

**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 : $Xe\ 6s^2 5d^1\ 4f^{0 \rightarrow 14}$.

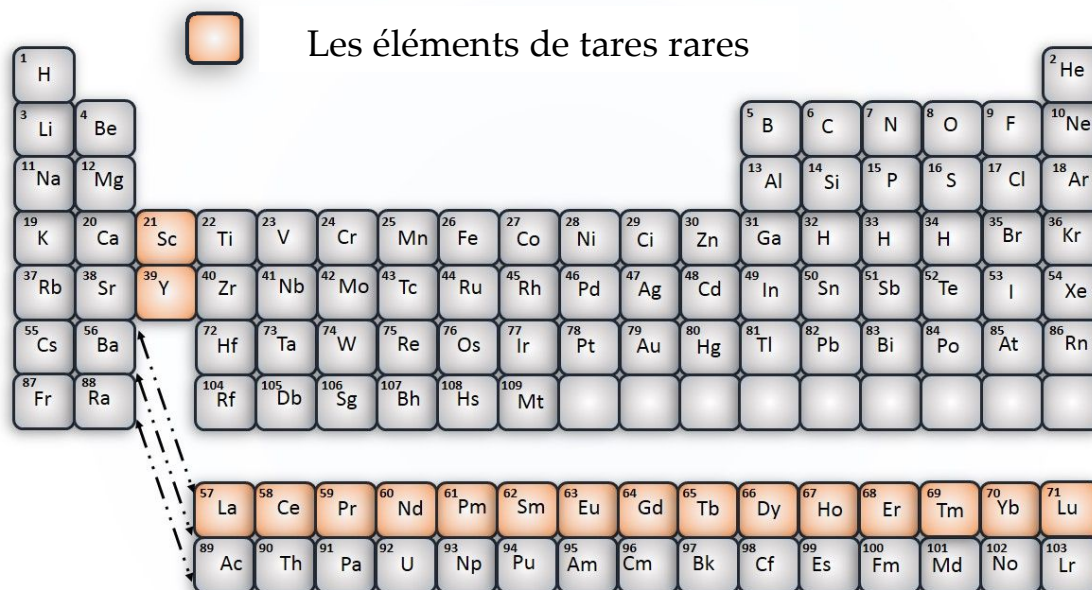


Figure. I.1 Tableau périodique des éléments.

I.1.1 Les sesquioxides des terres rares

Les sesquioxides de terres rares sont les éléments qui a la formule chimique R_2O_3 , tel que R est un élément de terres rares, Les sesquioxides 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]

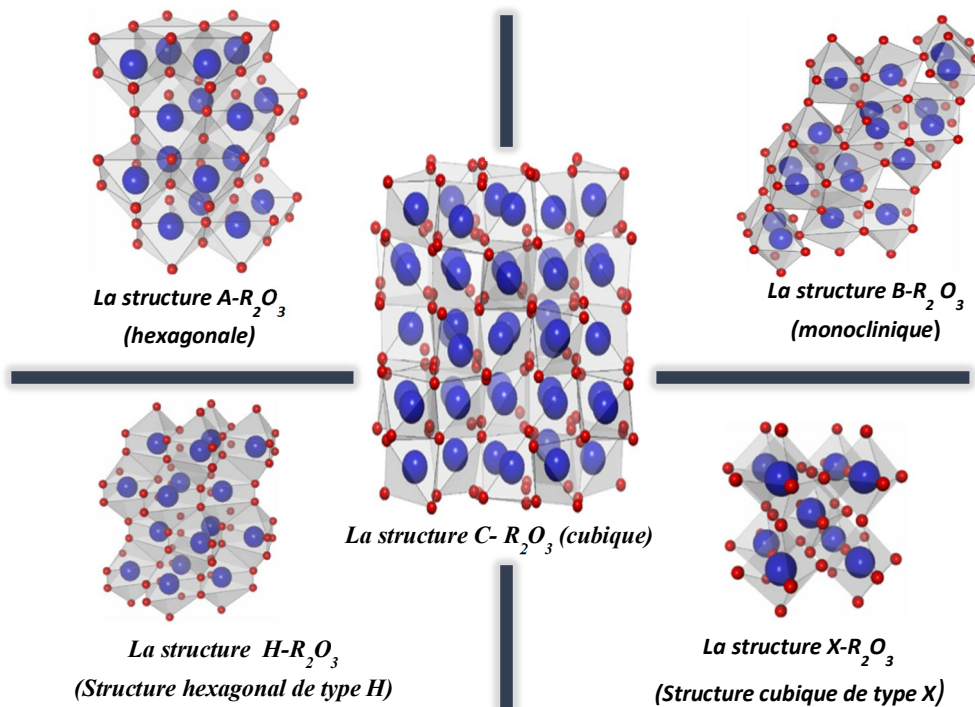


Figure I.2 Les cinq structure cristalline des sesquioxydes de terres rares. [3]

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

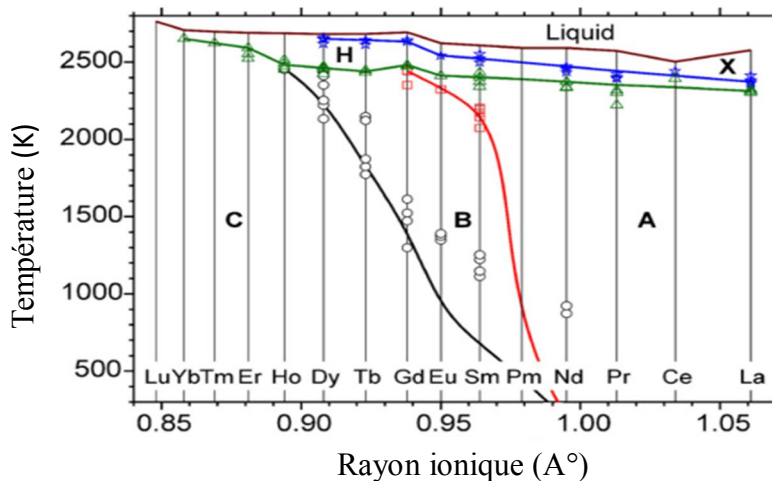


Figure I.3 Diagramme de phase de terres rares en fonction du rayon ionique du cation et de la température. [3]

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 .

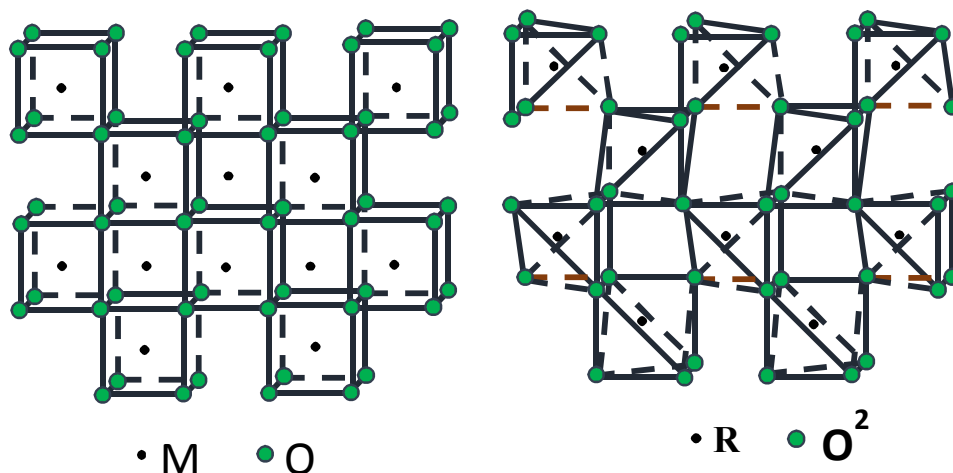


Figure I.4 présentation des structures fluorine, MO_2 à gauche et R_2O_3 à droite. [4]

Les cations R^{+3} 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^{+3} en symétrie C_2 et 8 en sites de symétrie S_6 .

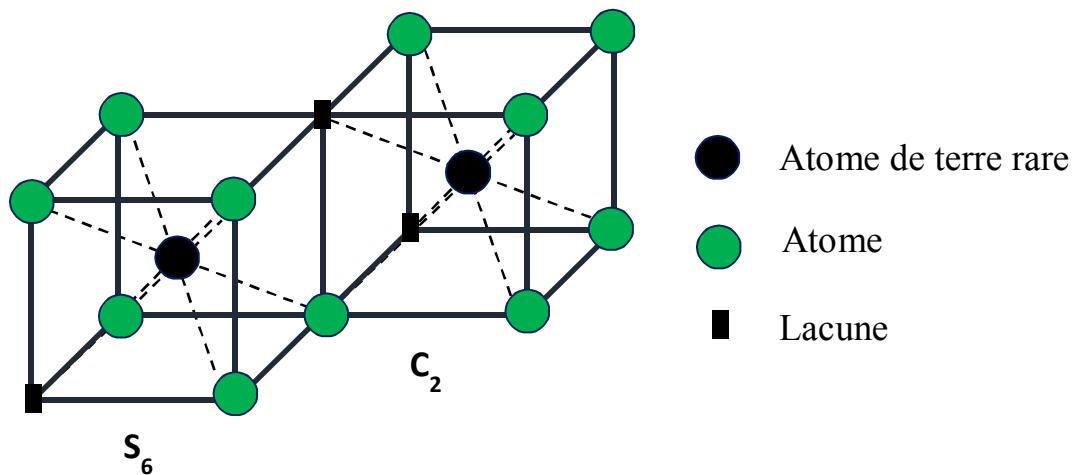


Figure I.5 Présentation schématique des deux sites de coordination des ions R^{+3} dans la structure cubique. [4]

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).

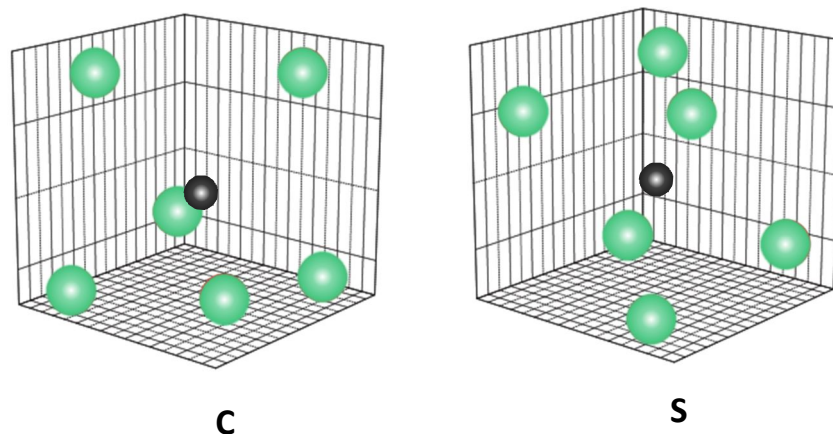


Figure I.6 Position réelle des atomes des deux sites de coordination des ions R^{+3} dans la structure cubique. [5]

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 (~ 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 ⁻¹)
Masse volumique	4.47 (g.cm ⁻³ 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 ¹ 5s ²

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

1.1.1.2 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 (O₂) mais il existe également en forme triatomique (O₃) appelé l'ozone. [8]

Symbole	O
Numéro atomique	8
Masse atomique	185.9994 (g.mol ⁻¹)
Masse volumique	1.42 (g.cm ⁻³ 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 ² 2p ⁴

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 ⁻¹)
Masse volumique	10.5 (g.cm ⁻³ 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 ¹⁰ 5s ¹

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⁻¹), une permittivité diélectrique (14-18) et une rigidité électrique (10^8 - 10^9 Vm⁻¹) 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 :

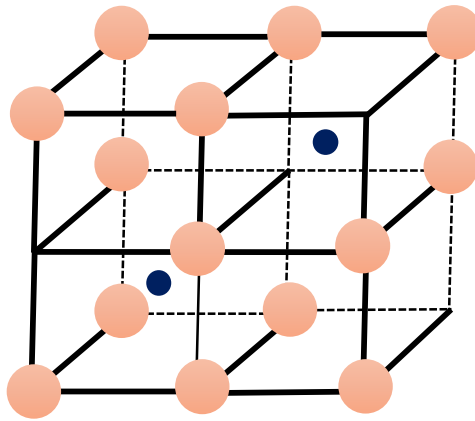
L'oxyde d'yttrium présente d'excellentes propriétés optiques telles que la transparence optique sur une large gamme spectrale (0,2– 8 μm), constante diélectrique élevée (14–18), indice de réfraction élevé (2), grande bande interdite (5,5 eV), faible absorption dans le domaine visible et résistance à la rupture électrique supérieure ($> 3 \text{ MV / cm}$). Ces propriétés rendent les films Y_2O_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 Y_2O_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 °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 (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 μm , 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].

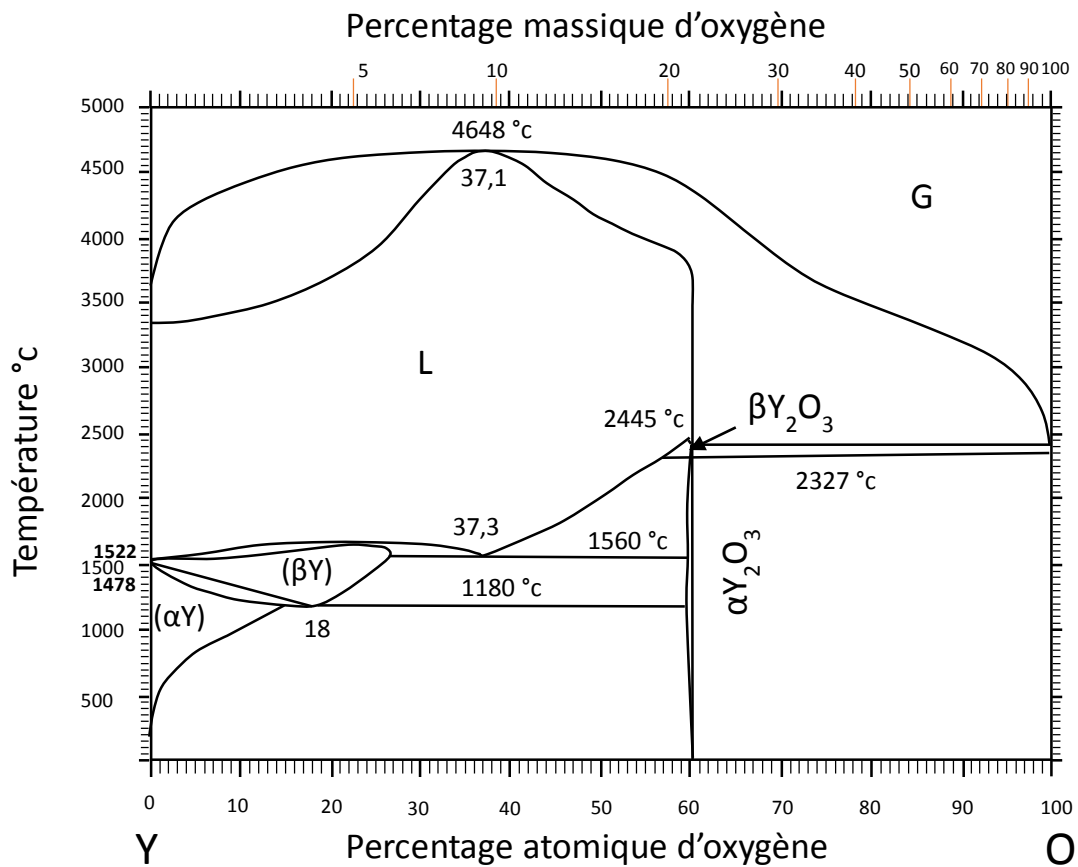


Figure I.8 : diagramme des phases d' Y_2O_3 [15].

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°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.

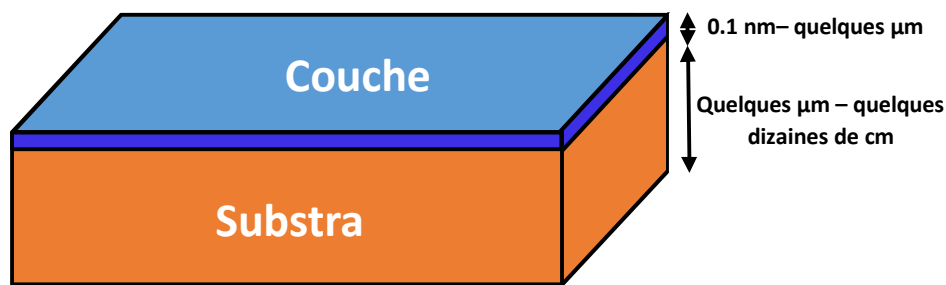


Figure II. 1 Structure d'une couche mince.

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

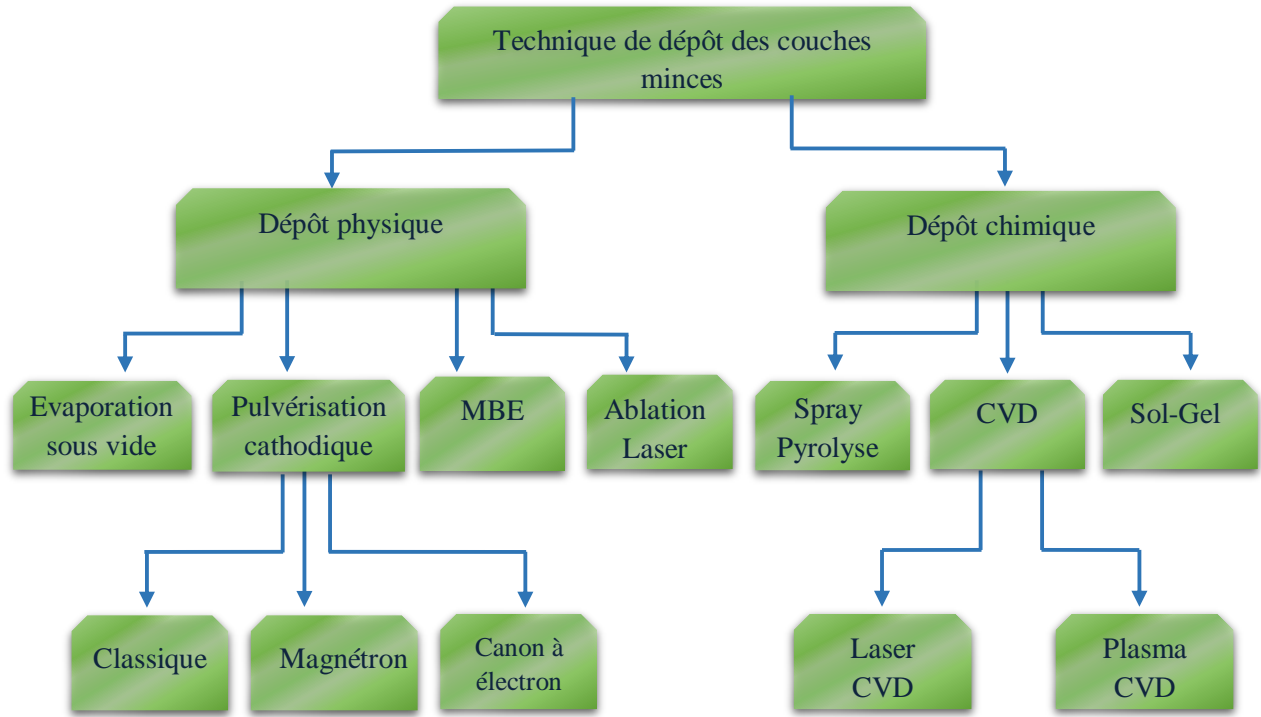


Figure II. 2 Technique de dépôt des couches minces. [26]

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 coûteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie. Les deux voies de synthèse sont représentées sur la figure II.3.

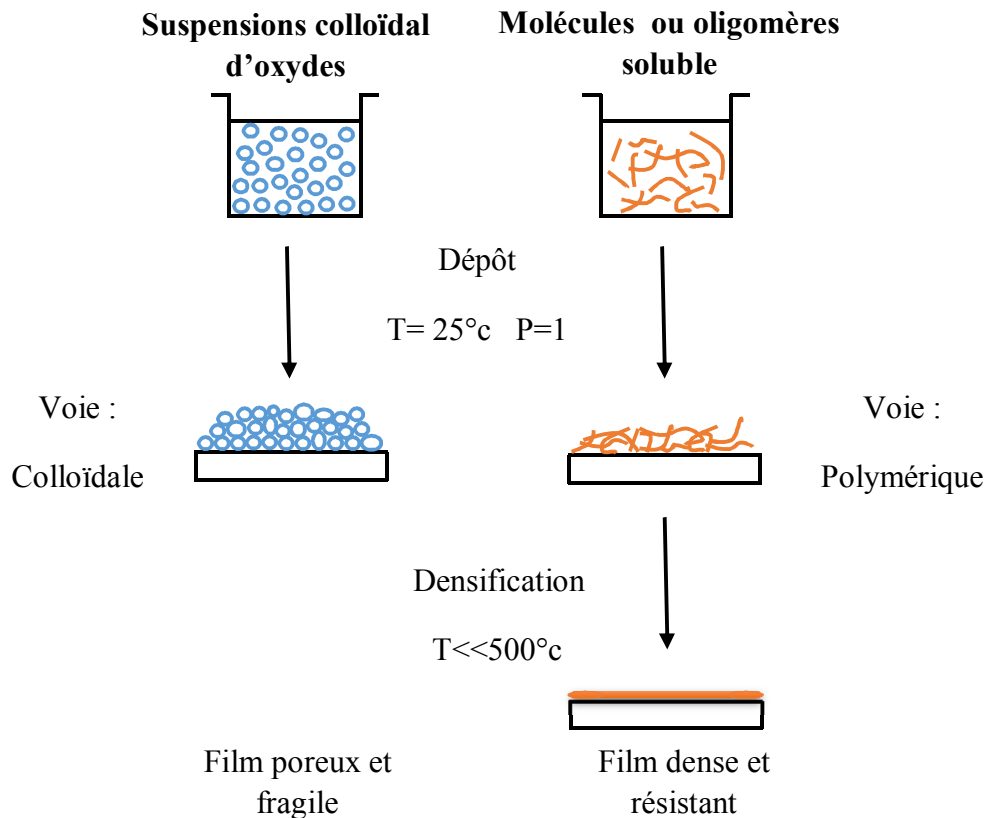


Figure II. 3 Schéma simplifié du procédé Sol-Gel. [29]

II.4.2. Principe de la méthode sol-gel

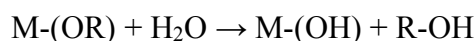
Le principe de base de la méthode sol-gel est donc le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie « douce ». Ce concept de chimie 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 :

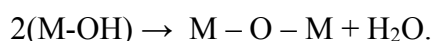
L'étape d'hydrolyse est une réaction de substitution nucléophile qui a pour but de créer des fonctions réactives hydroxy M-OH à partir de fonctions alcoxy M-OR. Cette réaction se répète sur chaque groupement OR de la molécule.



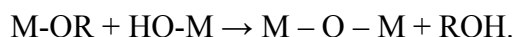
2) L'étape de condensation :

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



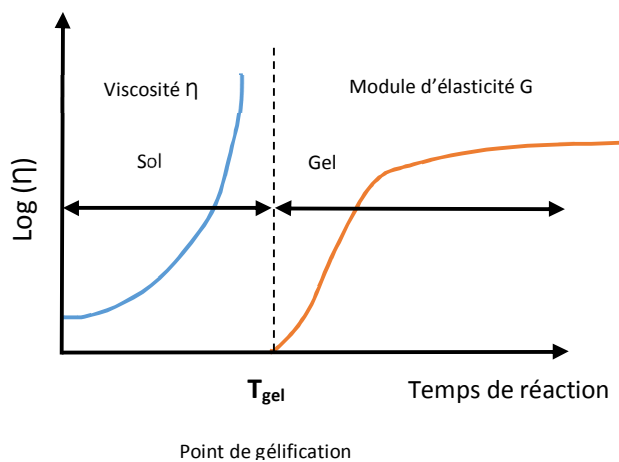
c) La condensation par oxolation avec formation de ponts hydroxo



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].

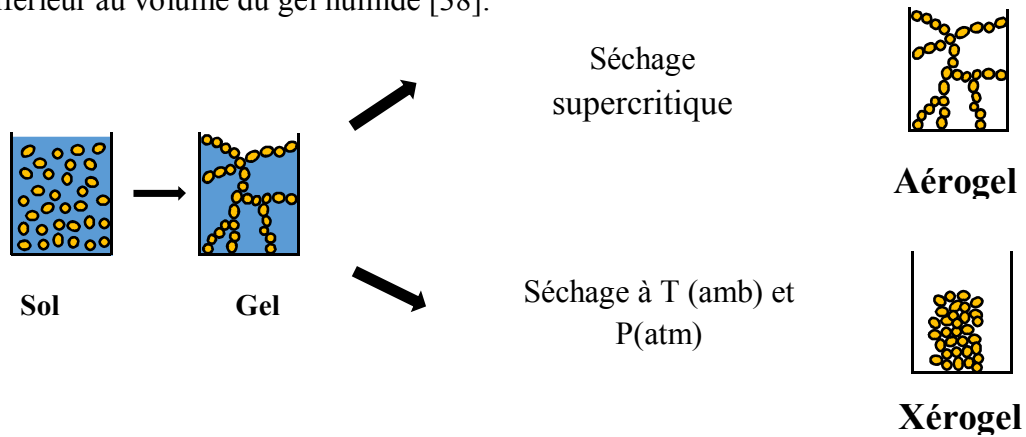


Figure II. 5 Développement de matériau de propriétés distinctes par différentes méthodes de séchage.

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].

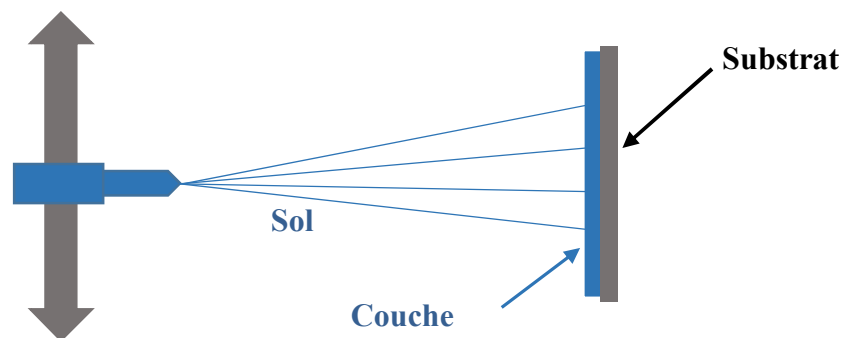


Figure II. 7 Principe de spray-coating.

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 (η) 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 :

γ_{LV} : La tension de la surface liquide-vapeur, ρ la masse volumique et g la gravité.

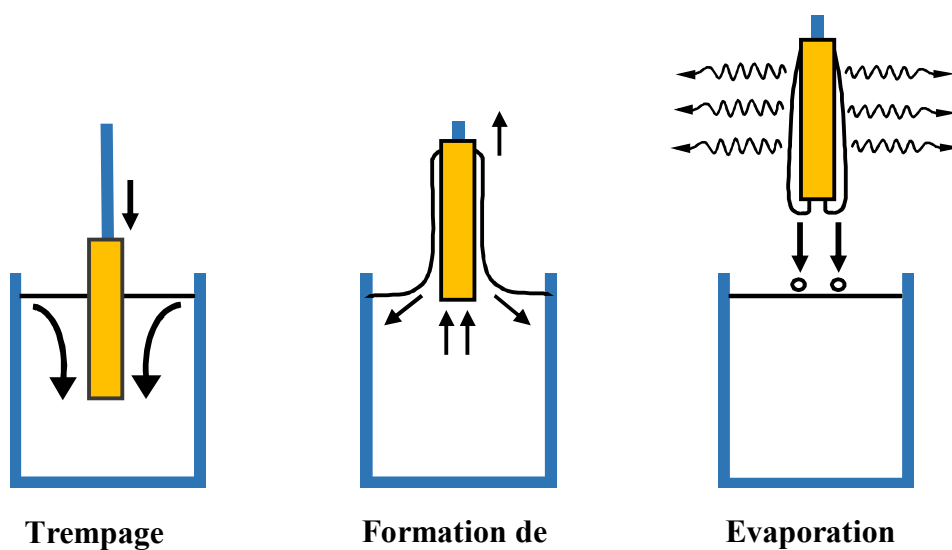


Figure II. 8 Dépôt de couches minces par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante. [26]

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 Déposer quelques gouttes au milieu du substrat (figure II.9)

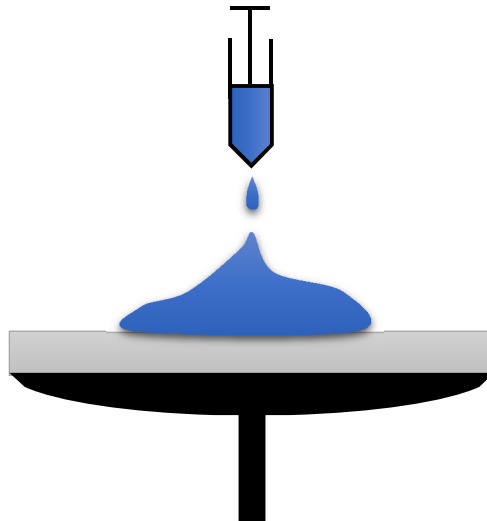


Figure II. 9 Dépôt de la solution au centre du substrat.

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).

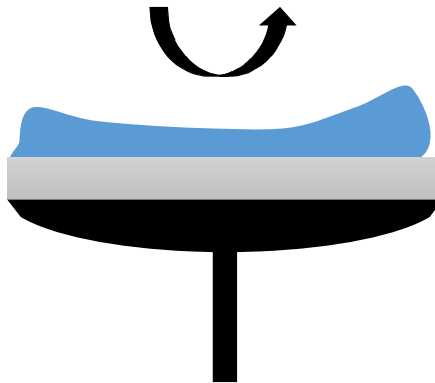


Figure II. 10 Mise en rotation du substrat.

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.

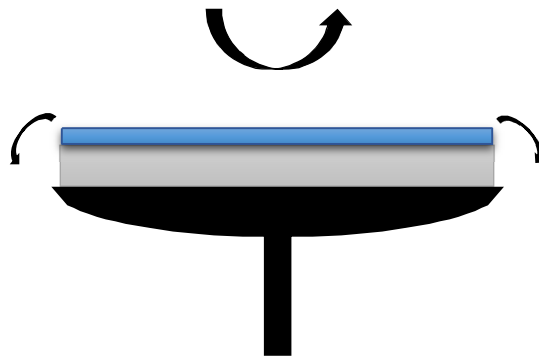


Figure II. 11 Evacuation du liquide vers l'extérieur.

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.
- ρ : est la densité de la solution.
- ω : est la vitesse angulaire de rotation
- t : est la durée de la rotation
- η : 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]

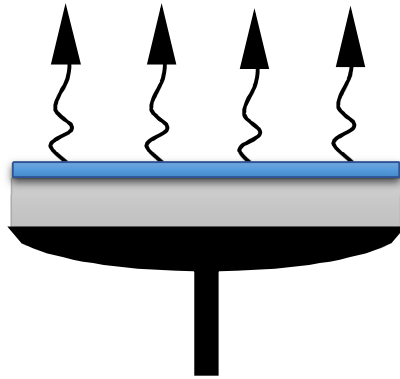


Figure II. 12 Fin de la rotation et évaporation du solvant.

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.

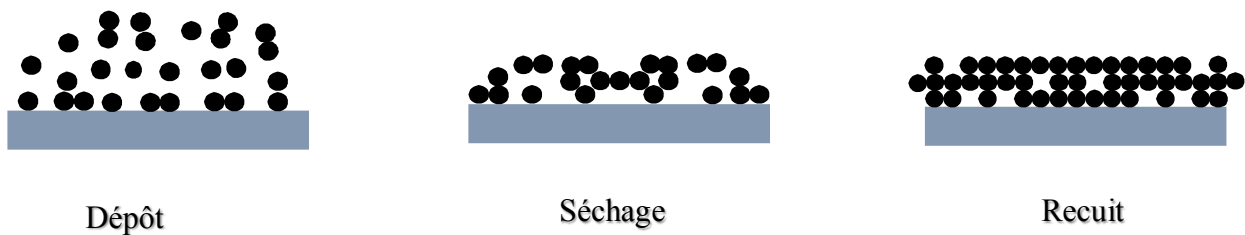


Figure II. 13 Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.

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 volatiles 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