fabrication permettra d'atteindre un contrôle encore plus fin des interfaces à l'échelle nanométrique.

Ainsi, ce travail confirme que l'étude des hétérostructures et leurs interface représente un domaine de recherche stratégique, à la fois fondamental et appliqué, dont l'importance ne cesse de croître dans le développement des matériaux de nouvelle génération.

1.