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 applique un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10$ nm) sur un échantillon argileux orienté ou non. Le rayonnement pénètre le cristal. Il Ya absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans les toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases 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.

II.1.1 Loi de Bragg

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

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

Où

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

 λ : est la longueur d'onde du faisceau incident

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

 $\boldsymbol{\theta}$: 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 difractant 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 maile

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 :

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

III.1.3. Détermination la taille des grains

À partir du diagramme de diffraction II 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] :

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

Où :

D : est la taille des grains.

 λ : la longueur d'onde du faisceau des rayons X.

 θ : l'angle de diffraction.

 β : la largeur à mi-hauteur.

tel que Les distances sont exprimées en [Å] 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] :

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

Et

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

 ε : 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 pointes 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 pointes, 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 pointes. [59]

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

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

Où :

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

V : la tension.

 ρ : la résistivité.

 σ : la conductivité.

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

$$Rc = \frac{\pi}{\ln 2} \left(\frac{V}{I} \right) = 4.53 \frac{V}{I}$$
 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 excite, 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 a 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 :

$$n_{1.2} = [N + (N^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2}$$
 II. 8

Où

$$N = 2S[\frac{(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m}] + (\frac{S^2 + 1}{2})$$
 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 (α) Selon la loi de Beer-Lamert [61] :

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

 α : le coefficient d'absorption

d : épaisseur de l'échantillon.

T : transmission mesurée.

le gap s'exprime selon l'équation suivante :

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n$$
 II. 11

Pour le gap direct n=1/2

A : constant.

Eg [eV] : gap optique.

hv: 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 $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie du photon E=hv.

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(NO₃)₃.6H₂O
- Nitrate d'argent AgNO₃
- Méthanol CH₃-OH
- Acide nitrique HNO3

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 mit sous agitation à l'aide d'un barreau magnétique pendant quelques minutes jusqu'à l'obtention d'une solution presque transparent .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*₂*O*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'Y₂O₃ 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° 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'Y₂O₃

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 °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 CuK_{α} , ayant la longueur d'onde $\lambda = 1.54060 \text{ A}^{\circ}$

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'Y₂O₃ 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'Y₂O₃ 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 utilisée 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] :

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

Ou β , λ et θ sont respectivement la largeur à mi-hauteur, la longueur d'onde de rayons X correspond au raie du CuK_{α} ($\lambda = 1.54060$ Ű) et l'angle de diffraction du pic.

La détermination de la largeur mi-hauteur (β) des rais a été réalisé par fit gaussienne des rais de diffraction en utilisent le logiciel Origine 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 contraints 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.

Echantillon	20	FWHM	D	ε*10 ⁻⁴	δ*10 ⁵
	(°)	β (°)	(nm)	(MPa)	(nm ⁻²)
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

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

Tableau VI.1 β (FWHM), la taile des cristallites D, les countraintes 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 enregistrer 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 a différant concentration 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 a différant concentration de dopage.

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



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

VI.2.2. Calcule 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] :

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

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 α est donné par la formule suivante [64] :

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

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 langueur d'onde.



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

On remarque que l'échantillon pur présente le plus grand coefficient dans la région visible, il se varie de 3×10^{-5} (cm⁻¹) pour 400 nm à 0.5×10^{-5} (cm⁻¹) pour 800 nm.

VI.2.4. Coefficient d'extinction

Le coefficient d'extinction k est défini comme une fraction d'énergie par due à la diffusion et à l'absorption par unité d'épaisseur dans un milieu donné, il est calculer 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 langueur 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 important 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 a la température ambiantes par une appareille a quatre pontes de type N-0272086.

La méthode des quatre point tes est utilisée pour mesurer la résistance des films minces, la résistance du film est donné par [66]

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

Ou :

K : constant, k=4.53

Chapitre IV Résultats et discussion

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
- $\sigma: Conductivit\acute{e}$

Echantillons	Rs	d (nm)	Résistivité	Conductivité
0%	878.67	497	4.36*10 ⁻²	22.93
1%	464.75	533	2.47*10 ⁻²	40.48
3%	251.06	545	1.36*10 ⁻²	73.52
5%	1613.29	500	8.06*10 ⁻²	12.40
7%	558.95	470	2.62*10 ⁻²	38.16
9%	978.03	520	5.08*10 ⁻²	19.5

Tableau VI. 3 Les valeurs de la résistivité (Conductivité), l'épaisseur et la résistance carréed'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'Y₂O₃ 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 0.00136Ω .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 définie par hackee [67]

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

Ou

T : transmittance moyenne auteur de 550 nm.

R_s: résistance du film mince.

Les résultats obtenus sont énumérés dans le tableau VI.2

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

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%.