

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK  
BEN YAHIA - JIJEL



FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET INFORMATIQUE  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Série : .....

**Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de  
Master en physique**

**Spécialité : Physique des matériaux.**

**Par**

**Brahim Touati**

**Intitulé**

**Elaboration et caractérisation des films minces d'oxyde d'yttrium  
pur et dopés argent**

Soutenu le : .... /10 /2020 devant le jury :

Président : R. Lalouche MAA. Univ. de Jijel

Rapporteur : F. Labrèche MCB. Univ. de Jijel

Examineurs : O. Boudriaa MCB. Univ. de Jijel



## *Remerciement*

Tout d'abord je remercie le dieu le tout puissant de m'avoir donné la volonté et le courage nécessaires pour pouvoir mener à bien ce modeste travail.

*Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements en premier lieu à mes parents, mes frères, et mes sœurs qui ont toujours été présent pour moi.*

*Je souhaiterais exprimer toute ma gratitude à Mr Labrèche Fayçal mon encadreur, qui m'a beaucoup guidé à concrétiser ce projet, par ses aides et leurs orientations efficaces et positifs.*

*Je tiens à remercier respectivement tous ceux qui m'ont aidée et qui ont contribué  
À son élaboration.*

Nous remercions aussi l'ensemble de l'équipe pédagogique, qui nous a suivis et qui nous a transmis toutes les connaissances nécessaires à notre apprentissage, ainsi que les membres du jury qui ont bien voulu nous honorer par leur présence.

*Enfin, mille mercis à tous ceux qui nous ont aidé de loin ou de près à élaborer ce travail*

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail particulièrement à mes très Chers parents pour tout ce qu'ils ont fait*

*Pour que je puisse arriver à ce stade.*

*À ma mère*

*À mon père*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.*

*À mon frère Walid et Othman et mes sœurs Zineb et Meriem : pour son véritable soutien, leur patience et leur aide durant toutes ces années*

*Je désire aussi remercier tous mes chères amis et tous ceux qui m'ont aidé à élaborer ce modeste travail*

*Et tous ceux que j'ai connus au cours de mon cursus.*

*À mon Encadreur*

*À tous les membres du jury*

*Et enfin à moi*

*Ça ne fait rien*

*Ce sera bientôt fini.*

# Sommaire

Remerciement : .....	i
Dedicace : .....	ii
Sommaire:.....	iii
Introduction générale : .....	1

## **CHAPITRE I : Etude bibliographique sur l'oxyde d'yttrium**

I.1-Généralité sur les terres rares : .....	3
I.1.1-Les sesquioxides des terres rare : .....	3
I.1.2-Description de la structure cubique : .....	5
I.2-Présentation de l'oxyde d'yttrium : .....	7
I.2.1-Constituants de L'oxyde d'yttrium : .....	7
I.2.1.1-L'yttrium : .....	7
I.2.1.2-L'oxygène : .....	8
I.2.1.3-L'argent : .....	9
I.2.2-Propriétés d'oxyde d'yttrium : .....	9
I.2.2.1-Propriétés électroniques : .....	9
I.2.2.2- Propriétés optiques : .....	10
I.2.2.3- Propriétés structurales : .....	10
I.2.2.4- Propriétés mécaniques : .....	12
I.3-Les applications d'oxyde d'yttrium : .....	12

## **CHAPITRE II : Méthodes d'élaboration des couches minces**

II.1-les couches minces : .....	13
II.2-Formation d'une couche mince : .....	13

II.3-Les méthodes d'élaboration des couches minces :	13
II.4-Méthode Sol-Gel :	14
II.4.1-Description de la méthode Sol-Gel :	14
II.4.2-Principe de la méthode Sol-Gel :	16
II.4.3-Réactions chimiques des alcoxydes :	16
II.4.4-la transition Sol-Gel :	17
II.4.5-Gélification du Gel :	17
II.4.6-Vieillessement des gels :	18
II.4.7-Séchage des Gels :	18
II.4.8-Paramètres influençant sur les réactions :	19
II.5-Différentes méthodes de dépôt des couches minces :	21
II.5.1-Spray-coating :	21
II.5.2- Dip-coating ou (trempage-tirage) :	22
II.5.3-Spin-coating (Tournette):	22
II.6-Densification des couches minces :	25
II.7-Séchage des couches minces :	26
II.8-Recuit des couches minces :	26
II.9-Avantage et limitations du procédé Sol-Gel :	26

### **CHAPITRE III Techniques des caractérisations des couches minces**

III.1-Diffraction des rayons X:	28
III.1.1-Loi de Bragg :	28
III.1.2-Détermination de paramètres de maille :	29
III.1.3-Détermination la taille des grains :	29
III.1.4-Calcul de la contrainte:	30
III.2- Mesure de l'épaisseur (profilemètre) :	31
III.3-Méthode des quatre points :	31
III.4-Spectrophotométrie UV-Visible :	32
III.4.1-L'indices de réfraction :	34
III.4.2-La largeur de la bande interdite :	34

## **CHAPITRE IV Résultats et discussion**

<b>IV.1-Elaboration des couches minces d'oxyde d'yttrium :</b>	<b>36</b>
IV.1.1-Préparation chimique de la solution :	36
IV.1.1.1-Les sources utilisées:	36
IV.1.1.2- Préparation de la solution d'oxyde d'yttrium pure :	36
IV.1.1.3-Préparation de la solution d'oxyde d'yttrium dopée Argent :	37
IV.1.2-Préparation des substrats :	38
IV.1.2.1-Choix des substrats :	38
IV.1.2.2- Nettoyage des substrats :	38
IV.1.3-Dépôt des couches minces par spin-coating :	39
IV.1.4-Recuit des couches minces d' $Y_2O_3$ :	39
<b>IV.2-Résultats et discussion :</b>	<b>41</b>
IV.2.1-Caractéristique structurel par diffractions des rayons X :	41
IV.2.1.1-Taille de cristallites :	42
IV.2.1.2-Les contraintes et la densité de dislocations :	43
IV.2.2-Caractéristique optique par la spectroscopie UV-Visible :	45
IV.2.2.1-Transmittance :	45
IV.2.2.2-Calcul de l'épaisseur :	47
IV.2.2.3-Coefficient d'absorption :	48
IV.2.2.4-Coefficient d'extinction :	49
IV.2.3-caractérisation électrique par la méthode des quatre pointes :	49
IV.2.4-Facteur de mérite :	51
Conclusion générale :	52
Références :	
Résumé :	

## Liste de Figure

### Chapitre I

<b>Figure I.1:</b> Tableau périodique des éléments. ....	3
<b>Figure I.2:</b> Les cinq structures cristallines des sesquioxides de terres rares. ....	4
<b>Figure I.3:</b> Diagramme de phase de terres rares en fonction du rayon ionique du cation et de la température. ....	5
<b>Figure I.4</b> présentation des structures fluorine, $MO_2$ à gauche et $R_2O_3$ à droite. ....	6
<b>Figure I.5</b> Présentation schématique des deux sites de coordination des ions $R_{+3}$ dans la structure cubique. ....	6
<b>Figure I.6</b> Position réelle des atomes des deux sites de coordination des ions $R_{+3}$ dans la structure cubique. ....	7
<b>Figure I.7 :</b> la structure cristalline de L'oxyde d'yttrium. ....	11
<b>Figure I.8 :</b> diagramme des phases d' $Y_2O_3$ . ....	11

### Chapitre II

<b>Figure II.1:</b> Structure d'une couche mince. ....	13
<b>Figure II.2:</b> Technique de dépôt des couches minces. ....	14
<b>Figure II.3</b> Schéma simplifié du procédé Sol-Gel. ....	15
<b>Figure II.4:</b> Evolution schématique de la viscosité et du module d'élasticité lors de la transition sol-gel. ....	17
<b>Figure II.5:</b> Développement de matériau de propriétés distinctes par différentes méthodes de séchage. ....	19
<b>Figure II.6:</b> Différents assemblages possibles des amas polymériques Suivant le type de catalyse. ....	20
<b>Figure II.7:</b> Principe de spray-coating. ....	21
<b>Figure II.8:</b> Dépôt de couches minces par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante. ....	22
<b>Figure II.9:</b> Dépôt de la solution au centre du substrat. ....	23
<b>Figure II.10:</b> Mise en rotation du substrat. ....	23
<b>Figure II.11:</b> Evacuation du liquide vers l'extérieur. ....	24
<b>Figure II.12:</b> Fin de la rotation et évaporation du solvant. ....	25



<b>Figure II.13:</b> Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces...	25
---	----

### Chapitre III

<b>Figure III.1:</b> Diffraction des rayons X par une structure cristalline. ....	28
<b>Figure III.2</b> la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction des rayons X. ....	30
<b>Figure III.3:</b> Schéma de principe d'un profilmètre. ....	31
<b>Figure III.4.:</b> Expérience de mesure de la résistance par la méthode des quatre pointes. ....	31
<b>Figure III.5:</b> Schéma d'un spectrophotomètre a deux faisceaux. ....	33

### Chapitre IV

<b>Figure IV 1:</b> Protocole de synthèse de préparation de la solution.....	35
<b>Figure IV 2:</b> Protocole de synthèse de préparation de la solution Ag-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	36
<b>Figure IV 3:</b> Dispositif expérimental utilisé pour les dépôts par spin-coating.....	38
<b>Figure IV 4:</b> Four utilisé pour le recuit.....	39
<b>Figure IV 5:</b> Spectre DRX des couches minces d'Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pure.....	40
<b>Figure IV 6:</b> Spectre DRX des couches minces d'Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pur et dopée Ag.....	41
<b>Figure IV 7:</b> pic obtenue par fit Gaussienne d'une raie de diffraction par logiciel origine 2015... .....	42
<b>Figure IV 8 :</b> variation de la taille des cristallites (contraintes) en fonction de taux de dopage... .....	44
<b>Figure IV 9 :</b> Spectres de transmittance obtenus pour des couches élaborés a différent concentration de dopage. ....	45
<b>Figure IV 10 :</b> Spectres de transmission dans la région visible .....	45
<b>Figure IV 11 :</b> Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur.....	46
<b>Figure IV 12 :</b> Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde .....	47
<b>Figure IV 13 :</b> Coefficient d'extinction en fonction de longueur d'onde .....	48
<b>Figure IV 14 :</b> variation de la résistivité (Conductivité) en fonction des films mince d'Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pure et dopée Ag.....	50
<b>Figure IV 15 :</b> Facteur de mérite en fonction de taux de dopage.....	51

## Liste des Tableaux

### Chapitre I

<b>Tableau I.1:</b> représentation de quelques propriétés chimiques d'yttrium.....	8
<b>Tableau I.2:</b> représentation de quelques propriétés chimiques d'oxygène.....	8
<b>Tableau I.3:</b> représentation de quelques propriétés chimiques d'argent. ....	9

### Chapitre II

<b>Tableau IV.1:</b> représentation de quelques propriétés chimiques d'yttrium.....	8
<b>Tableau IV.2:</b> représentation de quelques propriétés chimiques d'oxygène.....	8
<b>Tableau IV.3:</b> représentation de quelques propriétés chimiques d'argent.....	9

### Chapitre III

### Chapitre IV

<b>Tableau IV.1:</b> $\beta$ (FWHM), la taille des cristallites $D$ , les contraintes $\epsilon$ et la densité des dislocations $\delta$ .....	43
<b>Tableau IV.2:</b> Epaisseurs calculé en fonction de Taux dopage.....	46
<b>Tableau IV.3:</b> Les valeurs de la résistivité (Conductivité), l'épaisseur et la résistance carrée d'échantillons.....	49
<b>Tableau IV.3:</b> les valeurs des facteurs de mérite en fonction des films minces d' $Y_2O_3$ pure et dopée Ag.....	50

# **Introduction**

## **General**

## Introduction général

Les matériaux ont tout temps définis le niveau de développement de notre civilisation et ils jouent un rôle critiques dans toutes les mutations technologiques les matériaux évoluent de nos jours beaucoup plus vite qu'à toutes autres moments de leur histoire.

Les études de caractérisation, d'élaboration et de fiabilité sont liées à la réduction constante des dimensions des dispositifs, et les exigences accrues de la technologie demandent une réduction d'échelle continue de la taille des composants de base. L'utilisation des films minces est particulièrement intéressante dans les domaines où la miniaturisation et la basse dimensionnalité des dispositifs sont indispensables, comme dans l'industrie microélectronique, dispositifs optoélectroniques et magnétiques, biotechnologie...etc.

En raison de leur complexité structurale, les oxydes présentent généralement une vaste gamme de propriétés physiques remarquables qui leur confèrent des potentialités d'application dans de différents et nombreux domaines (microélectronique, optique, barrières thermiques, les lasers, piles à combustibles...etc.)

L'oxyde d'yttrium ( $Y_2O_3$ ) assimilé à la famille des oxydes de terre rares, il est considéré comme un composé important grâce à sa haute énergie libre, leur haut point de fusion, leurs excellentes propriétés diélectriques optiques, leur matrice qui hôte pour les nanoparticules et la photoluminescence lorsqu'il est dopé avec d'autres éléments de terre rares.

L'oxyde d'yttrium se caractérise par de faibles écarts par rapport à la stœchiométrie dans des conditions normales de température et de pression et par l'absorption d'eau et de dioxyde de carbone de l'atmosphère. L' $Y_2O_3$  a été préparé par plusieurs méthodes, telles que la pulvérisation cathodique, l'ablation laser, spray pyrolyse, la précipitation et le sol-gel. Le dernier est apparu comme l'un des processus les plus prometteurs en raison de ses avantages uniques, tels que la grande homogénéité chimique, la capacité de réaliser plusieurs compositions et la capacité de préparer des structures cristallines préférentielles [1].

Dans ce mémoire nous avons choisi d'étudier ce type de matériau sous forme de couches minces d' $Y_2O_3$  pure et dopé argent déposé sur des substrats de silicium et de verre.

L'objectif de ce travail est de maîtriser la méthode d'élaboration des couches minces d'oxyde d'yttrium pur et dopé argent par le procédé sol-gel associée à la technique spin-coating, et d'améliorer les propriétés électro-optiques de nos couches de  $Y_2O_3$  par le dopage en argent.

Ce travail s'articule sur quatre chapitres :

Après une brève introduction sur ce travail, le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les sesquioxydes des terres rares, l'oxyde d'yttrium, ses propriétés (cristallographiques, optique et électriques) et ses applications.

Le deuxième chapitre concerne l'étude des méthodes d'élaboration des couches minces en général, cette étude consiste une explication détaillée sur le procédé sol-gel et la techniques spin-coating, son principe, ses étapes et ses avantages et limitations.

Le troisième chapitre est un rappel sur les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail tel que la diffraction de rayons X pour la caractérisation structurale, la spectroscopie UV-Visible pour la caractérisation optique et la technique à quatre pointes pour les mesures électriques.

Le quatrième chapitre est consacré dans la première partie pour décrie la partie expérimentale, ce que de préparations des solutions, dépôt de solution sur le substrat et le recuit des couches. Une deuxième partie pour englober tous les résultats expérimentaux obtenus par les différentes techniques des caractérisations et leurs discussions.

En termine cette mémoire par une conclusion générale qui rassemble les principaux résultats obtenues durant ce travail.

# Chapitre I

Etude bibliographique sur  
L'oxyde d'yttrium

## I. Etude bibliographique sur l'oxyde d'yttrium

### I.1. Généralité sur les terres rares

Le nom de terre rare se compose de deux parties, la première partie « terre » où les Grecs définissaient la terre comme le matériau qui ne pouvait plus être changé par la chaleur. La deuxième partie du nom « rare » fait référence à la difficulté de trouver ces éléments dans des phases de minéraux purs ou de métaux libres et non à ses abondances relatives dans la croûte terrestre. Il est plus abondant que l'argent et le plomb. De plus, ces matériaux coexistent dans des oxydes, ce qui indique la difficulté de les séparer les uns des autres. [1]

Les terres rares sont constituées du groupe des lanthanides (éléments de numéros atomiques compris entre 57 et 71, du lanthane au lutétium) auquel on ajoute, du fait de propriétés chimiques voisines (même colonne de la classification périodique), l'yttrium (Y) et le scandium (Sc). Ces propriétés sont le fait d'une configuration électronique particulière constituée d'une couche d insaturée. Dans le cas des lanthanides, la configuration électronique est la suivante :  $Xe\ 6s^2 5d^1\ 4f^{0 \rightarrow 14}$ .

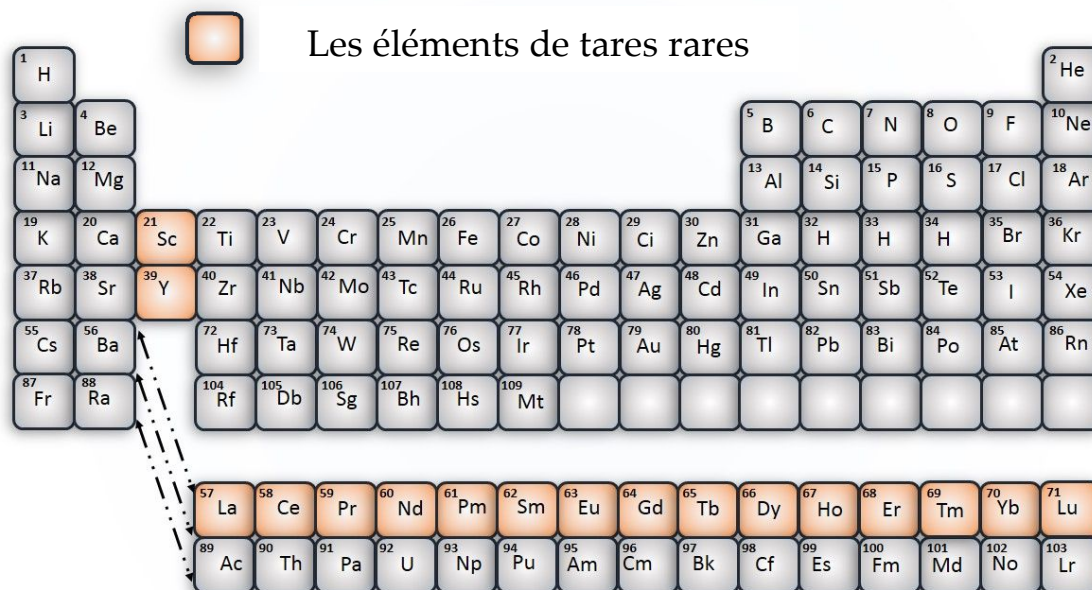


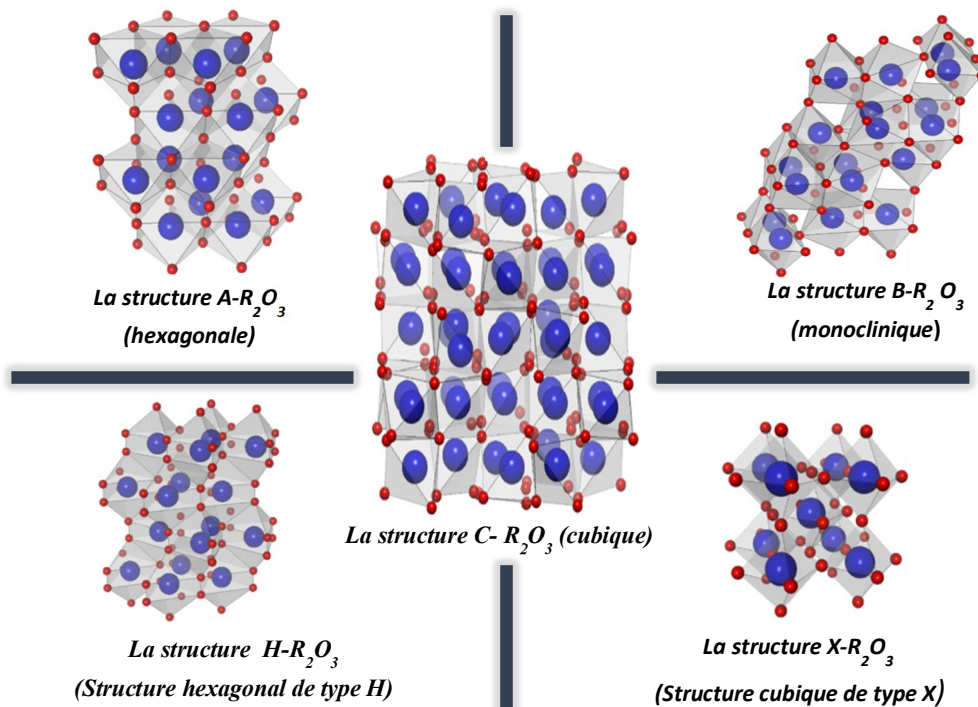
Figure. I.1 Tableau périodique des éléments.

#### I.1.1 Les sesquioxydes des terres rares

Les sesquioxydes de terres rares sont les éléments qui a la formule chimique  $R_2O_3$ , tel que R est un élément de terres rares, Les sesquioxydes de terres rares possèdent des propriétés physiques et chimiques intéressantes et uniques, qui les rendent très importants dans le

domaine technologique et de nombreux articles de synthèse traitant des principes fondamentaux et des applications de ces matériaux ont déjà été publiés.

Les sesquioxydes de terres rares présentent cinq variétés polymorphiques selon la température et le numéro atomique en trois structures différentes : Deux de ces variétés, les structures A- $R_2O_3$ , (hexagonale) et B-  $R_2O_3$  (monoclinique) peuvent être considérés comme des structures lamellaires construites sur le feuillet structural, En dehors des deux polymorphes de haute température H- $R_2O_3$  (structure hexagonal de type H) et X- $R_2O_3$  (structure cubique de type X), il existe aussi une phase B- $R_2O_3$  qui est cubique et qui est la phase de basse température pour tout la série. [2]



**Figure I.2** Les cinq structure cristalline des sesquioxydes de terres rares. [3]

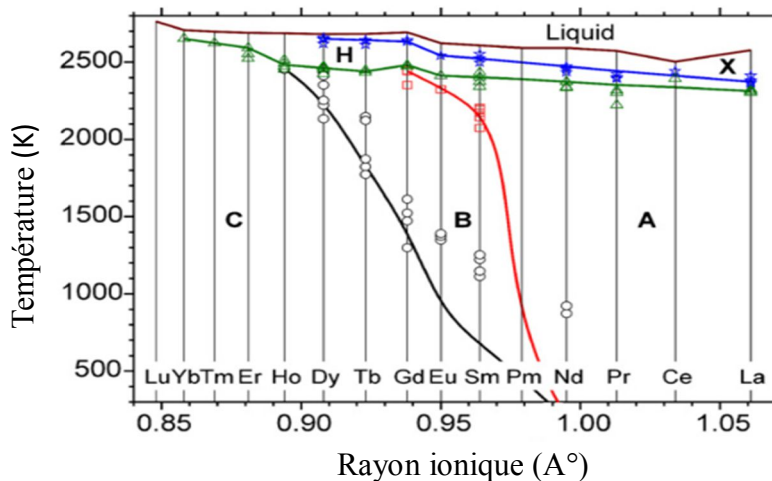
Les sesquioxydes de terres rares sont classifiés selon ses structures cristallines dans les cinq structures connues comme suit :

- a) La structure A- $R_2O_3$  (hexagonale) pour  $R = \text{La, Ce, Pr, Nd}$ .
- b) La structure B- $R_2O_3$  (monoclinique) pour  $R = \text{Sm}_2\text{O}_3, \text{Eu}_2\text{O}_3, \text{Gd}$ .
- c) La structure C- $R_2O_3$  (cubique) pour  $R = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Sc}$ .



- d) La structure  $H-R_2O_3$  (structure hexagonal de type H) pour  $R = Lu, Sc$  (à des températures suffisamment élevées).
- e) La structure  $X-R_2O_3$  (Structure cubique de type X) pour  $R = La$  (à des températures suffisamment élevées).

La description la plus récent du diagramme de phase des sesquioxydes de la terre rare en fonction des rayons ionique du cation et de la température (à pression ambiante) est donnée sur la figure suivante



**Figure I.3** Diagramme de phase de terres rares en fonction du rayon ionique du cation et de la température. [3]

### I.1.3. Description de la structure cubique

L'oxyde d'yttrium comme la plupart des sesquioxydes de terres rares, a la structure cristalline cubique. Cette structure dérive de la structure fluorine  $MO_2$  où un quart des anions sont manquants et les lacunes anioniques se répartissent suivant les directions  $[111]$  comme représenté en Figure (I.4)

Pour les propriétés de luminescence, cette structure fait apparaître deux sites inéquivalents pour les ions  $R^{+3}$

- 1) 1/4 des sites correspondent à un cube présentant deux lacunes anioniques sur la diagonale centrale créant un site cationique  $S_6$  présentant un centre d'inversion de symétrie.
- 2) 3/4 des sites correspondent à un cube unitaire présentant deux lacunes anioniques sur une diagonale faciale créant un site cationique  $C_2$ .

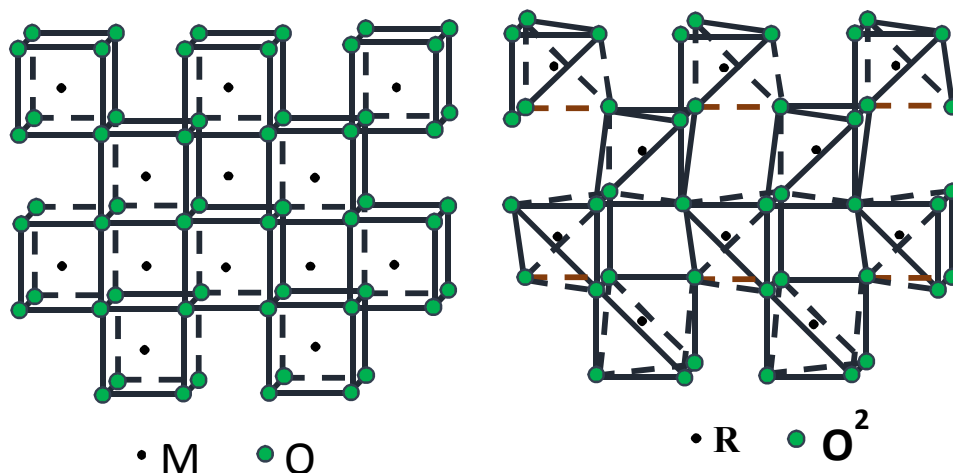


Figure I.4 présentation des structures fluorine, MO<sub>2</sub> à gauche et R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à droite. [4]

Les cations R<sup>+3</sup> sont, dans la structure cubique, coordonnés à six atomes d'oxygène. La Figure 1.5 donne une représentation des deux types de sites cationiques. La maille contient 80 atomes, dont 24 ions R<sup>+3</sup> en symétrie C<sub>2</sub> et 8 en sites de symétrie S<sub>6</sub>.

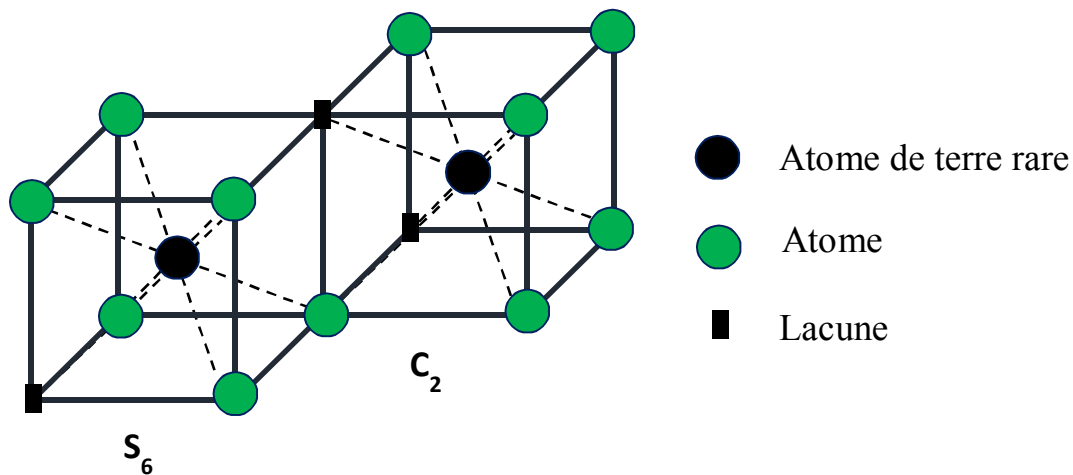
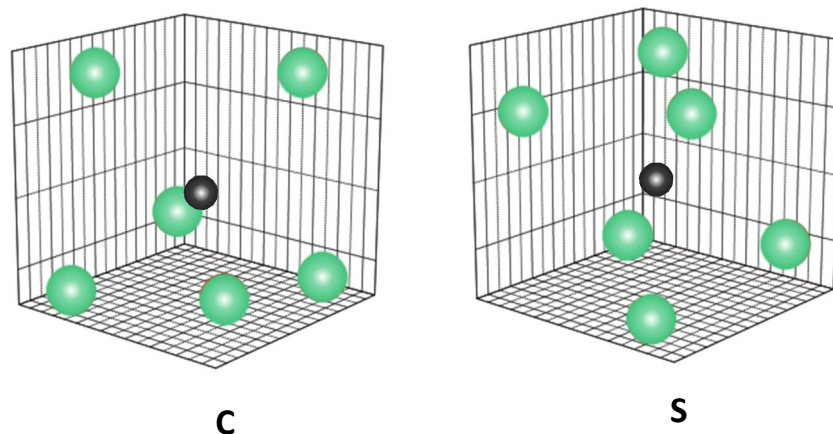


Figure I.5 Présentation schématique des deux sites de coordination des ions R<sup>+3</sup> dans la structure cubique. [4]

Les positions des différents atomes sont quelque peu modifiées dans la structure cristalline réelle par rapport à la représentation schématique de la Figure (1.5) mais la symétrie des différents sites reste la même comme le montre la Figure (1.6).



**Figure I.6** Position réelle des atomes des deux sites de coordination des ions  $R^{+3}$  dans la structure cubique. [5]

## I.2. Présentation de l'oxyde d'yttrium

L'oxyde d'yttrium, un oxyde de terre rare et de formule chimique  $Y_2O_3$ , il a attiré une attention considérable au cours des dernières années en raison de ses caractéristiques cristallographiques et propriétés uniques, ce qui en fait un matériau technologique important.

L'oxyde d'yttrium est un matériau très intéressant pour des applications potentielles en raison de sa permittivité relativement élevée (14-18), de son point de fusion élevé ( $\sim 2439^\circ C$ ), de l'énergie de bande interdite relativement grande ( $\sim 5,5 eV$ ), de son indice de réfraction élevée ( $\sim 2$ ) et de sa bonne transparence au rayonnement infrarouge. [6]

### I.2.1 Constituants de L'oxyde d'yttrium

#### I.2.1.1 L'yttrium

L'yttrium un élément chimique qui a le symbole Y et le numéro atomique 39, il est l'un des 17 éléments de terres rares et il est possible d'exister en trois phases structurales sont :

- La structure cubique.
- La structure hexagonale.
- La structure monoclinique.

L'yttrium est présent dans presque tous les minéraux des terres rares. Il est récupéré commercialement à partir de sable de monazite, qui contient environ 3%, et de bastnasite, qui contient environ 0,2%. Le métal est maintenant produit principalement par réduction du fluorure par le calcium métal.

Symbole	Y
Numéro atomique	39
Masse atomique	88.9059 (g.mol <sup>-1</sup> )
Masse volumique	4.47 (g.cm <sup>-3</sup> à 20°C)
Température de Fusion	1500 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	1.180 nm
Rayon ionique	0,106 nm (+3)
Configuration électronique	[Kr] 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>

Le tableau I.1 représentation de quelques propriétés chimiques d'yttrium [7].

#### I.1.1.2 L'oxygène :

L'oxygène est un élément chimique, de nombre atomique 8 et de symbole O, Il est d'un grand intérêt parce qu'il est l'élément essentiel dans les processus respiratoires de la plupart des cellules vivantes et dans les processus de combustion. C'est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre. Presque un cinquième d'air (en volume) est de l'oxygène. L'oxygène gazeux non-combiné existe sous la forme de molécules diatomiques (O<sub>2</sub>) mais il existe également en forme triatomique (O<sub>3</sub>) appelé l'ozone. [8]

Symbole	O
Numéro atomique	8
Masse atomique	185.9994 (g.mol <sup>-1</sup> )
Masse volumique	1.42 (g.cm <sup>-3</sup> à 20°C)
Température de Fusion	-218.79 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	60 pm
Rayon ionique	0,14 nm (-2)
Configuration électronique	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>

Tableau I.2 : représentation de quelques propriétés chimiques d'oxygène. [8]

**I.1.1.3 L'argent :**

Le nom argent provient de l'indo-européen "Arg" qui signifie "brillant", ou de "Ar-jun" en sanskrit, signifiant la même chose. L'argent est un métal très ductile et malléable, plus dur que l'or. Ce sont ces vertus permettant un travail relativement facile. L'argent est le meilleur conducteur de la chaleur, le meilleur conducteur de l'électricité est possède un pouvoir réflecteur très élevé dans l'infrarouge et sensiblement plus faible dans l'ultraviolet, Pour ses caractéristique L'argent est utilisé dans beaucoup domaines scientifiques et industriels comme l'électronique, l'électricité et l'optique. L'argent cristallise dans le système cubique. La maille élémentaire est cubique à faces centrées.

Symbole	Ag
Numéro atomique	47
Masse atomique	107,87 (g.mol <sup>-1</sup> )
Masse volumique	10.5 (g.cm <sup>-3</sup> à 20°C)
Température de Fusion	962 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0.144 nm
Rayon ionique	0,126 nm
Configuration électronique	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>

**Tableau I.3** représentation de quelques propriétés chimiques d'argent [9].

**I.1.4. Propriétés d'oxyde d'yttrium :****I.1.4.1. Propriétés électroniques :**

L'oxyde d'yttrium est classée avec les matériaux isolants, il possède des propriétés uniques comme une large bande interdite d'énergie, une plage de résistivité électrique élevée ( $10^{11}$ - $10^{12}$  ohm.m<sup>-1</sup>), une permittivité diélectrique (14-18) et une rigidité électrique ( $10^8$ - $10^9$  Vm<sup>-1</sup>) et il montre également de faibles pertes diélectriques (0,01-0,03) [10].

La configuration électronique d'oxyde d'yttrium est comme la configuration de toute la famille de terres rares. Leurs propriétés physico-chimiques voisines sont dues à une couche électronique 4f incomplète alors que les couches 5s et 5p sont complètement remplies.

Dans le cas d'oxyde d'yttrium la configuration électronique est donné par :

O:  $1S^2 2S^2 2P^4$ .

Y:  $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 4S^2 3D^{10} 4P^6 4D^{10} 5S^2$ .

Les états 2P de l'oxygène forment la bande de valence et les états 5S de l'yttrium forment la bande de conduction.

#### ***1.1.4.2 Propriétés optiques :***

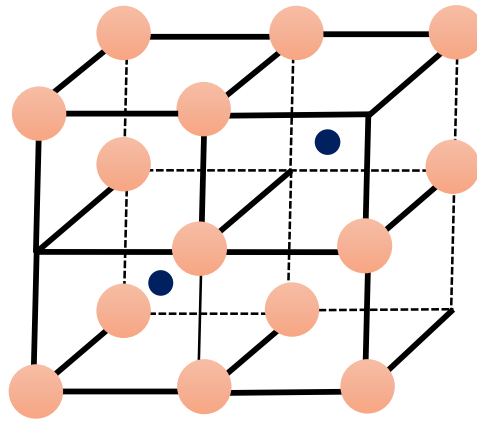
L'oxyde d'yttrium présente d'excellentes propriétés optiques telles que la transparence optique sur une large gamme spectrale (0,2– 8  $\mu\text{m}$ ), constante diélectrique élevée (14–18), indice de réfraction élevé (2), grande bande interdite (5,5 eV), faible absorption dans le domaine visible et résistance à la rupture électrique supérieure ( $> 3 \text{ MV / cm}$ ). Ces propriétés rendent les films  $\text{Y}_2\text{O}_3$  intéressants pour divers appareils optiques, électriques et électro-optiques [11].

Une propriété importante de l'oxyde d'yttrium est sa transparence, qui peut atteindre 70% pour la lumière visible et environ 60% pour la lumière infrarouge. Cette transparence élevée, la faible énergie de coupure des phonons et la facilité avec laquelle les éléments des terres rares peuvent être incorporés dans le réseau  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , Tout cela fait une parfaite transparence de l'oxyde d'yttrium [12].

#### ***1.1.4.3 Propriétés structurales :***

L'oxyde d'yttrium a plusieurs phases polymorphes, telles que A-hexagonale (P32m), B-monoclinique ( $C2 / m$ ), C-cubique (Ia3), H-hexagonale (P63 / mmc) et X-fluorite (Fm3m), [16,17], Le paramètre cristallin de l'oxyde d'yttrium est  $a_0 = 10.604 \text{ \AA}$  à  $27 \text{ }^\circ\text{C}$  [13]

La structure cubique de type C tire son nom de la bixbyite minérale (groupe spatial Ia3 (Th7) avec  $Z = 16$ ) et ressemble à celle de la fluorite ( $\text{CaF}_2$ ) avec un quart des sites anioniques vacants et régulièrement disposés (comme le montre la figure 1.1), La cellule unitaire contient 48 ions oxygène et 32 ions yttrium ; chacun de ces derniers est situé au centre d'un cube approximatif avec de l'oxygène à six des huit sommets. Dans les trois quarts de ces sites, les oxygènes manquants tombent sur une face diagonale du mini-cube, le reste aux extrémités d'une diagonale corporelle. La cellule unitaire complète contient  $4 \times 4 \times 4$  de ces mini-cubes. Ici, seule une partie  $2 \times 2 \times 1$  est montrée pour la clarté de la présentation [14].



●  $O^{2-}$  (1/4 removed) ●  $Y^{3+}$  (3/4 face, 1/4 body)

Figure I.7 : la structure cristalline de l'oxyde d'yttrium. [14]

En tant qu'oxyde, l'yttrium présente une large transmittivité de 280 nm à 8  $\mu$ m,  $Y_2O_3$  fond à 2430 C°, mais la structure de type C n'est stable que jusqu'à 2325 C° (voir figure 1.2). À des températures plus élevées, la structure de type H se forme (hexagonale). La température de fusion élevée et cette transition polymorphe rendent difficile la croissance des monocristaux d'yttrium [14].

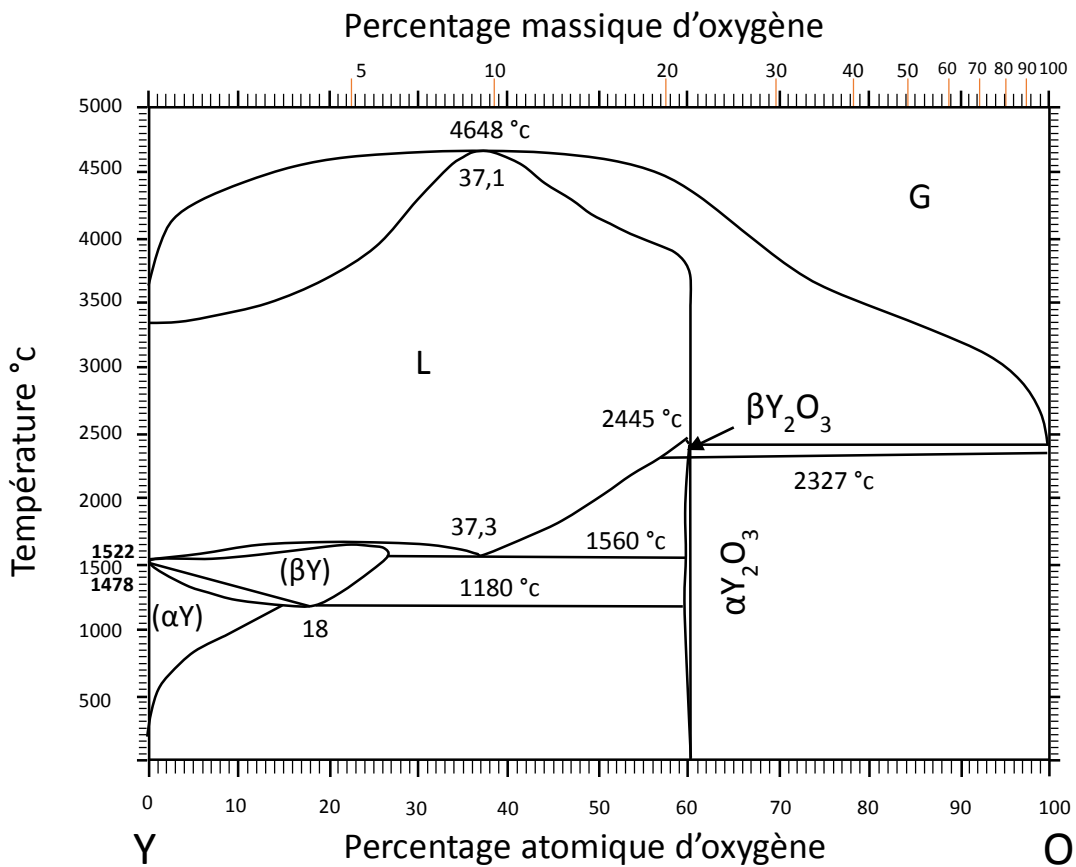


Figure I.8 : diagramme des phases d' $Y_2O_3$  [15].

#### ***1.1.4.4. Propriétés mécaniques***

Grâce aux recherches de R. J. GABORIAUD et M. BOISSON sur La plasticité du sesquioxyde d'yttrium ( $Y_2O_3$ ), il s'est avéré difficile de développer des monocristaux d'oxyde d'yttrium, seuls de petits monocristaux parallélépipédiques ( $5 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ ) ont jusqu'à présent été utilisés dans les tests de contraintes mécaniques.

Ces expériences ont montré que des conditions marginales étaient atteintes dans la déformation plastique à une pression de 600 MPa à  $1120^\circ \text{C}$  (0,51 Tf). Pour les hautes pressions ou les basses températures, l'yttrium sous pression est fragile [16].

#### **1.1.5. Les applications d'oxyde d'yttrium**

L'oxyde d'yttrium est largement utilisé dans beaucoup d'applications et dans de nombreux domaines tel que :

- La fabrication des luminophores émettant de la lumière rouge [17].
- La fabrication des grenats d'yttrium-aluminium (YAG) [18].
- La fabrication des matériaux des cathodes pour les batteries Li [19].
- La fabrication Les couches minces de zircone stabilisée à l'yttria (YSZ) [20].
- La fabrication de composants passifs et de couches diélectriques dans des circuits intégrés à plusieurs niveaux [21].
- La fabrication condensateurs à oxyde métallique - semi-conducteur [22]
- La fabrication des dispositifs électroluminescents à films minces [23]
- Il est également utilisé comme couche tampon adaptée au réseau pour les oxydes supraconducteurs [24].



# **Chapitre II**

**Méthodes d'élaboration  
des couches minces**

## II. Méthodes d'élaboration des couches minces

### II.1. les couches minces

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat". Il est fabriqué par le dépôt d'atomes individuels sur le substrat, L'épaisseur est généralement inférieure à plusieurs microns.

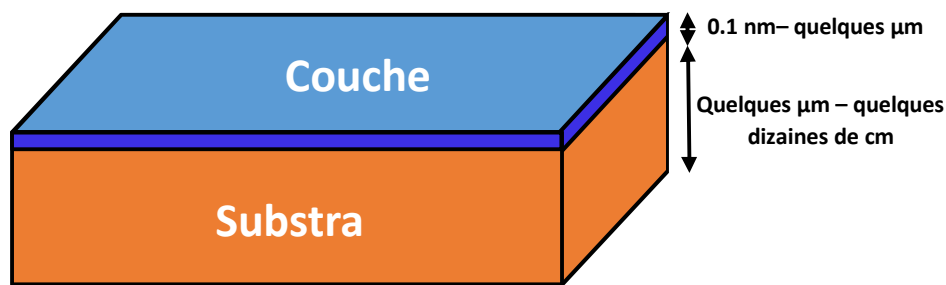


Figure II. 1 Structure d'une couche mince.

### II.2. Formation d'une couche mince

On peut distinguer trois étapes dans la formation d'une couche mince :

- 1) Préparation de la solution ou des espèces à déposer.
- 2) Dépôt sur le substrat et croissance de la couche.
- 3) séchage et traitement thermique de la couche.

Les deux premières étapes définissent la technique de dépôt. La troisième fait intervenir les phénomènes de germination et de croissance sur le substrat [25]

### II.3. Les Méthodes d'élaboration des couches minces

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration des couches minces qui sont réparties en deux grandes catégories :

- 1) Dépôt physique
- 2) Dépôt chimique

La figure suivante représente l'intégralité de ces méthodes d'élaborations

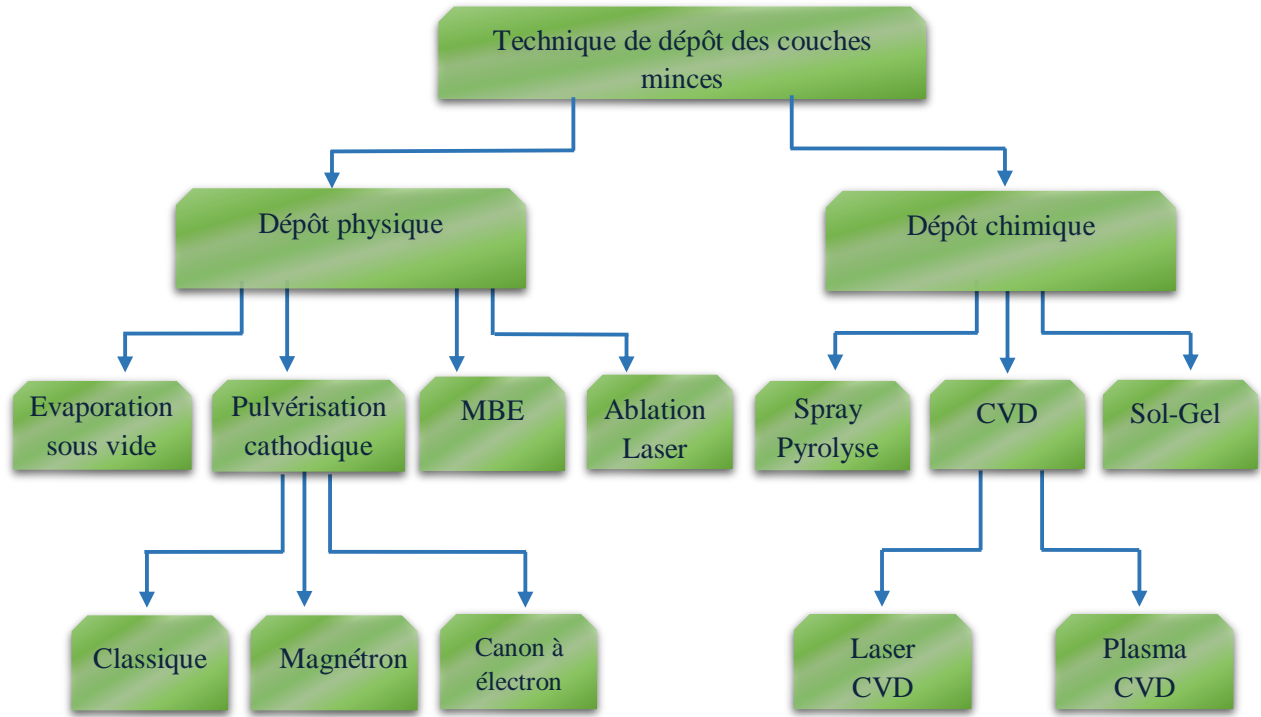


Figure II. 2 Technique de dépôt des couches minces. [26]

## II.4. Méthode Sol-Gel

Les sols et les gels sont deux formes de matière dont on sait qu'elles existent naturellement depuis longtemps. Ils comprennent divers matériaux tels que l'encre, l'argile et un certain nombre d'autres des substances telles que le vitré de l'œil, le sang, le sérum et le lait [27].

Le terme sol-gel a été décrit pour la première fois par le chimiste Ebelmen vers la moitié du XIXème siècle (lors d'une séance à l'Académie des Sciences à Paris le 18 août 1845) [28], et la silice était le premier matériau qui a été synthétisé par cette méthode.

### II.4.1. Description de la méthode Sol-Gel

L'appellation «sol-gel » traduit le phénomène de transformation d'un liquide « sol » en un solide dit « gel ». Le « sol » est une dispersion colloïdale stable de particules au sein du

solvant tandis que le « gel » est le résultat de l'agrégation progressive des particules en suspension dans le « sol » qui vont former petit à petit un réseau solide d'oxyde inorganique tridimensionnel. Le temps nécessaire au "sol" pour se transformer en "gel" est appelé temps de gel (ou point de gel).

Il existe deux voies de synthèse sol-gel, qui sont :

- Voie inorganique ou colloïdale** : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère, mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- Voie métallo-organique ou polymérique** : obtenue à partir des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement couteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie. Les deux voies de synthèse sont représentées sur la figure II.3.

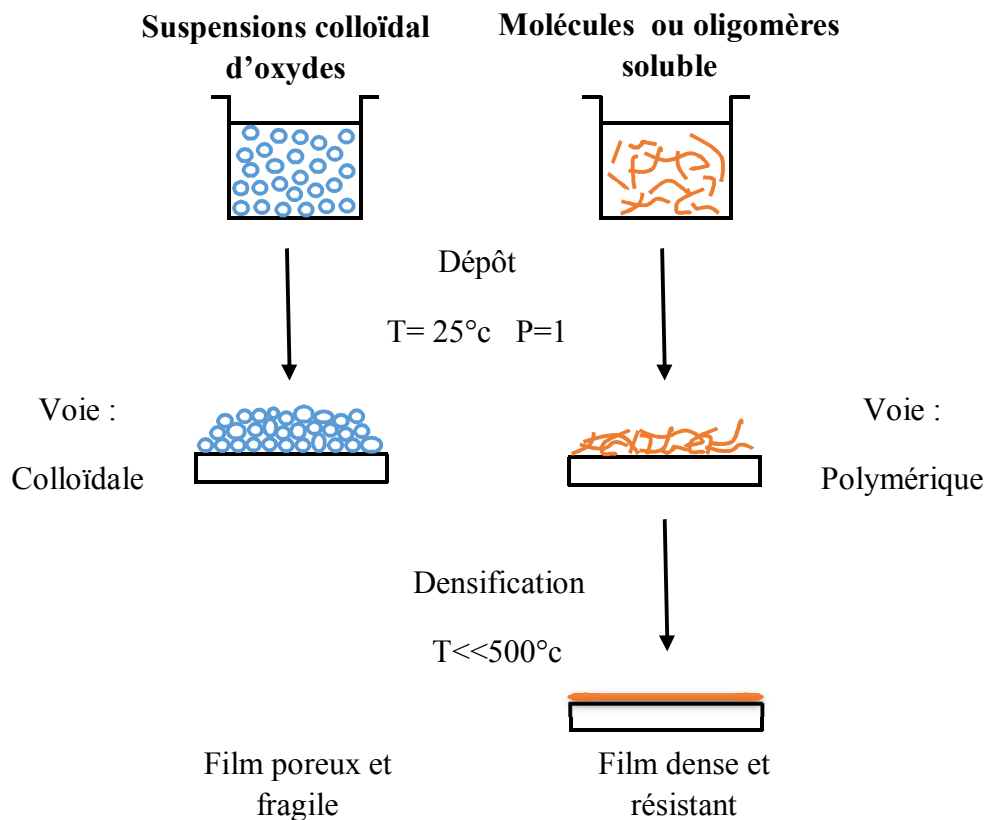


Figure II. 3 Schéma simplifié du procédé Sol-Gel. [29]

### II.4.2. Principe de la méthode sol-gel

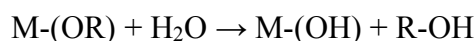
Le principe de base de la méthode sol-gel est donc le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie « douce ». Ce concept de chimie douce a été énoncé par J. Livage dont l'ambition consistait à synthétiser des matériaux en s'inspirant du vivant. L'appellation « sol-gel » traduit le phénomène de transformation d'un liquide « sol » en un solide dit « gel ». Le « sol » est une dispersion colloïdale stable de particules au sein du solvant tandis que le « gel » est le résultat de l'agrégation progressive des particules en suspension dans le « sol » qui vont former petit à petit un réseau solide d'oxyde inorganique tridimensionnel [30].

### II.4.3. Réactions chimiques des alcoxydes

La synthèse d'un « sol » se fait classiquement à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acide ou basique contenant des alcoolates (« alcoxydes ») de formule  $M(OR)_n$  où M est un métalloïde ou un métal et R un groupe organique alkyle ( $C_nH_{2n+1}$ ). [28]

#### 1) L'étape d'hydrolyse :

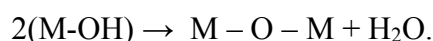
L'étape d'hydrolyse est une réaction de substitution nucléophile qui a pour but de créer des fonctions réactives hydroxy M-OH à partir de fonctions alcoxy M-OR. Cette réaction se répète sur chaque groupement OR de la molécule.



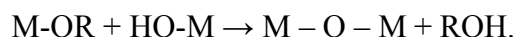
#### 2) L'étape de condensation :

L'étape de condensation est également une substitution nucléophile : elle consiste en la conversion des fonctions hydroxy en ponts oxygènes entre deux noyaux métalliques (ponts oxo-métal M-O-M). Tout comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente pas sa coordinence. Cela correspond à la formation du réseau macromoléculaire minéral qui peut alors se faire via des réactions de polycondensation (formation de ponts oxo par réactions d'oxolation) avec élimination d'eau ou d'alcool. Il existe trois types de réactions de condensation :

a) La condensation par alcoxylation avec déshydratation



b) La condensation par oxolation avec désalcoylation



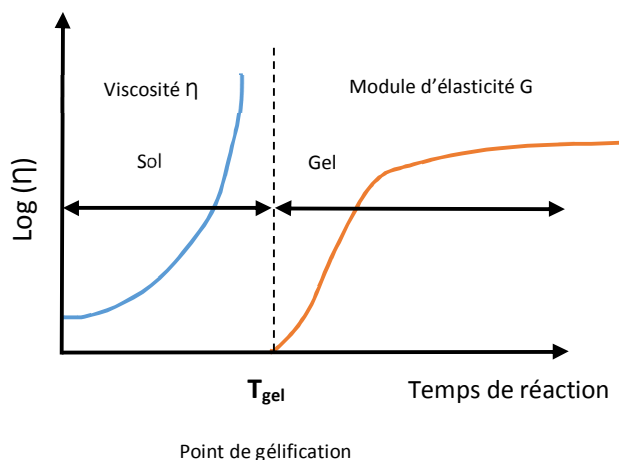
c) La condensation par oxolation avec formation de ponts hydroxo



#### II.4.4. La transition sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie : c'est le point de transition sol-gel. A partir de cet instant, l'amas infini appelé « fraction gel » continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé [28].

D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance du constant élastique en phase gel G (ou module de coulomb) [32]. L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb. Sont ainsi présentées schématiquement sur La figure (II.4)



$T_{gel}$  : correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte

**Figure II. 4** Evolution schématique de la viscosité et du module d'élasticité lors de la transition sol-gel. [33]

En fonction du temps : à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que le constant élastique tend vers sa valeur maximale. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées. Leurs éliminations se fait par évaporation.

#### II.4.5. Gélification du Gel

Si au cours de la condensation, les centres métalliques sont fortement rapprochés, il peut se produire des réactions d'addition nucléophile de groupements –OR et –OH terminaux sur d'autres centres métalliques voisins. Ces réactions se produisent si la coordinence du métal n'est pas saturée et si l'encombrement stérique le permet. Elles se traduisent par une augmentation de la coordinence du métal et la formation d'un réseau tridimensionnel.

Le passage du fluide visqueux à un état solide est nommé le point de gélification. Il se traduit par une augmentation brusque de la viscosité. Macroscopiquement, le système présente une rigidité et une élasticité de type solide provenant du gel. Le gel obtenu est solide et, dans la plupart des cas, transparent [34].

#### II.4.6. Vieillissement des gels

La polycondensation ne s'arrête pas au point de gélification et continue à évoluer. L'ensemble de ce processus d'évolution du gel au cours du temps est appelé vieillissement. Celui-ci se traduit par des modifications physico-chimiques qui ont lieu après la gélification [35].

Trois processus peuvent se produire :

- a) La polymérisation (étape de renforcement du réseau grâce à de nouvelles liaisons)
- b) Le mûrissement (processus de dissolution et de réprécipitation)
- c) La transformation de phase ou synérèse

#### II.4.7. Séchage des gels

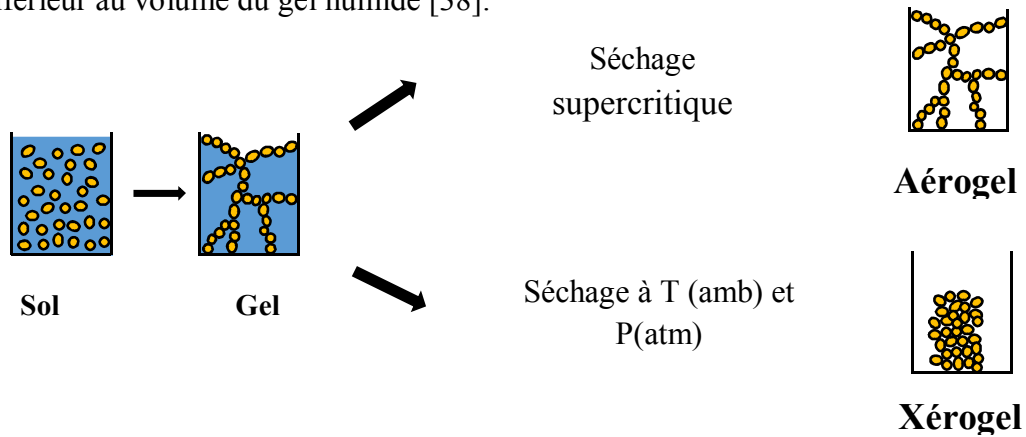
Le séchage conventionnel est réalisé sous pression atmosphérique soit à température ambiante, soit en étuve (mais toujours à une température inférieure à la température d'ébullition du solvant). Le procédé de séchage d'un matériau poreux peut être divisé en plusieurs étapes. En un premier temps, le retrait du matériau est égal au volume de liquide évaporé. La deuxième étape commence lorsque le « corps » devient trop rigide pour rétrécir davantage. Le taux d'évaporation diminue mais le mécanisme se poursuit dans le volume sous l'effet de la pression capillaire [36].

Le type de séchage influence significativement la structure du matériau final. Deux voies principales sont mentionnées ci-dessous et définies dans la figure II.5 :

- **Les aérogels** : résultent d'un séchage supercritique. La phase de séchage est exécutée dans une autoclave qui permet de surpasser le point critique ( $P_c$ ,  $T_c$ ) du solvant présent dans les pores (il n'y a alors plus de distinction entre les phases liquide et vapeur. L'aérogel occupe à peu près le même volume que le gel humide et a une

structure extrêmement poreuse constituée de branches de silice connectées aléatoirement [37].

- **Les xérogels** : sont au contraire des gels séchés à température proche de l'ambiante et sous une pression atmosphérique. Le volume du matériau sec est en général bien inférieur au volume du gel humide [38].



**Figure II. 5** Développement de matériau de propriétés distinctes par différentes méthodes de séchage.

#### II.4.8. Paramètres influençant sur les réactions

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions, et par conséquent, détermine déjà ses propriétés à venir. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit). Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration [39] :

- 1) **La température** : c'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides [40].
- 2) **Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration** : ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation ; en effet, plus



elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions [41].

- 3) **Le solvant** : les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand  $-OR$  de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique [42].
- 4) **Le pH du sol (choix du catalyseur)** : étant donné les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions ; en effet, les ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction : le cation  $H_3O^+$ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes  $OR$  par  $OH^-$  (hydrolyse), tandis que l'anion  $OH^-$ , attiré par le métal  $M$  électro-négatif, privilégie la formation de liaison  $M-O-M$  (condensation). En résumé, on peut dire qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse et conduit à la formation de fibres longitudinales, alors qu'un milieu basique accélère la condensation et mène à des amas caractérisés par une forme sphérique [43] (figure II.6)



Catalyse acide



Catalyse basique

**Figure II. 6** Différents assemblages possibles des amas polymériques Suivant le type de catalyse [44].

## II.5. Différentes méthodes de dépôt des couches minces

De nombreuses méthodes sont développées industriellement pour l'élaboration des couches minces par voie sol-gel et d'envisager diverse mises en forme pour le matériau final.

Le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat tel que sa géométrie ou sa taille et autres considérations [45].

Parmi les procédés les plus communément utilisés on trouve principalement trois méthodes : le spray coating, le dip coating et La méthode que j'ai utilisée pendant cette mémoire le « **spin-coating** »

### II.5.1. Spray-coating :

Le spray-coating (ou revêtement par pulvérisation) est une technique de mise en forme basée sur la pulvérisation d'un liquide directement sur un support. Un balayage est effectué afin de revêtir uniformément toute la surface à traiter.

Plusieurs paramètres sont à discerner pour obtenir des dépôts homogènes et des épaisseurs prouvées. Citons la viscosité du sol qui est un paramètre clef étant donné qu'elle est le responsable de la modification de la quantité de matière déposée. Viennent ensuite les paramètres liés au procédé pulvérisation : la vitesse de balayage qui va définir la durée de pulvérisation sur une même surface ; le débit de gaz (donc la pression) permettant l'entraînement du sol dans le pulvérisateur et déterminant par conséquent la quantité de sol pulvérisée. En dernier lieu, la géométrie de la buse de pulvérisation (angle solide d'ouverture) et la distance buse-support auront un impact sur la surface de la zone pulvérisée et donc sur la quantité de matière déposée [46].

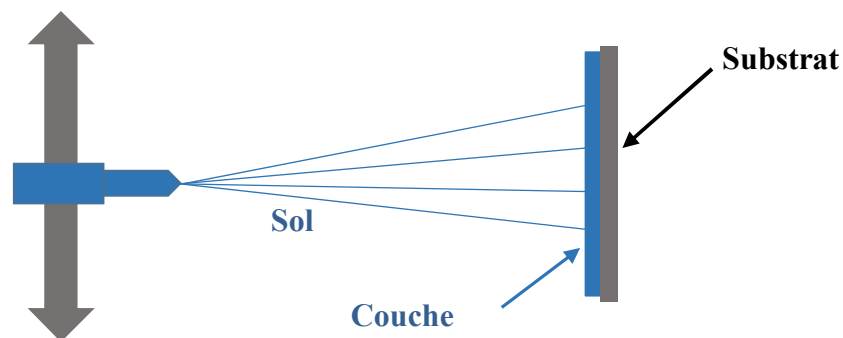


Figure II. 7 Principe de spray-coating.

### II.5.2. Dip-coating (trempage-tirage):

Cette méthode est potentiellement mise en œuvre pour déposer de films polymériques, en une seule opération, sur des substrats complexes et de structures creuses. Cette technique

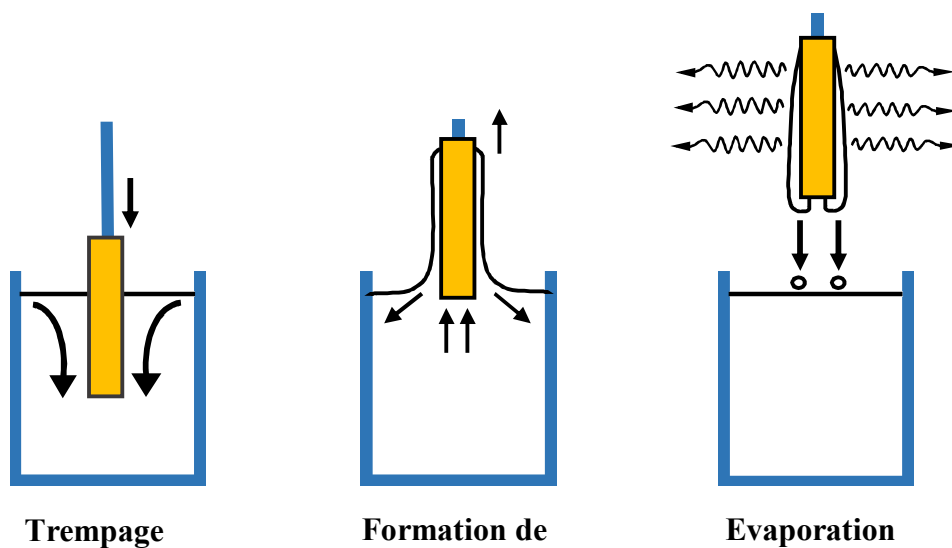
consiste à tremper le substrat dans le bain de dépôt et à le retirer avec une vitesse contrôlée (figure II.8). L'épaisseur du film peut varier de 100 nm à quelques micromètres.

Landau et Leveice ont montré la possibilité d'estimer l'épaisseur « e » du film en fonction de la viscosité du sol ( $\eta$ ) et la vitesse de retrait du substrat ( $v$ ) [47].

$$e = 0.94 \times \frac{[\eta \cdot v]^{2/3}}{\gamma^{1/6}_{LV} [\rho \cdot g]^{1/2}} \quad \text{II. 1}$$

Avec :

$\gamma_{LV}$  : La tension de la surface liquide-vapeur,  $\rho$  la masse volumique et  $g$  la gravité.



**Figure II. 8** Dépôt de couches minces par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante. [26]

### II.5.3. Spin-coating (Tournette) :

Ce procédé consiste à étaler le sol par centrifugation sur un substrat tournant à vitesse élevée. On obtient alors une couche mince d'épaisseur quasi-uniforme avec une symétrie de rotation. Cependant, cette méthode n'est utilisable que sur des substrats plans. Le procédé de dépôt peut être décomposé en quatre phases [48].

#### a) Dépôt de la solution au centre du substrat :

Dans cette étape, on met la solution dans une pipette puis on dépose quelques gouttes au milieu du substrat (figure II.9)

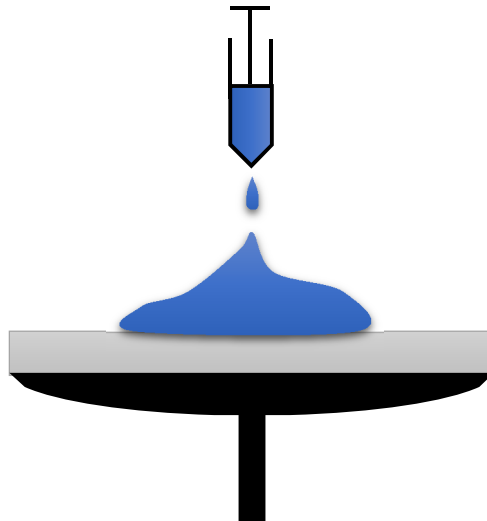


Figure II. 9 Dépôt de la solution au centre du substrat.

**b) Mise en rotation du substrat :**

on enclenche la rotation pendant quelques secondes après le dépôt de la solution sur le substrat pour éviter toute évaporation qui pourrait entraîner un début de gélification en surface de goutte et laisser la trace de la goutte à la surface du substrat. La rotation provoque l'écoulement radial du liquide vers l'extérieur du substrat (force centrifuge). Pendant cette première phase de rotation, le substrat accélère (figure II.10).

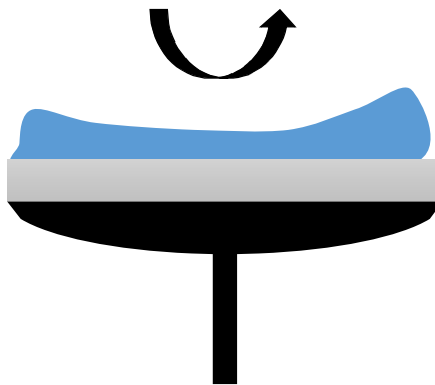


Figure II. 10 Mise en rotation du substrat.

**c) La rotation a vitesse constant :**

L'excès de liquide est évacué vers l'extérieur (figure II.11), ce qui entraîne une diminution de l'épaisseur du film, qui se stabilise à une valeur dépendant de la viscosité de la solution, de la vitesse et de la durée de la rotation.

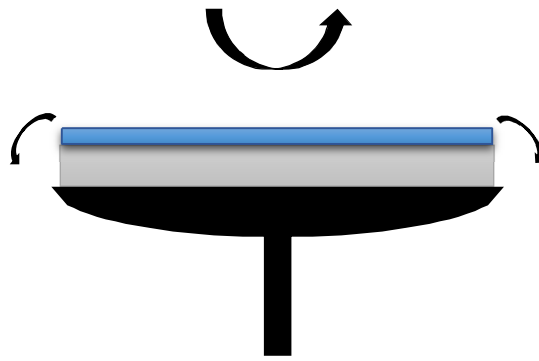


Figure II. 11 Evacuation du liquide vers l'extérieur.

La formation de la couche est la conséquence de l'équilibre de deux forces : la force centrifuge dirigée vers l'extérieur et la force liée à la viscosité du sol dirigée vers l'intérieur du substrat. Emslie, Bonner et Peck ont décrit l'épaisseur  $h$  obtenue à un instant  $t$  par une loi simple [49]

$$h(t) = \frac{h_0}{\sqrt{1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t}{3\eta}}}$$

- $h_0$  : Est l'épaisseur initiale de solution déposée, considérée comme uniforme et recouvrant tout le substrat.
- $\rho$  : est la densité de la solution.
- $\omega$  : est la vitesse angulaire de rotation
- $t$  : est la durée de la rotation
- $\eta$  : est la viscosité de la solution.

#### d) Fin de la rotation et évaporation des solvants :

A l'arrêt de la rotation, L'évaporation du solvant s'effectue d'emblée sur un film complètement centrifugé de faible épaisseur. Ceci conduit à augmenter le confinement dans le temps des procédés de gélification de la matrice et par conséquent du processus de nucléation des nanocristaux. Cette évaporation très rapide est donc très favorable pour obtenir des distributions de taille de cristallites très étroites L'épaisseur des couches minces résultante dépend des conditions de préparation (taux de solvant, nature des précurseurs, conditions d'hydrolyse-condensation...) et de centrifugation (vitesse de rotation, durée de centrifugation) [50]

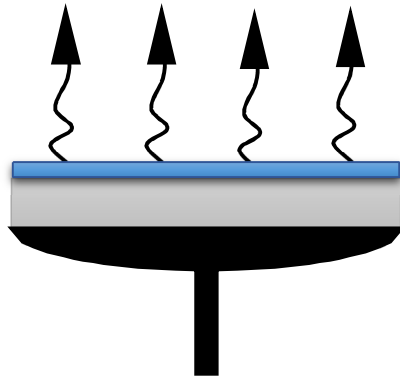


Figure II. 12 Fin de la rotation et évaporation du solvant.

## II.6. Densification des couches minces

Une fois le film réalisé, la densification du film obtenu par Sol-Gel comprend généralement une phase de séchage suivie d'une opération de traitement thermique de recuit densifiant et cristallisant.

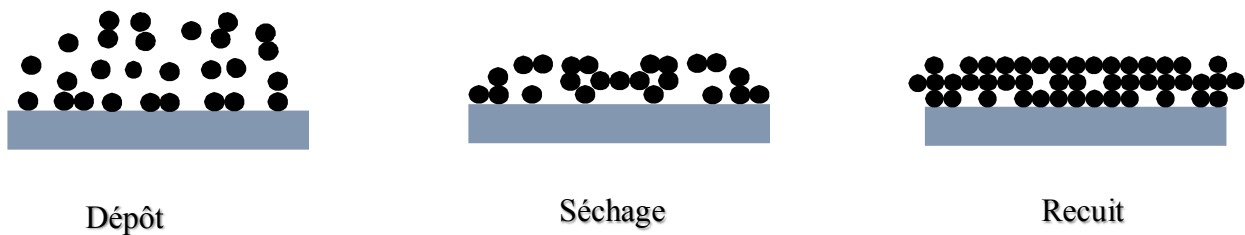


Figure II. 13 Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.

Ces deux opérations nécessaires à l'obtention de couches minces de bonne qualité, changent les propriétés structurales des matériaux utilisés ; c'est pourquoi une étude approfondie de ces deux traitements thermiques a été réalisée afin d'obtenir les meilleures structures possibles. Si le séchage se réalise à une température fixe pour un solvant donnée, les recuits peuvent être réalisés sur une large gamme de température et sur des durées variables. Après une présentation des effets liés au séchage [29].

## II. 7. Séchage des couches minces

L'étape de séchage consiste à évaporer la composante organique piégée dans le film par un simple traitement thermique sous pression atmosphérique et à une température relativement basse, typiquement inférieure à 200°C. Suite à l'évaporation de la matière organique de la phase amorphe, il y a formation de pores issus, d'une part, de la compétition

entre les taux de diffusion et d'évaporation des solvants volatils, et d'autre part, de la sursaturation et la séparation de phases par germination et croissance cristalline [51].

## II.8. recuit des couches minces :

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau [28] C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C ; dans la suite du texte et pour cette gamme de températures, on parlera de recuits conventionnels. Pour des températures supérieures, ces recuits seront appelés recuits à hautes températures. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, de l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit [29].

## II.9. Avantage et limitations du procédé sol-gel :

La procédés sol-gel est de plus en plus employée dans différents domaines, suite aux avantages qu'elle offre par rapport aux procédés conventionnels, Cependant il Ya des obstacles qui peuvent freiner le développement de Cette voie de synthèse.

### a. Les Avantage:

- ✓ Le procédé sol-gel permet d'élaborer les matériaux sous diverses formes (massif, fibre, poudre ou films).
- ✓ Le procédé sol-gel rend possible la réaction de précurseurs métalliques entre eux pour générer des matériaux nouveaux multicomposants inaccessibles par d'autres voies [27]
- ✓ L'élaboration de matériau à basse température et à pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les coûts de fabrication
- ✓ Bon contrôle de la stœchiométrie, de la Morphologie et de la structure cristalline des dépôts
- ✓ Permet d'obtenir des produits de grande pureté et de meilleure homogénéité.
- ✓ La possibilité d'obtenir une couche ou plusieurs couches
- ✓ En plus de la simplicité technologique de l'élaboration et de la déposition
- ✓ Bien que les précurseurs alcoxydes soient relativement coûteux, ce procédé pourrait être particulièrement avantageux lorsque la solution contient des éléments volatils ou réfractaires.
- ✓ Le choix du dépôt sur une face (spin-coating, spray-coating). Ou deux faces (dip-coating).
- ✓ La possibilité de dépôts sur une grande variété de substrats.

**b. Les Limites :**

- ✓ Coût élevé de certains précurseurs alcoxydes
- ✓ Le procédé peut être relativement long si l'on prend en compte le vieillissement du sol et certains modes de séchage thermiques (cas des matériaux massifs ou des couches épaisses) [27]
- ✓ La densification du matériau est une étape délicate qui peut entraîner la formation de fissures [52]
- ✓ Possibilité d'exposition à la Toxicité de certains précurseurs utilisés



# **Chapitre III**

**Techniques des caractérisations des  
couches minces**

### III. Techniques des caractérisations des couches minces

#### III.1. Diffraction des rayons X

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique de caractérisation non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différents matériaux cristallisés, qu'ils soient massifs, sous forme de poudre ou de dépôts. En laboratoire, cette technique est principalement appliquée aux matériaux inorganiques : minéraux, métaux, alliages, céramiques.

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ( $0.1 < \lambda < 10\text{nm}$ ) sur un échantillon cristallin orienté ou non. Le rayonnement pénètre le cristal. Il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté [53].

Le principe Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg.

##### III.1.1 Loi de Bragg

Il y a plus d'une formule pour cette Loi de Bragg, mais la formule la plus utilisée est la suivante :

$$2d_{(hkl)} \sin\theta = n \lambda \quad \text{III. 1}$$

Où

$n$  : est un entier qui représente l'ordre de la diffraction.

$\lambda$  : est la longueur d'onde du faisceau incident

$d_{(hkl)}$  : la distance inter-réticulaire du réseau cristallin.

$\theta$  : représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de

L'échantillon

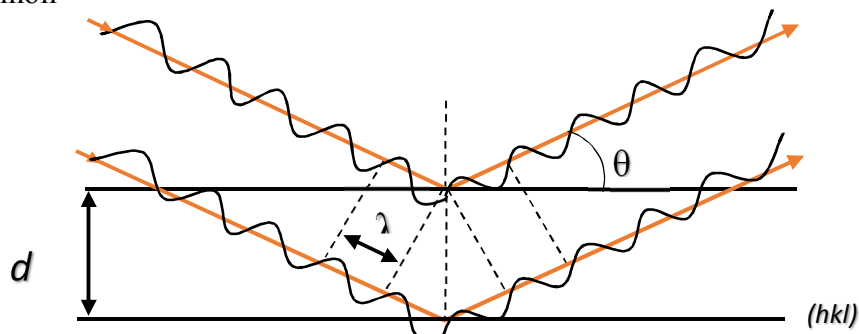


Figure III.1 Diffraction des rayons X par une structure cristalline. [54]

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de la maille. Les positions et intensités des raies de diffraction de plupart des matériaux connus ont été étudiées et elle répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

### III.1.2. Détermination de paramètres de maille

La connaissance de la position de chaque pic et des indices de Miller (hkl) des plans diffractant associés permet de calculer les paramètres de maille. Le paramètre de maille est relié aux indices (hkl) et à la position des pics  $d_{hkl}$  de la structure cubique ( $a=b=c$  ;  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ) donnée par la relation suivante :

$$d^2 = \frac{a^2}{(h^2+k^2+l^2)} \quad \text{II. 2}$$

### III.1.3. Détermination la taille des grains

À partir du diagramme de diffraction Il est possible de calculer (approximer) les tailles des grains, à condition qu'elle soit suffisamment petite, typiquement inférieure à 100nm. On utilisera la formule de Scherrer qui relie la largeur des pics de diffraction à la taille des cristallites selon la relation suivante [55] :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{II. 3}$$

Où :

D : est la taille des grains.

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

$\theta$  : l'angle de diffraction.

$\beta$  : la largeur à mi-hauteur.

tel que Les distances sont exprimées en [ $\text{\AA}$ ] et les angles en radian.

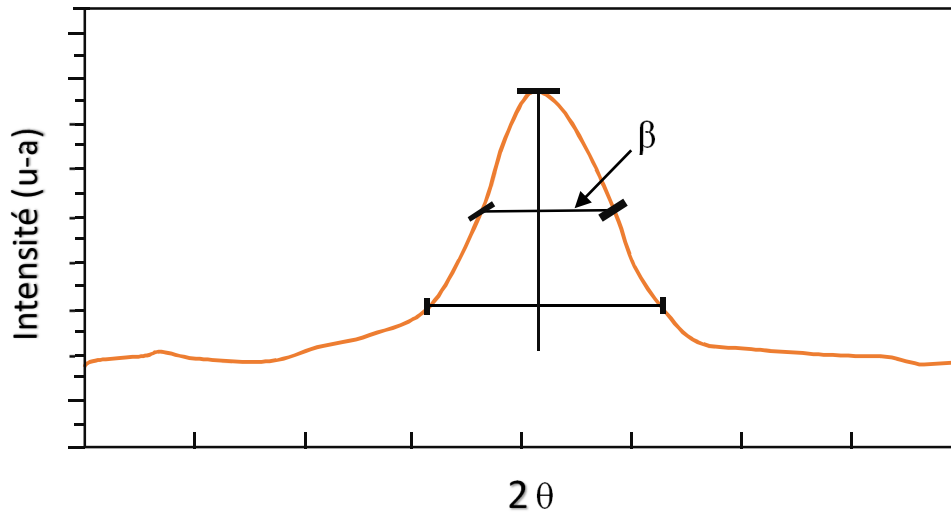


Figure III. 2 la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction des rayons X. [56]

#### III.1.4. Calcul de la contrainte

La relation entre la taille des grains et la contrainte est inversement proportionnel selon l'équation de Williamson-Hall (W-H) [57] :

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{K}{D} + \frac{\varepsilon \sin \theta}{\lambda} \quad \text{II. 4}$$

Et

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad \text{II. 5}$$

$\varepsilon$  : La contrainte

### III.2. Mesure de l'épaisseur (profilemètre)

Le profilemètre est utilisée pour mesurer le profil extérieur vertical d'un échantillon. Le principe de profilemètre repose sur le mouvement d'un palpeur à pointe en diamant qui se déplace à vitesse constante linéairement sur la surface de la couche mince. Ce palpeur, tout en restant en contact permanent avec l'échantillon, subit un mouvement vertical dont l'amplitude

est enregistré électroniquement. L'épaisseur des couches est déterminée lorsque le palpeur effectue un saut causé par une marche (Figure III.3) créée pendant le dépôt. [58]

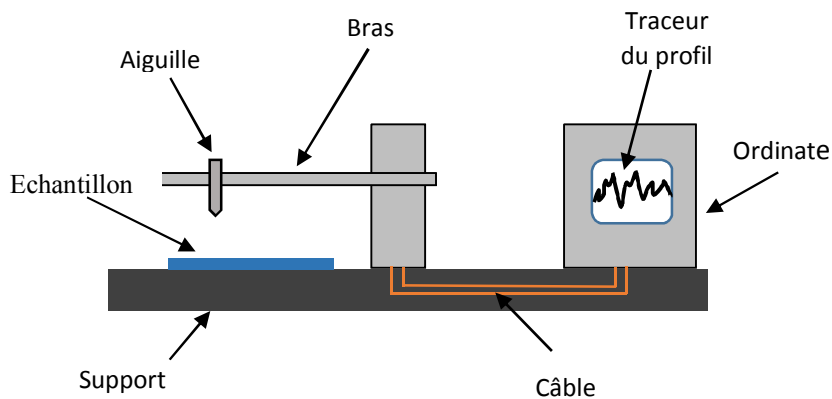


Figure III.3 Schéma de principe d'un profilemètre. [58]

### III.3. Méthode des quatre points

La méthode des quatre points est une méthode utilisée couramment pour mesurer la résistance carrée et/ou la résistivité d'un semi-conducteur épais ou en couche déposée sur un isolant dans la majorité des cas.

Pour mettre en œuvre la technique de résistivité par la méthode des quatre points, On envoie un courant continu  $I$  entre les deux électrodes externes, (entre l'électrode 1 et l'électrode 4) comme l'indique la figure II.16, et On mesure la différence de potentiel entre les deux bornes internes (entre l'électrode 2 et l'électrode 3). [59]

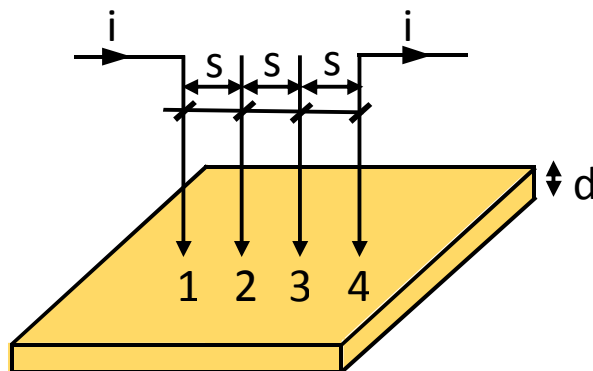


Figure III.4 Expérience de mesure de la résistance par la méthode des quatre points. [59]

Dans ce cas (quatre points alignés, équidistants d'une distance  $s$ ), la conductivité  $\sigma$  (ou la résistivité  $\rho = 1/\sigma$ ) est donnée généralement par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = 0.22 \left(\frac{1}{V}\right) \frac{1}{d} \quad \text{II. 6}$$

Où :

d : l'épaisseur de la couche conductrice du spécimen.

V : la tension.

$\rho$  : la résistivité.

$\sigma$  : la conductivité.

D'après le théorème de superposition La résistance carrée est donnée par l'expression :

$$R_c = \frac{\pi}{\ln 2} \left(\frac{V}{I}\right) = 4.53 \frac{V}{I} \quad \text{II. 7}$$

Avec :

V : la tension relevée en volt.

I : le courant qui circule entre les électrodes en Ampère.

4,53 : un coefficient correcteur qui n'est valable que si la distance entre les pointes est très petite par rapport à la longueur et largeur de la couche semi-conductrice. Lorsque ces dimensions deviennent plus proches de s, le coefficient correcteur diminue

### III.4. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode physique non destructive, basée sur l'interaction matière/rayonnement. Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont faites.

Le principe de cette méthode qui repose sur la transition d'un électron d'un atome ou d'une molécule de l'état fondamental vers un l'état excité, tout ceci se fait par une excitation par une onde électromagnétique (dans les domaines UV, visible et proche IR) [60].

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet et du visible. Le domaine UV-visible s'étend environ de 200 à 800 nm. tel que :

Domaine UV :  $200 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$

Domaine Visible :  $400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$

L'appareillage du spectrophotomètre UV-visible est constitué généralement des éléments suivants :

**Source de lumière monochromatique :**

- UV : Lampe à arc à Deutérium ou à Xénon, ou mercure.
- Visible : Lampe à incandescence à Tungstène et iode

**Monochromateur (sélection de la longueur d'onde) :**

- Prisme
- Réseau

**Cuve :**

- Visible : verre
- UV : quartz

**Détecteur :**

- Photomultiplicateur
- Photopiles

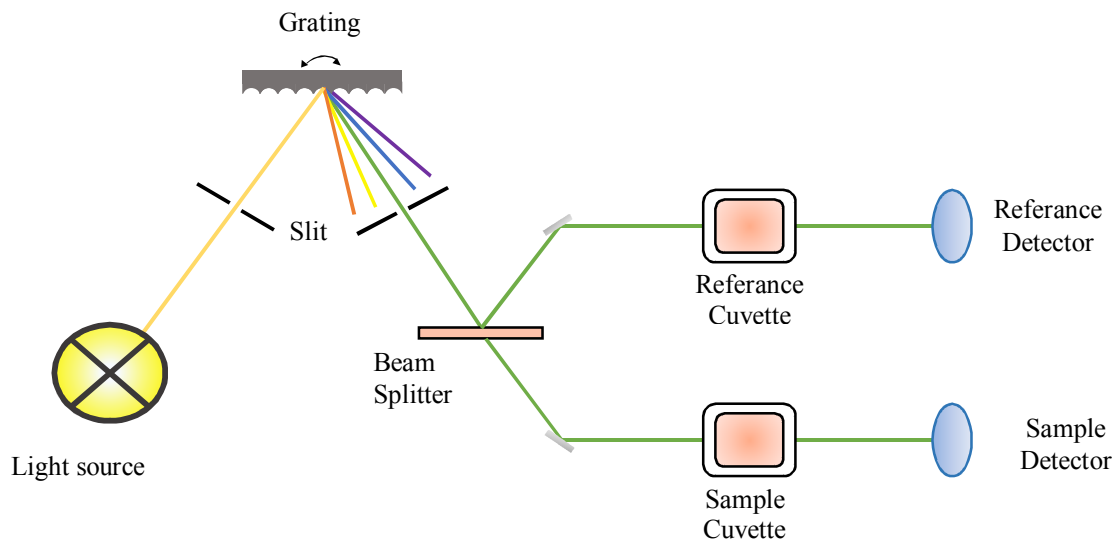


Figure III.5 Schéma d'un spectrophotomètre à deux faisceaux [60].

A partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap) et l'indices de réfraction.

**III.4.1. L'indices de réfraction**

L'indice de réfraction  $n$  de film est déterminé par les relations suivantes :

$$n_{1,2} = [N + (N^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \quad \text{II. 8}$$

Où

$$N = 2S \left[ \frac{(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} \right] + \left( \frac{S^2 + 1}{2} \right) \quad \text{II. 9}$$

Tel que :

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

$S$  : indice de réfraction du substrat

$T_M$  : la transmittance maximale.

$T_m$  : la transmittance minimale.

### III.4.2. La largeur de la bande interdite

Pour pouvoir déterminer la valeur du gap optique des couches minces élaborées, nous devons d'abord déterminer le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) Selon la loi de Beer-Lamert [61] :

$$T = e^{-\alpha d} \quad \text{II. 10}$$

$\alpha$  : le coefficient d'absorption

$d$  : épaisseur de l'échantillon.

$T$  : transmission mesurée.

le gap s'exprime selon l'équation suivante :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad \text{II. 11}$$

Pour le gap direct  $n=1/2$

$A$  : constant.

$E_g$  [eV] : gap optique.

$h\nu$ : L'énergie d'un photon

Pour déterminer la valeur du gap optique d'un échantillon donné nous balayons tout le domaine d'énergie, puis nous traçons la courbe de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon  $E=h\nu$ .



# **Chapitre IV**

**Résultats et discussion**

## IV.1. Elaboration des couches minces d'oxyde d'yttrium

### IV.1.1. Préparation chimique de la solution

#### IV.1.1.1. Les sources utilisées

- Nitrate d'yttrium hexahydrate  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
- Nitrate d'argent  $AgNO_3$
- Méthanol  $CH_3-OH$
- Acide nitrique  $HNO_3$

#### IV.1.1.2. Préparation de la solution d'oxyde d'yttrium pure

Pour préparer la solution d' $Y_2O_3$  pure on fait dissoudre 1.5 g de Nitrate d'yttrium hexahydrate dans un bécher et on verse 7 ml de méthanol, puis on le met sous agitation à l'aide d'un barreau magnétique pendant quelques minutes jusqu'à l'obtention d'une solution presque transparente. ensuite on ajoute un volume d'acide nitrique 0.3 ml par une pipette (goutte à goutte), à l'instant de l'ajout l'acide nitrique la couleur de la solution devient claire et transparente. Ensuite on laisse la solution sous agitation pendant 2 heures au minimum.

Il est préférable de couvrir le bécher pendant l'agitation pour éviter la contamination et l'évaporation de solution.

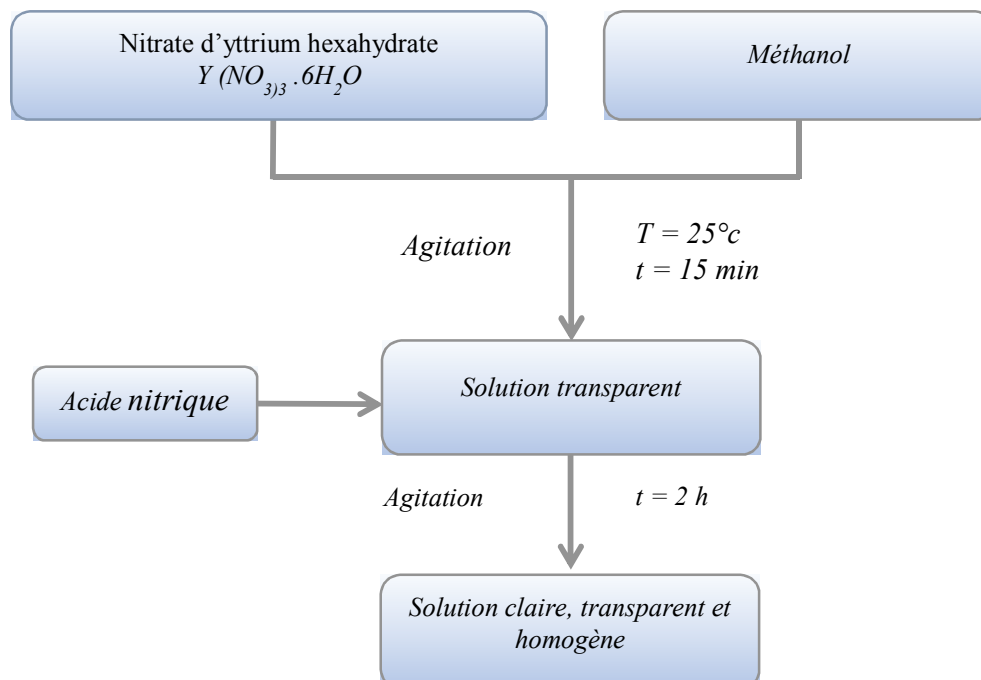
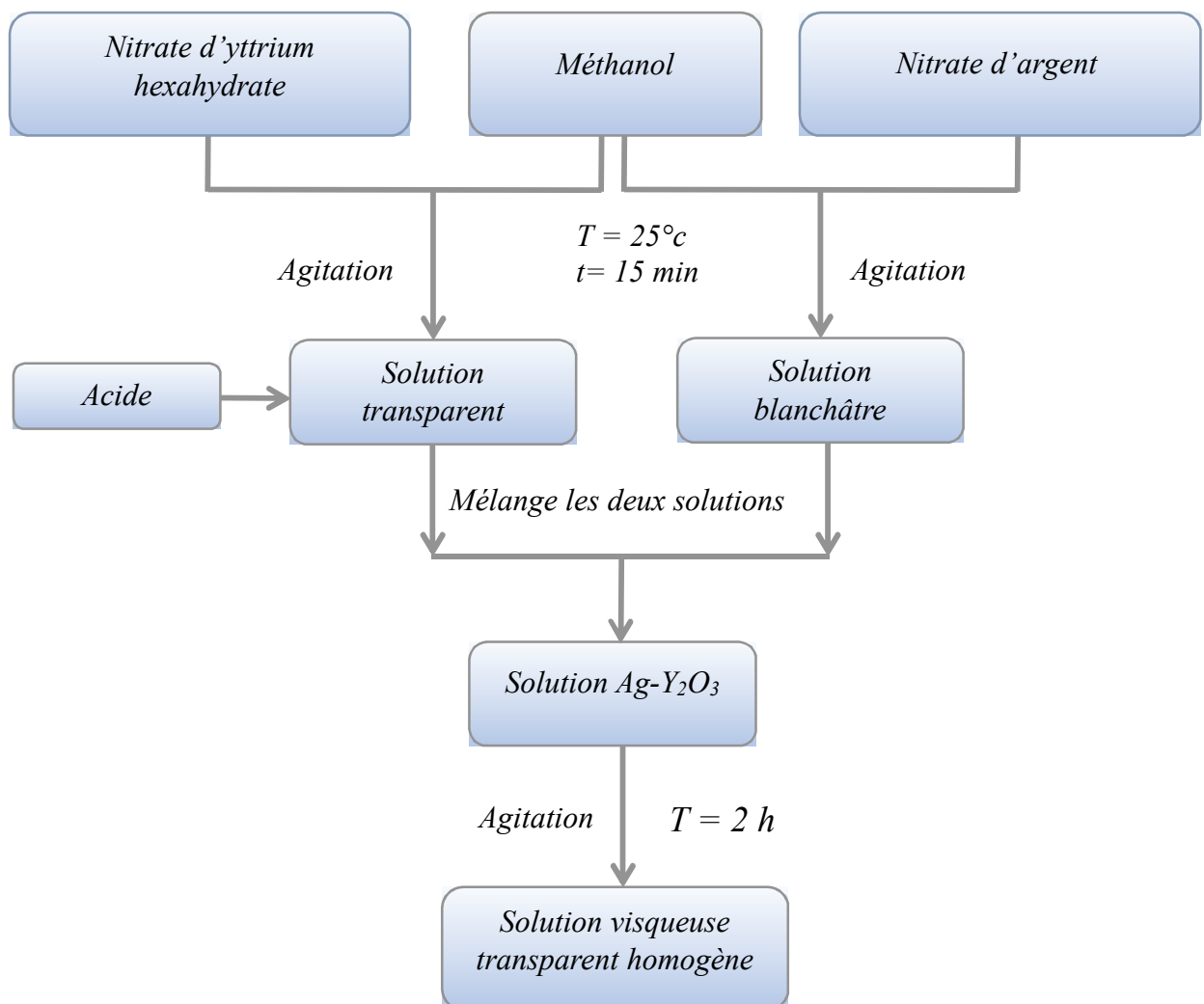


Figure VI.1 Protocole de synthèse de préparation de la solution  $Y_2O_3$ .

### IV.1.1.3. Préparation de la solution d'oxyde d'yttrium dopée Argent

Pour préparer les solutions d' $Y_2O_3$  dopées en différentes concentrations d'argent, on calcule les masses de Nitrate d'yttrium hexahydrate et de Nitrate d'argent pour les différents taux de dopage (1%, 3%, 5%, 7% et 9%).

La solution dopée a été préparé par la dissolution d'argent dans le méthanol, après d'une agitation pendant 15 min la solution prend la couleur blanche, ensuite on verse cette solution dans la solution pure, après on ajout l'acide nitrique gout a gout et on laisse la solution sous agitation pendant 2 h ou minimum.



**Figure VI.2** Protocole de synthèse de préparation de la solution Ag- $Y_2O_3$ .

## IV.1.2. Préparation des substrats

### IV.1.2.1. Choix de substrats

Les substrats sont des supports physiques sur lesquels on dépose des couches minces. Les substrats sont choisis suivant l'utilisation et les méthodes de caractérisation qui lui sont réservées au futur. Lors du choix des substrats, Les propriétés physico-chimiques de la solution de dépôt doivent être prises en compte pour éviter toutes les réactions qui pourrait se produire. Ainsi, pour assurer une adhérence idéale de la solution sur le substrat.

Dans ce travail, Les dépôts sont effectués sur des lames de verre ainsi que des substrats de silicium.

### IV.1.2.1. Nettoyage des substrats

Le nettoyage des substrats est un processus essentiel pour que le dépôt soit parfaitement réussi. Donc leurs nettoyage est nécessaire pour éliminer les traces de poussière et d'impuretés et de s'assurer que la surface du support ne présente pas de rayures ou de défauts de planéité. On choisit Le protocole de nettoyage selon le type des substrats utilisés.

#### A. Substrats en verre

Les substrats subissent un nettoyage de décontamination de la surface qui se fait selon les étapes suivantes:

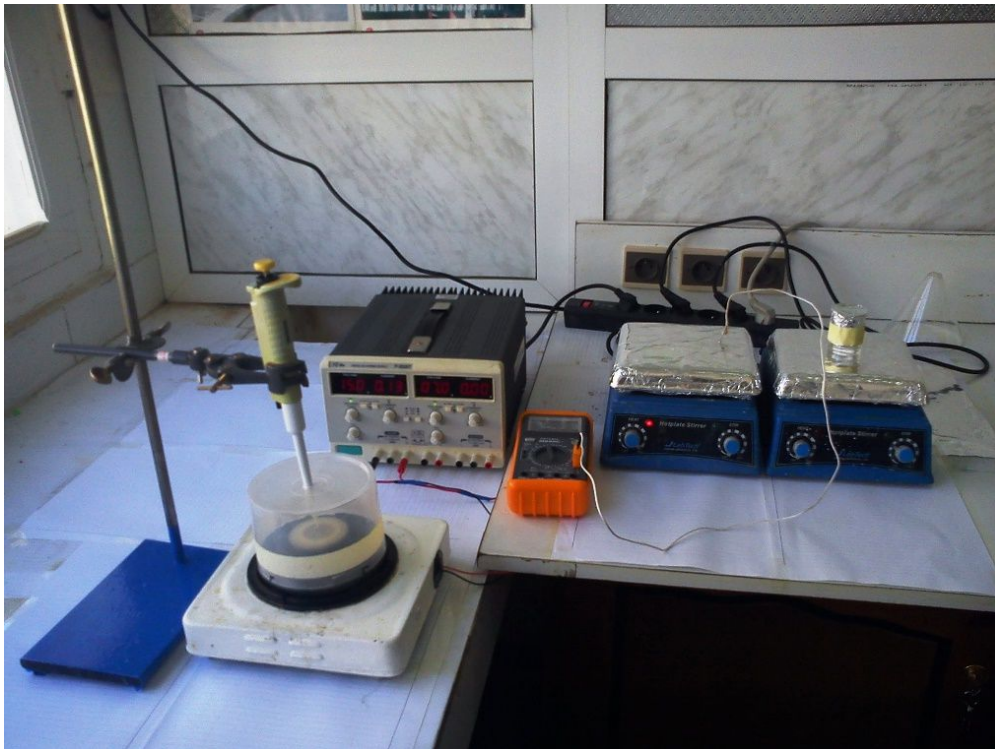
- Brossage et rinçage avec l'eau savonneuse.
- immersion dans un bain d'alcool pendant 5 mn.
- rinçage à l'eau distillée.
- Immersion dans un bécher contenant de l'acétone 15 minutes.
- Un second rinçage à l'eau distillée.
- séchage à 200°C pendant 5 minutes.

#### B. Substrats en silicium

Pour les substrats en silicium, on suive la même procédure de nettoyage pour les substrats en verre sauf la première étape, car les substrats de silicium sont très fragiles. Pour compenser cette étape on peut prolonger la durée des substrats dans le bain d'alcool. On peut augmenter aussi la température de séchage à 250 °c.

### IV.1.3. Dépôt des couches minces par spin-coating

Le dépôt des couches minces d' $Y_2O_3$  est réalisé à l'aide d'un spin-coter (home-made). On dépose quelques gouttes de la solution qui déjà préparé au milieu du substrat à l'aide d'un pipete, le substrat est fixé sur le plateau. La mise en rotation pendant 10 s avec une vitesse de rotation  $\omega = 3000$  Tr/min permet de répartir la solution uniformément sur toute la surface du substrat grâce à la force centrifuge. Par la suite, le séchage de l'échantillon pendant 10 min à  $350^\circ$  permet de l'évaporation du solvant. On laisse le substrat se refroidir à l'aire libre avant de recommencer le dépôt de deux autres couches.



**Figure VI.3** Dispositif expérimental utilisé pour les dépôts par spin-coating.

### IV.1.4. Recuit des couches minces d' $Y_2O_3$

Le recuit des couches a été réalisé dans un four de marque NABERTHERM GMBH présenté dans la figure VI.4 On recuit les échantillons à  $750^\circ C$  pendant 2 heures.



Figure VI.4 Four utilisé pour le recuit.

## II. Résultats et discussion

### II.1. caractéristique structurel par diffractions des rayons X

Dans le cadre de cette étude, les rayons X incidents ont été produits à partir d'une source de radiation  $\text{CuK}_\alpha$ , ayant la longueur d'onde  $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$

L'identification des spectres de DRX obtenu s'effectue à l'aide de logiciel HighScore en utilisant la fiche 98-015-1761.

La figure VI.11 représente le spectre de diffraction de l'échantillon pur.

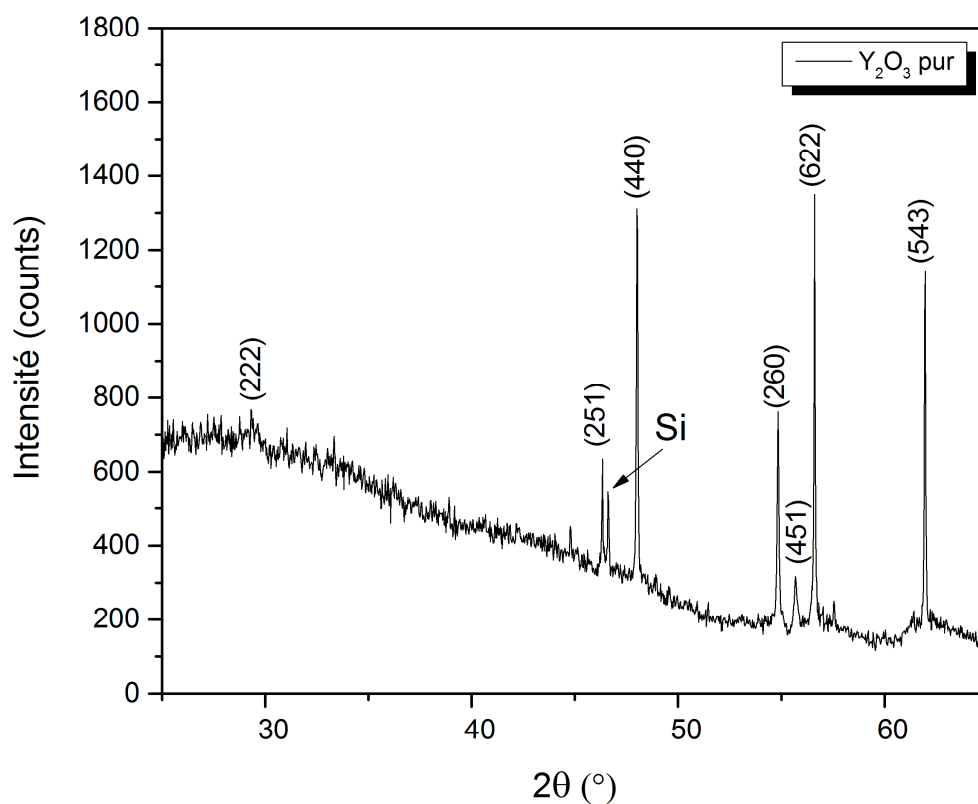
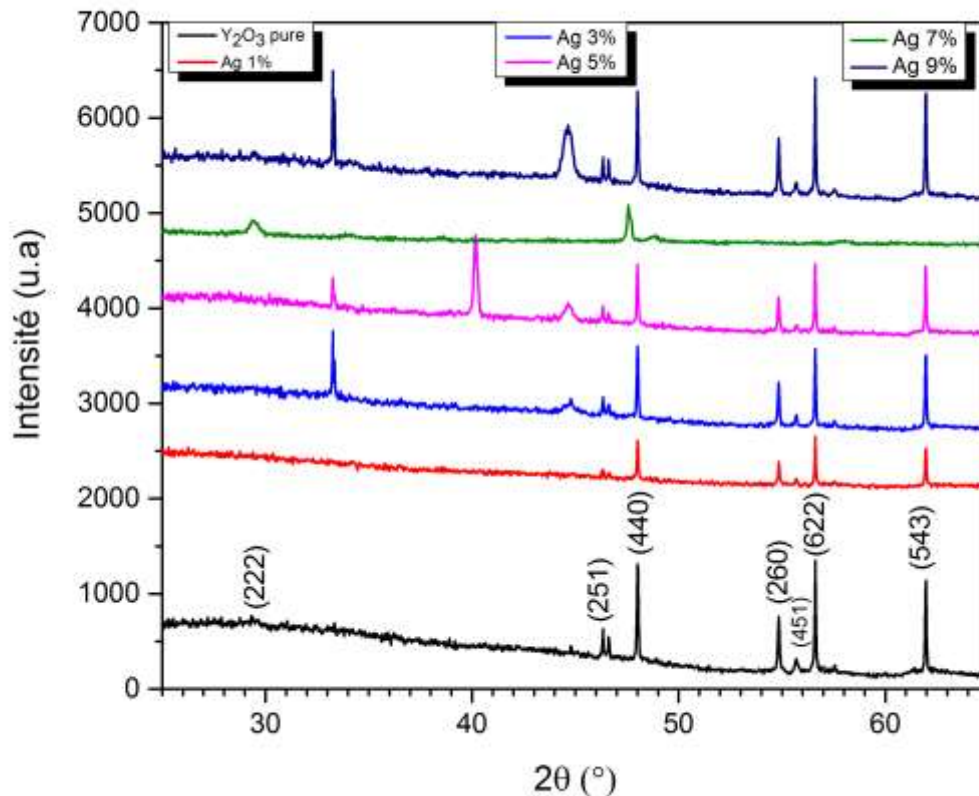


Figure VI.5 Spectre DRX des couches minces d' $\text{Y}_2\text{O}_3$  pure.

L'analyse du diffractogramme montre la présence de plusieurs pics de diffraction qui sont la signature de phase cubique de l'oxyde d'yttrium, en plus un pic attribué au silicium. L'intensité maximale correspond au plan (622) situé à  $2\theta = 57.05^\circ$ . ce diagramme montre la bonne cristallisation de la couche.



**Figure VI.6** Spectre DRX des couches minces d' $Y_2O_3$  pur et dopée Ag.

Sur la figure (VI.6) on a représenté les spectres de diffraction de différentes couches. L'absence des pics correspond à l'argent et aux autres composés parasites signifie la bonne dispersion des particules d'argent dans la matrice de l' $Y_2O_3$ . Ces spectres montrent la bonne cristallisation de toutes les couches.

### II.1.1. Taille de cristallites

Les spectres de diffraction des rayons X ont été utilisés pour calculer la taille des grains  $D$ . Les calculs de cette dernière à partir de la largeur à mi-hauteur pour tous échantillons et en utilisant la formule de Scherrer [55] :

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

Où  $\beta$ ,  $\lambda$  et  $\theta$  sont respectivement la largeur à mi-hauteur, la longueur d'onde de rayons X correspond au raie du  $CuK_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ ) et l'angle de diffraction du pic.

La détermination de la largeur mi-hauteur ( $\beta$ ) des raies a été réalisée par fit gaussienne des raies de diffraction en utilisant le logiciel Origin 2015 (figure VI.7)



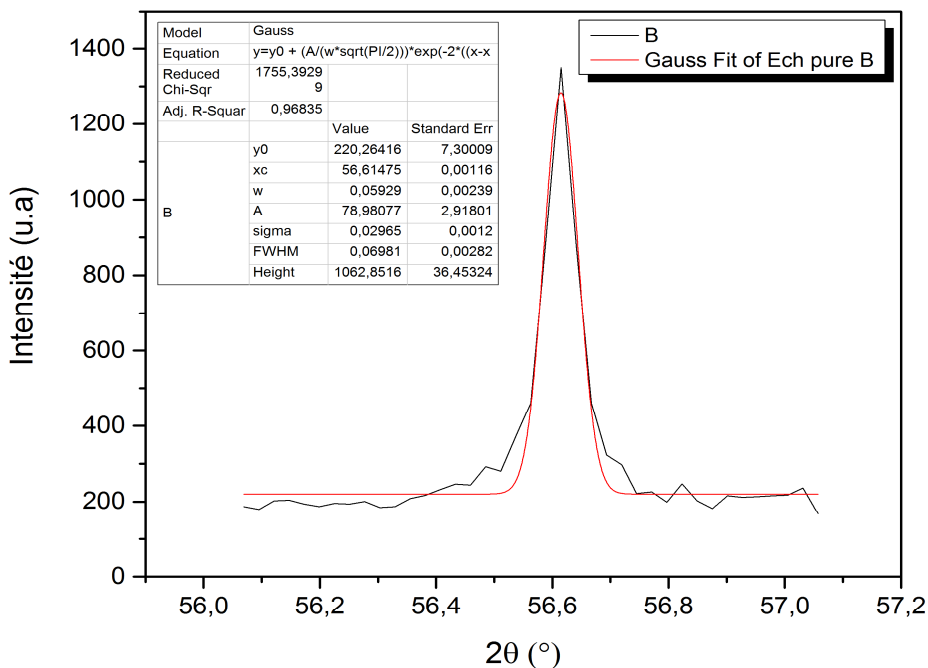


Figure VI.7 Pic obtenue par fit Gaussienne d’une raie de diffraction par logiciel origine 2015.

II.1.2. Les contraintes et la densité de dislocations

Les contraintes ε sont liées à la nature et la structure du dépôt, et ont été calculé selon la formule suivante [57]

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4}$$

Ou

β: La largeur à mi-hauteur du pic le plus intense.

θ: L’angle de diffraction du pic le plus intense.

La densité de dislocation δ a été calculée selon la formule suivante [62] :

$$\delta = \frac{1}{D^2}$$

Tel que D est la taille des grains.

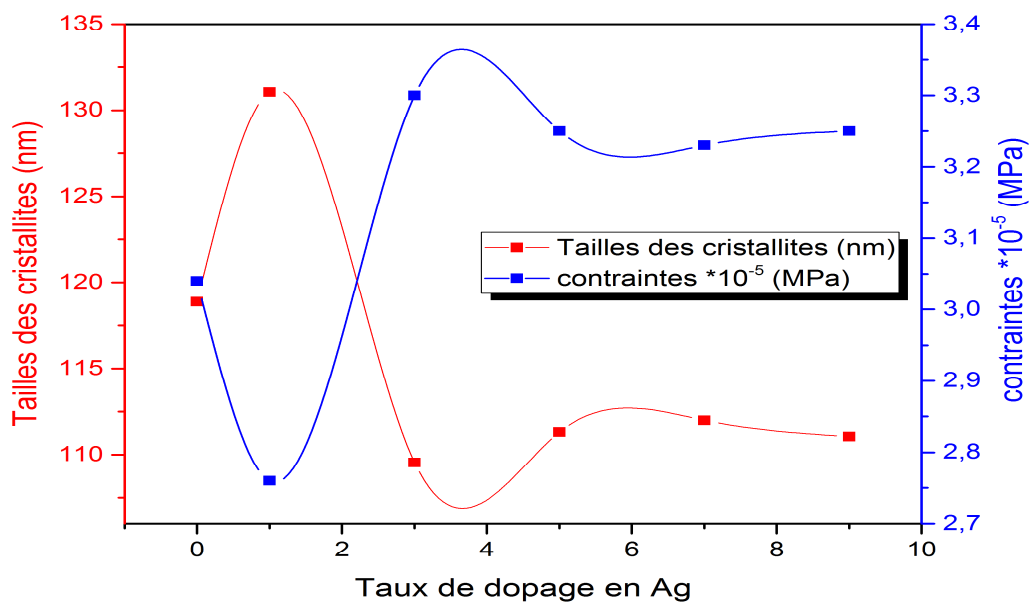
Le tableau ci- dessous regroupe les tailles des grains, ainsi que les densités des dislocations pour les différents échantillons. Il est à noter la taille moyenne des cristallites pour l’échantillon pur est d’environ 120 nm.

L'échantillon dopé à 3% présente la taille la plus petite des cristallites. Cette taille est d'environ 110 nm.

Echantillon	2θ (°)	FWHM β(°)	D (nm)	ε*10 <sup>-4</sup> (MPa)	δ*10 <sup>5</sup> (nm <sup>-2</sup> )
0 % Ag	56,61475	0,06981	118.9	3.04	7.075
1 % Ag	56,61305	0,07224	115.1	3.15	7.548
3 % Ag	56,61054	0,07575	109.6	3.30	8.340
5% Ag	56,60527	0,07454	111.3	3.25	8.071
7 % Ag	56,60527	0,07413	112.0	3.23	7.973
9 % Ag	56,61025	0,07473	111.1	3.25	8.107

**Tableau VI.1** β (FWHM), la taille des cristallites D, les contraintes ε et la densité des dislocations δ.

La figure suivante représente la variation de la taille de cristallite et les contraintes en fonction de taux de dopage



**Figure VI.8** variation de la taille des cristallites (contraintes) en fonction de taux de dopage.

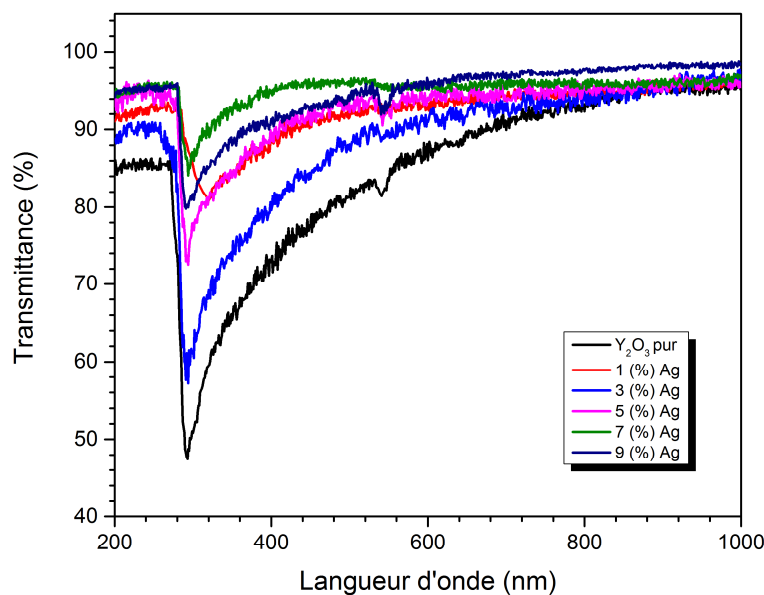
## VI.2. caractérisation optique par la spectroscopie UV-Visible

Les spectres de transmissions optiques des films minces d' $Y_2O_3$  pure et dopés argent déposés sur des substrats de verre ont été réalisés et enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre JENWAY7315 piloté par ordinateur travaillant dans la gamme UV-Visible de 200 nm à 1000 nm. L'utilisation de ce type de spectres nous permet d'obtenir et de déterminer les propriétés optiques du matériau élaboré comme la transparence, le coefficient d'absorption et le coefficient d'extinction.

### VI.2.1. Transmittance

Les spectres de transmittance obtenus pour des couches élaborés à différentes concentrations de dopage en argent (1%, 3%, 5%, 7% et 9%) sont présentés respectivement sur la figure (VI.9).

Les courbes montrent que le dopage en argent améliore la transparence des couches minces d' $Y_2O_3$ .



**Figure VI.9** Spectres de transmittance obtenus pour des couches élaborés à différentes concentrations de dopage.

Aussi, la figure (VI.10) montre que les transmittances sont supérieures à 80% dans la région visible pour tous les échantillons et ses valeurs moyennes dépassent 85%, on remarque que l'échantillon dopé à 9% est le plus transparent dans la région visible.

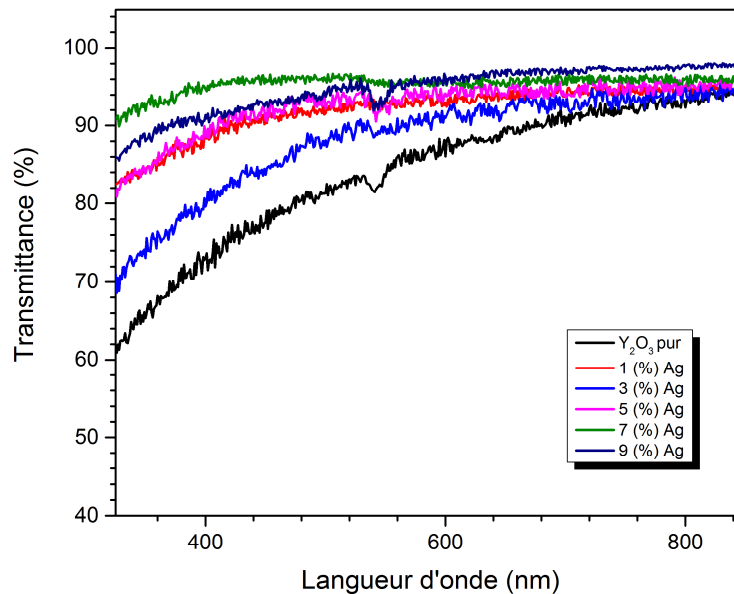


Figure VI.10 Spectres de transmission dans la région visible.

### VI.2.2. Calcul de l'épaisseur

On peut déterminer l'épaisseur d'un échantillon par la méthode qui s'utilisant les franges d'interférences. Cette méthode repose sur la croissance des interférences observées sur le spectre de transmission dans le domaine de faible absorption.

L'épaisseur des couches est donnée par la relation suivante [63] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)}$$

L'indice de réfraction  $n_1$  et  $n_2$  de film est déterminé par les relations suivantes :

$$n_{1,2} = [N + (N^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2}$$

Tel que :

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

Où  $S$  : est l'indice de réfraction du substrat ( $S = 1.45$ ),  $T_M$  : est la transmittance maximale Et  $T_m$  : est la transmittance minimale.

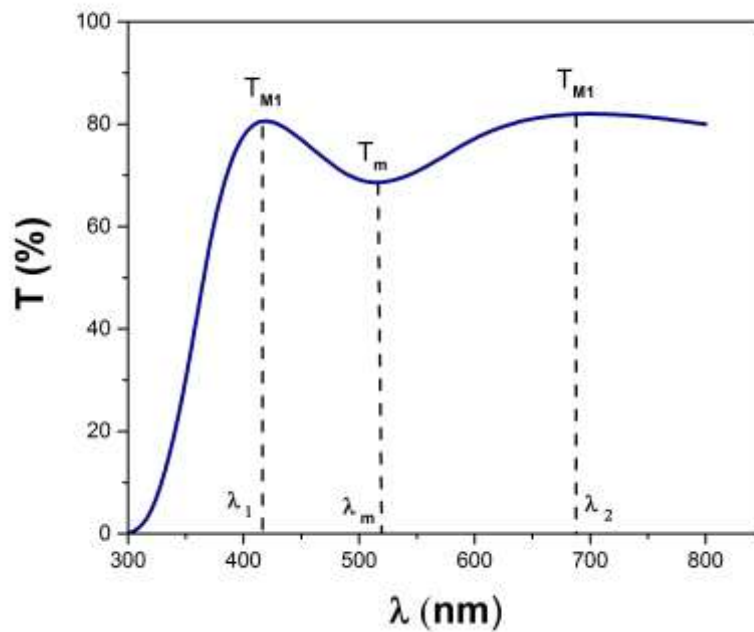


Figure VI.11 Méthode des franges d’interférences pour la détermination de l’épaisseur.

Taux de dopage en Ag	0 %	1 %	3 %	5 %	7 %	9 %
d (nm)	497	533	545	500	470	520

Tableau VI.2 Epaisseurs calculé en fonction de Taux dopage.

### VI.2.3. Coefficient d’absorption

Le coefficient d’absorption  $\alpha$  est donné par la formule suivante [64] :

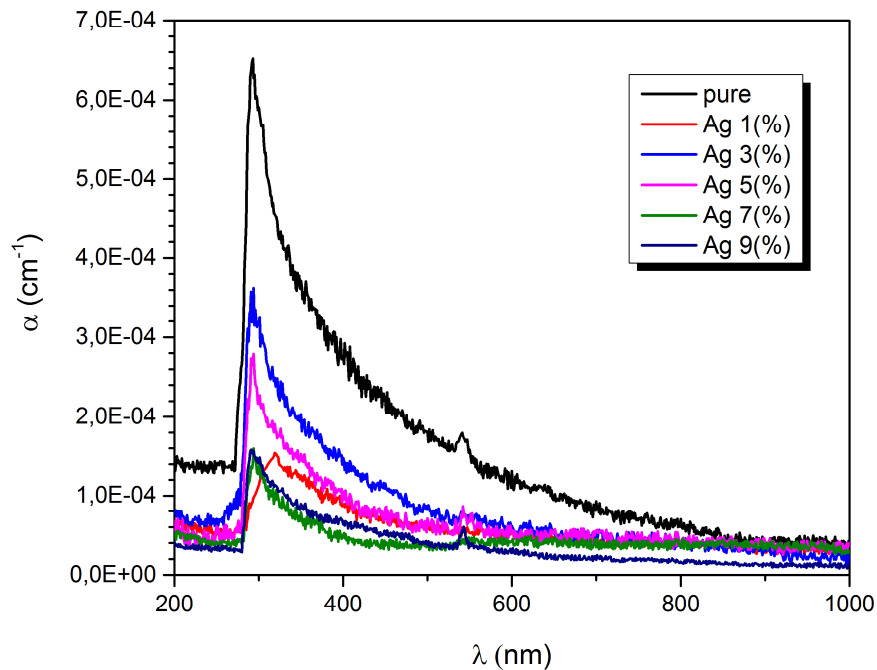
$$\alpha = \frac{1}{d} \times \ln\left(\frac{1}{T}\right)$$

Où :

d : l’épaisseur du film

T : la transmittance du film

La figure (VI.6) montre les variations du coefficient d’absorption en fonction de la longueur d’onde.



**Figure VI.12** Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde.

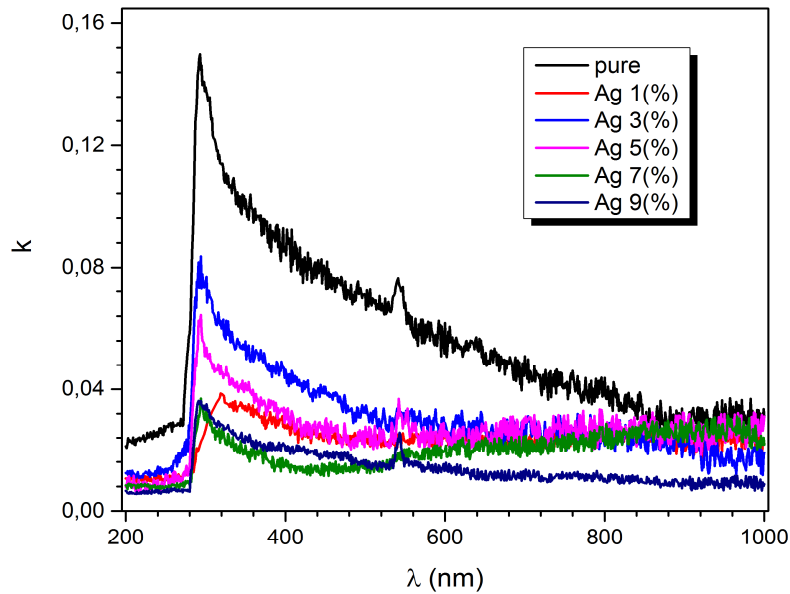
On remarque que l'échantillon pur présente le plus grand coefficient dans la région visible, il se varie de  $3 \times 10^{-5}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) pour 400 nm à  $0,5 \times 10^{-5}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) pour 800 nm.

#### VI.2.4. Coefficient d'extinction

Le coefficient d'extinction  $k$  est défini comme une fraction d'énergie perdue à la diffusion et à l'absorption par unité d'épaisseur dans un milieu donné, il est calculé par la formule suivante [65] :

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}$$

L'évolution du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde est représentée sur la figure (VI.13)



**Figure VI.13** Coefficient d'extinction en fonction de longueur d'onde.

Dans la région visible (400-800), le coefficient  $k$  diminue de 0,09 pour 400 nm à 0,04 pour 800 nm de l'échantillon pur qui présente le coefficient le plus grand. Les autres courbes ont une tendance similaire et l'échantillon dopé à 9% présente le coefficient le plus faible.

### VI.3. caractérisation électrique par la méthode des quatre pointes

La résistivité est une caractéristique importante dans l'étude des semi-conducteurs. Nous avons étudié la résistivité en fonction des pourcentages du dopant Ag. Les résistivités de nos échantillons sont mesurées à la température ambiante par un appareil à quatre pontes de type N-0272086.

La méthode des quatre pointes est utilisée pour mesurer la résistance des films minces, la résistance du film est donnée par [66]

$$R_s = K \times \left(\frac{V}{I}\right)$$

Ou :

K : constant,  $k=4.53$

La résistivité  $\rho(\Omega. \text{cm})$  du film est donnée par la relation suivante [67] :

$$\rho = R_s \times d = \frac{1}{\sigma}$$

Où:

d : épaisseur de film

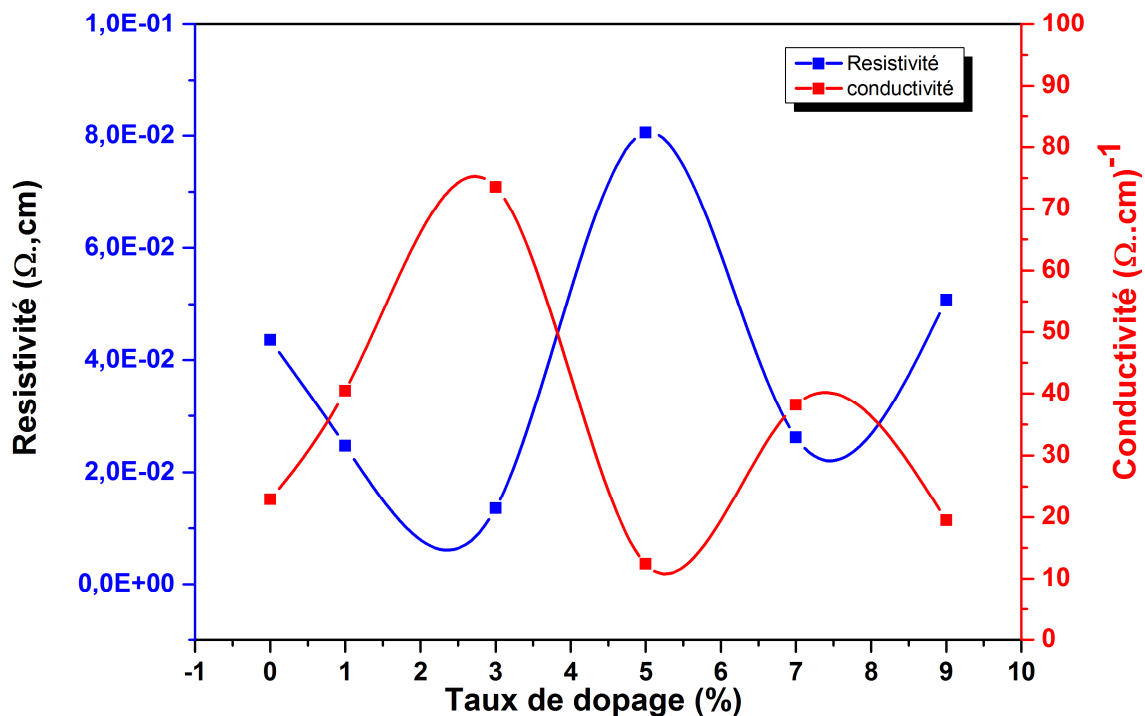
$\sigma$  : Conductivité

Echantillons	$R_s$	d (nm)	Résistivité	Conductivité
0%	878.67	497	$4.36 \cdot 10^{-2}$	22.93
1%	464.75	533	$2.47 \cdot 10^{-2}$	40.48
3%	251.06	545	$1.36 \cdot 10^{-2}$	73.52
5%	1613.29	500	$8.06 \cdot 10^{-2}$	12.40
7%	558.95	470	$2.62 \cdot 10^{-2}$	38.16
9%	978.03	520	$5.08 \cdot 10^{-2}$	19.5

**Tableau VI. 3** Les valeurs de la résistivité (Conductivité), l'épaisseur et la résistance carrée d'échantillons.

La figure (VI.14) montre l'effet de dopage par l'argent sur les propriétés électriques (résistivité et Conductivité) des films minces d'oxydes d'yttrium.





**Figure VI.14** variation de la résistivité (Conductivité) en fonction des films mince d' $Y_2O_3$  pure et dopée Ag.

On remarque que la résistivité des échantillons diminue avec l'augmentation du pourcentage du dopant et atteint sa valeur minimale de  $0.00136 \Omega.cm$  pour un taux de 3% en Ag. On remarque aussi une augmentation de la résistivité pour le taux de 5%.

#### VI.4. Facteur de mérite

Afin de déterminer la combinaison optimale entre la transmittances optique. Nous avons utilisé le facteur de mérite qui se définit par [67]

$$\varphi = \frac{T^{10}}{R_s}$$

Ou

T : transmittance moyenne autour de 550 nm.

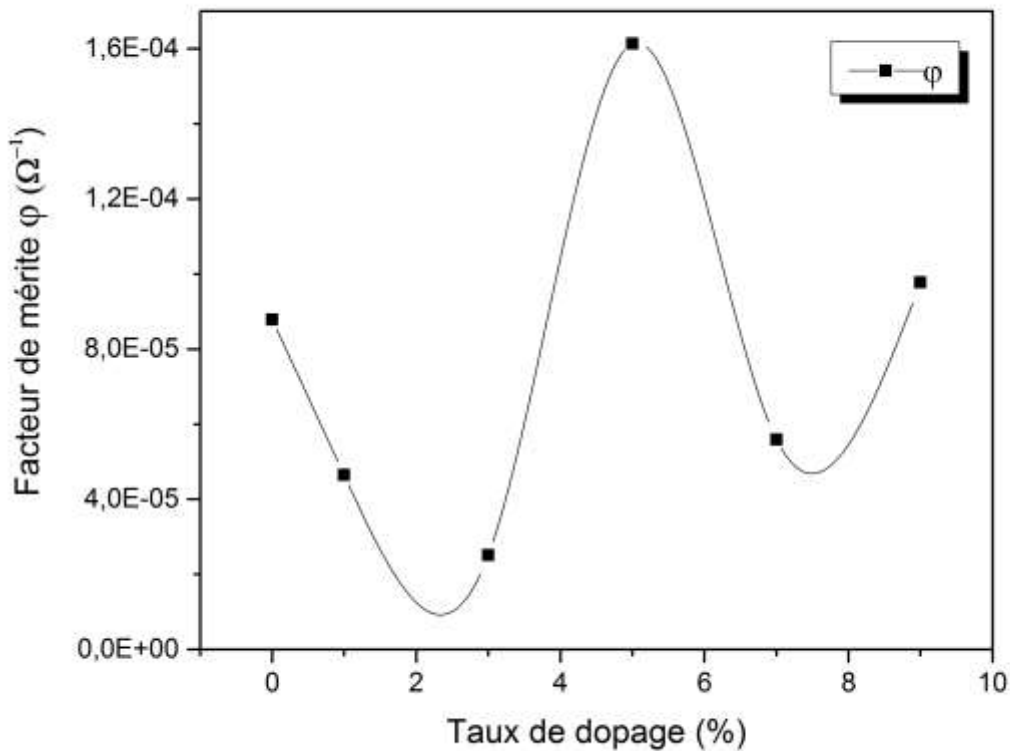
$R_s$  : résistance du film mince.

Les résultats obtenus sont énumérés dans le tableau VI.2

Taux de dopage en Ag	0 %	1 %	3 %	5 %	7 %	9 %
Facteur de mérite $\varphi$ ( $\Omega^{-1}$ )	8,7867E-5	4,6475E-5	2,5106E-5	1,61329E-4	5,5895E-5	9,7803E-5

**Tableau VI.4** les valeurs des facteurs de mérite en fonction des films minces d' $Y_2O_3$  pure et dopée Ag.

La variation du facteur de mérite en fonction du taux de dopage en Ag est représentée sur la figure VI.9



**Figure VI.15** Facteur de mérite en fonction de taux de dopage

On remarque que la bonne combinaison entre la résistance de film et la transparence est celui de l'échantillon dopé à 5%.

# **Conclusion**

## **General**

### Conclusion général

Dans cette étude, nous avons élaboré des couches minces d'oxyde d'yttrium pur et dopés argent par la méthode sol-gel et déposée par la technique spin-coating sur des substrats de silicium et de verres, et nous avons étudié leurs propriétés structurales, optiques et électriques par les techniques suivantes :

- ✓ La diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude les propriétés structurales.
- ✓ La spectroscopie UV-Visible pour l'étude les propriétés optique.
- ✓ La technique de quatre pointes pour les mesures électriques.

L'étude structurale par DRX permet de confirmer la phase cubique de nos couches, les tailles moyennes des cristallites de l'échantillon varient entre 109 à 120 nm.

L'analyse UV-Visible montre clairement l'effet de dopage sur les spectres de transmission, d'où l'amélioration de transparence des couches, le coefficient d'absorption varie entre  $4 \times 10^{-4}$  et  $1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

La caractérisation électrique montre que la résistivité électrique de notre échantillon est de l'ordre de  $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  avec un minimum de resistivité pour l'échantillon dopé à 3% en Ag ( $1.36 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ).

La meilleure corrélation entre la transmittance optique et la résistivité électrique et celui pour l'échantillon dopé a 5% en Ag qu'il prouvée par la figure de mérite.

## References

1. A.Eldin Giba. Rare earth-doped aluminum nitride thin films for optical applications. Thèse de doctorat. UNIVERSITÉ DE LORRAINE 2018.
2. C. BOULESTEIX et al, La structure des sesquioxydes de terres rares, phys. stat. sol. (a) 23, 597 (1974).
3. M. Zinkevich, Thermodynamics of rare earth sesquioxides, progress in Materials Science 52 (2007) 597–647.
4. R. Bazzi. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon1, 2004.
5. M. David Nicolas, Étude d'agrégats d'oxydes de terres rares, Thèse de doctorat, université Claude Bernard - Lyon 1, 2007.
6. Pei Lei et al, Study on reactive sputtering of yttrium oxide: Process and thin film properties, Surface & Coatings Technology 276 (2015) 39–46.
7. A. Lavoisier, traité élémentaire de chimie, 1864, p.48.
8. <https://www.lenntech.fr/data-perio/o.htm>
9. <https://www.lenntech.fr/francais/data-perio/ag.htm>
10. G. Bhavani et al, Synthese and electrical characterisations of bismuth doped yttrium oxide, Int. J. Chem. Sci: 14(1), 2016, 427-434.
11. V.H. Mudavakkat et al, Structure, morphology and optical properties of nanocrystalline yttrium oxide (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) thin films, Optical Materials 34 (2012) 893–900, 2011.
12. A. Kruk et al, Synthesis and Physicochemical Properties of Yttrium Oxide Doped with Neodymium and Lanthanum, Journal of ELECTRONIC MATERIALS, 2014.
13. R. J. Gaboriaud, M. Boisson, plasticité du sesquioxyde d'yttrium (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) par micro-indentation, Revue de physique appliquée.
14. Johanne Mouzon, Synthesis of ytterbium-doped yttrium oxide nanoparticles and transparent ceramics, thèse de doctorat, Université de technologie de Luleå, 2006.
15. Journal of Phase Equilibria and Diffusion Vol. 32 No. 6 2011.
16. R. J. GABORIAUD, M. BOISSON, Plasticité du sesquioxyde d'yttrium (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) par micro-indentation, Revue de Physique Appliquée, 1978, 13 (5), pp.219-221.
17. Huang M.L et al, Morphology controllable synthesis of yttrium oxide-based phosphors from yttrium citrate precursors. J. Rare Earths, 2011, 29(9): 830.

18. Lopez R, Zarate J, Aguilar E A, Munoz-Saldana J. Preparation of neodymium-doped yttrium aluminum garnet powders and fibers. *J. Rare Earths*, 2008, 26(5): 670.
19. Tian Y.W et al, Research on cathode material of Li-ion battery by yttrium doping. *J. Rare Earths*, 2008, 26(2): 279.
20. 2019. Liu J, Zhao Z, Xu C M, Duan A J, Jiang G Y. Microstructure and thermal cycling behavior of nanostructured yttria partially stabilized zirconia (YSZ) thermal barrier coatings. *J. Rare Earths*, 2010, 28(2): 198.
21. Growth Conditions, Optical and Dielectric Properties of Yttrium Oxide Thin Films, A. F. Andreeva, A. G. Sisonyuk, E. G. Himich, *phys. stat. sol. (a)* 145, 441 (1994).
22. R. N. Sharma and A. C. Rastogi, *J. Appl. Phys.* 76, 4215 ~1994.
23. S. K. Tiku and G. C. Smith, *IEEE Electron Device Lett.* ED-31, 105 ~1984.
24. A. Bardal, M. Zwerger, O. Eibl, J. Wecker, and Th. Mattheé, *Appl. Phys. Lett.* 61, 1243~1992
25. UFR de chimie Masters, Méthodes de préparation des couches minces, Gilles Horowitz horowitz@univ-paris diderot.fr 2010-2011]
26. Cuozhong Cao, *Nanostructures and nanomaterials*, Imperial College Press, (2004).
27. Alain C. Pierre, springer, *Introduction to Sol-Gel Processing*, Springer Nature Switzerland, 2020.
28. F. Collignon, *Cahier technologique*, CERTECH, 2008.
29. K. Mouhli, K. Taraft, "élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO:Al par le procédé sol-gel", mémoire DEA, université de Bejaia (2010).
30. Jerzy.z , Past and Present of Sol-Gel Science and Technology, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 8, 17-22(1997).
31. M. MESSOUAF Fateh, *Elaboration et caractérisations de l'alumine par sol-gel*, Mémoire de Master, Université A. MIRA-BEJAIA, 2017.
32. M. Bathat, thèse de doctorat, Lyon (1992).
33. Winter. H. H, Chambon. F, "Analysis of linear Viscoelasticity of a crosslinking polymer at the Gel point", *J. Rheol.*, 30, 367-382, 1987
34. G. Czack, et al. in: G. Czack (Eds.), *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1983, p. 560 (Chapter 7).
35. E. Schweda, Rare earth oxides, in *Diffusionless Phase transition and related structures in oxides*, ed. Claude Boulesteix, Trans Tech Publication: Switzerland Vol. 68, 187, 1992.
36. *Sol-Gel Science, The physics and chemistry of sol-gel processing* » Academic press, INC., San Diego, 1990.

37. C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer, and C.S. Ashley, *J. Non crystalline Solids*, 48, pp.47-64, 1982.
38. Janyce Franc, *Elaboration et mise en forme de couches minces organo-silicates synthétisées par voie sol-gel*, thèse de doctorat, Université Jean Monnet de Saint Etienne, 2007.
39. L. Arab, *Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes*, thèse de doctorat, Université de Constantine, Algérie (2012).
40. M. Sébastien RABASTE, *Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel*, thèse de doctorat, UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1, 2003.
41. S.S. Sengupta, S.M. Park, D.A. Payne, L.H. Allen, *J. Appl. Phys.* 229, 12296 (1998).
42. S. Bruynooghe, thèse de doctorat, Grenoble (1992).
43. M. Bahtat, thèse de doctorat, Lyon (1992).
44. T. Chudoba, N. Shwarzer, F. Richter, *Surf. Coat. Technol.* 127 : 9 (1989).
45. N. V. M. Gutierrez, « Protection Contre la Corrosion d'alliages de Magnésium par des Revêtements Issus de la Voie Sol-Gel », Thèse de Doctorat, Ecole doctorale Sciences de la Matière, Université de Toulouse, 2014.
46. A. MAROUANI, *Etude des caractéristiques physiques de couches minces à base d'oxydes métalliques déposés par voie sol-gel*, thèse de doctorat, UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF 1 ,2018.
47. Mohamed JOUILI, *Caractérisations Mécaniques et Microstructurales des Films de Zircone Obtenus Par MOCVD et Sol-Gel*, thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, 2011.
48. Bornside. D. E, Macosko. C. W, Scriven. L. E, "On the modeling of spin-coating", *J. Imaging Sci. Technol*, 13, 122-130, 1987.
49. Emslie, A. G, Bonner, F. T, Peck, L. G, "Flow of viscous liquid on rotating disk", *J. Appl. Phys*, 29, 858-862, 1958.
50. Virginie MONNIER, *Elaboration et caractérisation structurale de nanocristaux moléculaires fluorescents inclus dans des couches minces sol-gel*, thés de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2006.
51. Hench L.L., West J.K., *The sol-gel process*, *Chem. Rev.* 90, p.33-72, 1990.
52. C. Gallet, Y. Bertaud, M. Lerbs, M. Kermarrec, C. Zeller, « La lettre de l'agence RhôneAlpes pour la maîtrise des matériaux ».
53. J. W. Jeffry, *Method In X-R Cristallography Et Radiographie*, 2000.
54. Michel GUYMONT, *Structure de la matière Atomes, liaisons chimiques et cristallographie*, Éditions Belin, 2003.
55. A. Divya, K. Siva Kumar, P.Sreedhara Reddy, *Applied surface science* 258(2011)839-842.

56. Jitianu A, Amatucci G, Klein LC (2008) Organic-inorganic Sol-Gel thick films for humidity barriers. *J Mater Res* 23:2084–2090.
57. R. Kripal, A.K. Gupta, S. K. Mishra, R.K.Srivastava, A. C. Pandey, S.G. Prakash, *Spectrochimica Acta Part A* 76(2010)523-530.
58. L. CHIBANE-BOUDJELLAL, Etude et élaboration du bisulfure de molybdène et du trioxyde de molybdène en couches minces en vue d'application photovoltaïque, thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri, 2017.
59. A. Vapaille et R. Castagné, Dispositifs et circuits intégrés semi-conducteurs, Bordas, Paris (1990).
60. A.S. Bernard, S. Clède, M. Emond, H. Monin-Soyer, J. Quérard, *Techniques expérimentales en Chimie - 2e éd. - Réussir les TP aux concours*, Dunod, 2012.
61. A. Hafdallah, Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique, thèse de magister, Université Mentouri-Coustantine, 2007.
62. A.Vij et al, *Optical material*.33 (2010)58.
63. H.Adel, calcul de la résistivité des semi-conducteurs irradiés, mémoire de magister, université de Biskra, 2005.
64. A. Gultekin, *material science*, vol 20 (1), 2014, 10-14.
65. M.I.Khan et al, *results in physics*, 6, 2016, 156-160.
66. P.P.Tsai and R.R. Bresse, *journal of applied polymer science*, 82 (11), 2001, 2856-2862.
67. N.Manjula and al, *international journal of chimTech research*, vol 6(1), 2014, 705-718.



## **Résumé:**

Les couches minces d' $Y_2O_3$  et d' $Ag-Y_2O_3$  ont été élaborées par la méthode sol-gel et déposées sur des substrats de silicium et des substrats de verre par la technique spin-coating. Les caractéristiques structurelles, optique et électrique ont été étudiées respectivement par la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-Visible et la méthode des quatre points.

L'étude par la diffraction des rayons X montre que les grains ont des tailles nanométriques et son moyenne est de l'ordre de 113 nm. L'étude par la spectroscopie UV-Visible montre que le dopage en argent a amélioré la transparence des couches et sa transmittance moyenne est de l'ordre de 85%. L'étude par la méthode des quatre points montre que la résistivité varie selon la concentration de dopage et sa résistivité moyenne est de l'ordre de 4 ( $\Omega \cdot cm$ )

**Mots clés:** couches minces, sol-gel, oxyde d'yttrium, argent

---

## **Abstract:**

Thin films of  $Y_2O_3$  and  $Ag-Y_2O_3$  were prepared by the sol-gel method and deposited on silicon and glass substrates by the spin-coating technique. The structural, optical and electrical characteristics were studied respectively by X-ray diffraction, UV-Visible spectroscopy and the 4-points method.

The X-ray diffraction study showed that the grains have nanometric sizes and their average is around 113 nm. The study by UV-Visible spectroscopy shows that the silver doping improved the transparency of the layers and its average transmittance is in the order of 85%. The study by the 4-point method shows that the resistivity varies according to the doping concentration and its average resistivity is of the order of 4 ( $\Omega \cdot cm$ )

**Keywords:** thin films, sol-gel, yttrium oxide, silver

---

## **ملخص:**

لقد تم تحضير الطبقات الرقيقة من أكسيد الإيتريوم النقي و كذلك المطعم بالفضة بطريقة محلول-هلام على ركائز من السيليسيوم وكذلك على ركائز زجاجية بتقنية الوضع الدوراني. تمت دراسة الخصائص البنيوية والبصرية والكهربائية على التوالي عن طريق حيود الأشعة السينية ، التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية وطريقة النقاط الأربع على التوالي.

أظهرت دراسة انعراج الأشعة السينية أن الحبيبات لها أحجام نانومترية قيمتها المتوسطة من رتبة 113 نانومتر. كما أظهرت دراسة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية أن تطعيم الطبقات الرقيقة لأكسيد الإيتريوم بالفضة أدى إلى تحسين شفافيتها التي هي من رتبة 85%. و تظهر أيضا الدراسة بطريقة النقاط الأربع أن المقاومة الكهربائية تتغير اعتماداً على تركيز التطعيم و أن القيمة المتوسطة لها هي من رتبة 4 أوم.سم

**الكلمات المفتاحية:** الأغشية الرقيقة ، محلول-هلام ، أكسيد الإيتريوم ، الفضة