

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE 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

Mekmouche Nassima

Intitulé

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

Soutenue le : **23/09 /2021** devant le jury :

Président : N. Brihi

Prof. Univ. de Jijel

Rapporteur : F. Labrèche

MCB. Univ. de Jijel

Examineurs : R. Hrieche

MAA. Univ. de Jijel

Remerciement

Je remercie dieu de nous avoir accordé, courage, santé et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

*Je tiens à remercier vivement Monsieur **Fayçal Labrèche**, MCB à l'Université de Jijel, pour son encadrement de grande qualité, Ses compétences scientifiques et sa clairvoyance m'ont beaucoup appris. Ses qualités humaines, sa disponibilité et son aide précieuse au quotidien en font un encadrant exceptionnel.*

J'adresse mes remerciements les plus sincères au :

***N. Brihi** pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance.*

***R. Harieche** d'avoir accepté d'examiner mon travail.*

*Je suis sincèrement reconnaissante aussi à Monsieur **S. Houat** chef département de l'université de Jijel.*

*Un grand merci à Monsieur **Hakim** et Monsieur **Ouhnia** enseignant à l'université de Bejaïa, pour la caractérisation DRX.*

*Je n'oublierais jamais de transmettre mes remerciements à Dr **A. Souici** enseignant à l'université de Bejaïa, pour son aide dans la caractérisation des échantillons par PL.*

Ainsi qu'au personnel du laboratoire de physique de l'université de Jijel et à tous mes enseignants durant ma scolarité.

Merci à tous

Dédicace

Je dédie ce travail :

*A la lumière de ma vie, mes très chers parents que j'aime
beaucoup et qui m'ont toujours encouragé.*

« Que Dieu les protège »

Mon cher papa

Ma douce maman

*A ceux qui portent entre leurs yeux les souvenirs de mon enfance
et ma jeunesse ; Mes frères*

Houssem et Islam

Ma seule sœur et son mari

A Toute ma famille paternelle et maternelle.

A Mes chères copines

IMAN CHAHRA SABAH WISSAM HADJER



Table des matières

Remerciement

Dédicace

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 1

Chapitre I : Généralité sur l'oxyde d'yttrium

I.1. Introduction 3

I.2. Généralité sur les terres rares 3

I.2.1 Les sesquioxides des terres rares 3

I.3 L'oxyde d'yttrium : 5

I.3.1 Constituants de l'oxyde d'yttrium 5

I.3.2 Dopage de l'oxyde d'yttrium 7

I.3.3.2 Propriétés optiques 10

I.3.3.3 Propriétés électriques 12

I.3.4 Domaines d'applications de l'oxyde d'yttrium 12

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisations des films minces

II.1 Introduction 15

II.2 Terminologies et définitions 15

II.2.1 Couche mince 15

II.2.2 Sol 15

II.2.3 Gel 16

II.2.4 Transition Sol-gel 16

II.2.5 Séchage 16

II.2.6 Recuit 17

II.3 Méthodes de déposition de couches minces 17

II.3.1 Méthode sol-gel 18

II.3.1.1 Description	18
II.3.1.2 Paramètre mis en jeu dans le procédé sol-gel	19
II.3.1.3 Avantages et inconvénients	20
II.3.2 Spin-Coating : Méthode choisie pour le dépôt des films.....	21
II.3.3 Trempage-Tirage ou Dip-Coating	23
II.3.4 La pulvérisation (Spray-Coating)	24
II.4 Techniques des caractérisations des couches minces	25
II.4.1 Diffraction des rayons X.....	25
II.4.1.1 Principe	25
II.4.1.2 Mesure des paramètres structurels.....	26
II.4.2 Spectroscopie UV-Visible	28
II.4.2.1 Principe	28
II.4.2.2 Mesure des paramètres optiques	29
II.4.3 La photoluminescence (PL)	31
II.4.3.1 Principe	31
II.4.4 Méthode des quatre pointes	32
II.4.4.1 Principe	32
II.4.4.2 Mesure des paramètres électriques	33

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Introduction	34
III.2 Réalisation des couches minces d'Y ₂ O ₃ pur et dopés ytterbium par spin coating	34
III.2.1 Choix des produits chimiques	34
III.2.2 Préparation des solutions	35
III.2.3 Préparation des substrats	36
III.2.4 Dépôt des couches minces par spin-coating.....	37
III.2.5. Traitement thermique des couches minces.....	38
III.3 Analyse des couches minces de Y ₂ O ₃ pur et dopé Yb	39
III.3.1 Caractérisation structurelle par diffractions des rayons X	39

III.2 Caractérisation optique	42
III.2.1 UV-Visible	42
III.2.2 PL.....	47
III.3. Caractérisation électrique par la méthode des quatre pointes.....	48
Conclusion générale	52

Liste des figures**Chapitre I : Généralité sur l'oxyde d'yttrium**

Figure I.1 Les cinq structure cristalline des sesquioxydes de terres rares.	4
Figure I.2 Diagramme de phase de terres rares en fonction des rayons ioniques des cations et de la température	5
Figure I.3 Environnement des cations dans la structure cubique	8
Figure I.4 Représentation d'une maille élémentaire de la phase cubique : (a) et de la phase monoclinique : (b) de Y ₂ O ₃ avec les différents sites mis en jeu	9
Figure I.5 Diagramme des phases d'Y ₂ O ₃	10
Figure I.6 Indice de réfraction pour l'oxyde d'yttrium Y ₂ O ₃ en fonction de la longueur d'onde.	11
Figure I.7 Emissions PL d'oxyde d'yttrium dopé europium à différents taux de concentrations	12
Figure. I.8 Quelques applications de l'Y ₂ O ₃	14

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisations des Films minces

Figure II. 1 Structure d'une couche mince	15
Figure II. 2 Evolution de la viscosité η de la solution et du module d'élasticité G du gel.	16
Figure II.3 Cycle thermique de recuit.....	17
Figure II.4 Quelques méthodes de dépôt de couches minces.	18
Figure II.5 Principe du procédé sol-gel	19
Figure.II.6 Evolution des vitesses de réaction en fonction du Ph.....	20
Figure II.7 Dépôt de la goutte.....	21
Figure II.8 Mise en rotation du substrat.	22
Figure II.9 L'excès de solution est éjecté.	23
Figure II.10 Evaporation du solvant.	23
Figure II.11 dépôts de couches minces par trempage-tirage	24
Figure II.12 Principe de spray-coating	24
Figure II.14 Schéma illustrant le principe de diffraction des rayons X.....	25
Figure II.15 Diffractomètre de rayons X type Rigaku Mini Flex.....	26

Figure II.16 Largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction des rayons X .	27
Figure II.17 Principe de fonctionnement des spectrophotomètres U-V visible	28
Figure II.18 Méthode des franges d'interférences pour le calcul de l'épaisseur.	29
Figure II.19 : détermination du gap d'énergie	31
Figure II.20 Principe de la photoluminescence.	32
Figure II.21 Spectrophotomètre de luminescence-fluorescence (PL).	32
Figure II.22 Schéma représentatif de la méthode des quatre pointes.	33

Chapitre III : Résultats et discussion

Figure III.1 Organigramme de préparation des solutions pur et dopées.	35
Figure III.2 Solutions préparées d'Y ₂ O ₃ pure et dopées.	36
Figure III.3 Processus de nettoyage des substrats	37
Figure III.4 Dispositif expérimental utilisé pour les dépôts par spin-coating.	37
Figure III.5 Four utilisé pour le recuit.	38
Figure III.6 Spectre DRX des couches minces d'Y ₂ O ₃ pure et dopée.	39
Figure III.7 Fit Gaussien de raie de diffraction (200).	40
Figure III.8 Evolution de la taille des cristallites (contraintes) en fonction du taux de dopage.	41
Figure III.9 Spectres de transmittance des couches élaborés a différent Taux de dopage.	42
Figure III.10 Variation des coefficients d'absorption.	43
Figure III.11 Variation des coefficients d'extinction.	44
Figure III.12 Gap optique pour Y ₂ O ₃ pure et dopé Yb.	45
Figure III.13 Indices de réfractances des couches minces : Yb-Y ₂ O ₃ .	47
Figure III.14 Spectres PL des couches minces Y ₂ O ₃ pur et dopés ytterbium.	47
Figure III.15 Fit gaussien du spectre de l'échantillon dopé 3 % Yb.	48
Figure III.16 Variation de la résistance carrée en fonction de taux de dopage.	49
Figure III.17 L'évolution de la résistivité et la conductivité en fonction de taux de dopage.	50
Figure III.18 Facteur de mérite pour les différents échantillons.	51

Liste des Tableaux**Chapitre I : Généralité sur l'oxyde d'yttrium**

Tableau I.1 représentation de quelques propriétés physiques de L'oxyde d'yttrium	5
Tableau I.2 Représentation de quelques propriétés chimiques d'yttrium	6
Tableau I.3 représentation de quelques propriétés chimiques d'oxygène.	7
Tableau I.4 représentation de quelques propriétés chimiques d'ytterbium.	7
Tableau I.5 Représentation de quelques propriétés des phases cubique et monoclinique de l'oxyde d'yttrium Y2O3	9

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III.1 Caractéristiques des Produits chimiques utilisés.	34
Tableau III. 2 Paramètres structuraux des films de Y2O3 à différents dopages.	40
Tableau III. 3 Gap optique des films minces Y2O3 pure et dopés.....	45
Tableau III.4 Indice de réfraction des films d'Y2O3 pur et dopés.....	46
Tableau III.5 les caractéristiques électriques des couches minces de Y2O3.....	49
Tableau III.6 Facteurs de mérite en fonction du taux de dopage des films minces de Y2O3. .	51

Introduction Générale

La recherche dans le domaine des matériaux consiste à imaginer et concevoir de nouvelles architectures offrant de meilleures performances que les matériaux déjà existants. Depuis une vingtaine d'années, les efforts se sont en partie portés sur le développement des nanomatériaux, qu'ils prennent la forme de particules, de films minces ou d'échantillons massifs. Comparés aux matériaux dits conventionnels, les nanomatériaux présentent des propriétés physiques nouvelles qui ouvrent des perspectives prometteuses en termes d'application, que ce soit dans le domaine du magnétisme, de la mécanique, de la catalyse ou de l'optique.

La stratégie de choix d'un matériau résulte d'un compromis entre les performances physiques optimales pour l'application envisagée et les capacités de mise en forme et de tenue mécanique requises pour une utilisation sous sollicitation [1].

Les matériaux luminescents présentent une histoire riche de succès en termes d'application ; nombreuses études ont été réalisées en raison de leur diversité de structures et de leur diversité de domaines d'applications tels que l'éclairage, la visualisation, et les lasers [2]. Parmi ces matériaux on met la lumière sur l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) qui 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, ces excellentes propriétés diélectriques et optiques, leur matrice ce qui hôte pour les nanoparticules et la photoluminescence importante lorsqu'il est dopé avec d'autre élément de terre rares [3].

Les couches minces d'oxyde d'yttrium dopé ytterbium peuvent être préparées par différentes techniques telles que la pulvérisation, l'ablation laser, le spray pyrolyse, et la méthode sol-gel utilisée dans ce travail a l'avantage d'être facile à mettre en œuvre, l'homogénéité des solutions chimiques, la qualité agréable des couches et de coût du prix de revient.

L'objectif de ce travail est de maîtriser la méthode d'élaboration des couches minces Y_2O_3 pur et dopé Y_b par le procédé sol-gel associée à la technique Spin-Coating, et d'améliorer les propriétés optiques et électriques des couches de Y_2O_3 par le dopage en ytterbium.

Ce mémoire sera subdivisé de la façon suivante :

- **Le premier chapitre** : comprend une vue assez générale sur les propriétés de l'oxyde d'yttrium et ses applications technologiques.

- **Le deuxième chapitre :** concerne la présentation des méthodes d'élaboration de dépôts et de caractérisation utilisées dans ce travail.
- **Le troisième chapitre :** concerne le travail expérimental réalisé : élaboration des échantillons par la méthode sol-gel et l'exposition des mesures et des spectres suivies par des discussions.

Nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale dans laquelle sont rapportés les principaux résultats obtenus.

Chapitre I

Généralités sur l'oxyde
d'yttrium

I.1. Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter une vue générale sur les terres rares ainsi que les sesquioxydes, puis nous donnons les propriétés structurelle, optique et électrique de l'oxyde d'yttrium et enfin, nous concluons le chapitre par certaines applications de l'oxyde d'yttrium.

I.2. Généralité sur les terres rares :

Les terres rares représentent le groupe des lanthanides constitué de quinze éléments dont le numéro atomique varie de $Z = 57$ (lanthane) au $Z = 71$ (lutécium), situés tous dans une même ligne du tableau périodique, auquel on ajoute, du fait de propriétés chimiques voisines, L'yttrium (Y) et le scandium (Sc) [4].

Les éléments des terres rares sont catégorisés en deux sous-groupes : d'un côté les terres rares légères appelées terres cériques, qui comprennent les éléments allant du lanthane à l'euporium, et de l'autre côté les terres rares lourdes, dites aussi terres yttriques, qui comprennent les autres lanthanides, du gadolinium au lutétium, ainsi que l'yttrium. Le scandium n'est, quant à lui, généralement inclus dans aucune de ces deux catégories [5].

Tous les lanthanides possèdent trois électrons sur les deux orbitales 6s et 5d de volumes relativement grands. Ces trois électrons seront donc très sollicités par les influences extérieures, et participeront toujours aux liaisons chimiques formées avec les atomes voisins. Ainsi s'explique le fait que la valence 3 soit l'état normal des lanthanides dans leurs combinaisons (excepté quelques cas particuliers). L'yttrium sera exclusivement trivalent dans les liaisons chimiques [6].

I.2.1 Les sesquioxydes des terres rares :

Les sesquioxydes de terres rares sont les éléments qui ont la formule chimique R_2O_3 , ils présentent cinq variétés polymorphiques selon la température et le numéro atomique en trois structures différentes comme le présentée dans la figure I.1.

a) La structure A- R_2O_3 (hexagonale) pour R = La, Ce, Pr, Nd.

b) La structure B- R_2O_3 (monoclinique) pour R = Sm, Eu, Gd.

c) La structure C- R_2O_3 (cubique) pour R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Sc.

d) La structure $H-R_2O_3$ (structure hexagonale 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).

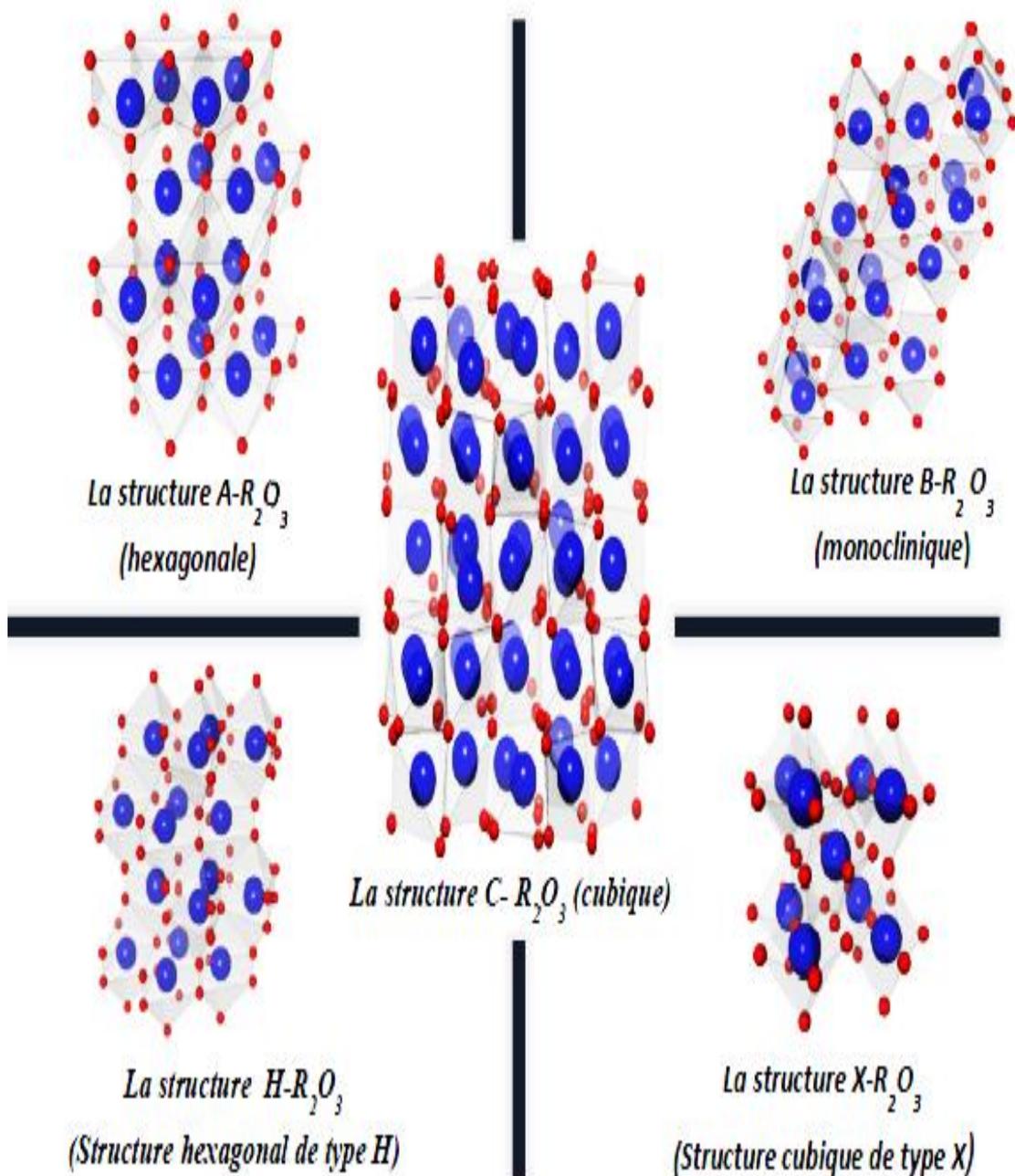


Figure I.1 Les cinq structure cristalline des sesquioxydes de terres rares.

La description la plus récente du diagramme de phase des sesquioxydes des terres rares en fonction des rayons ionique des cations et de la température est présentée sur la figure I.2.

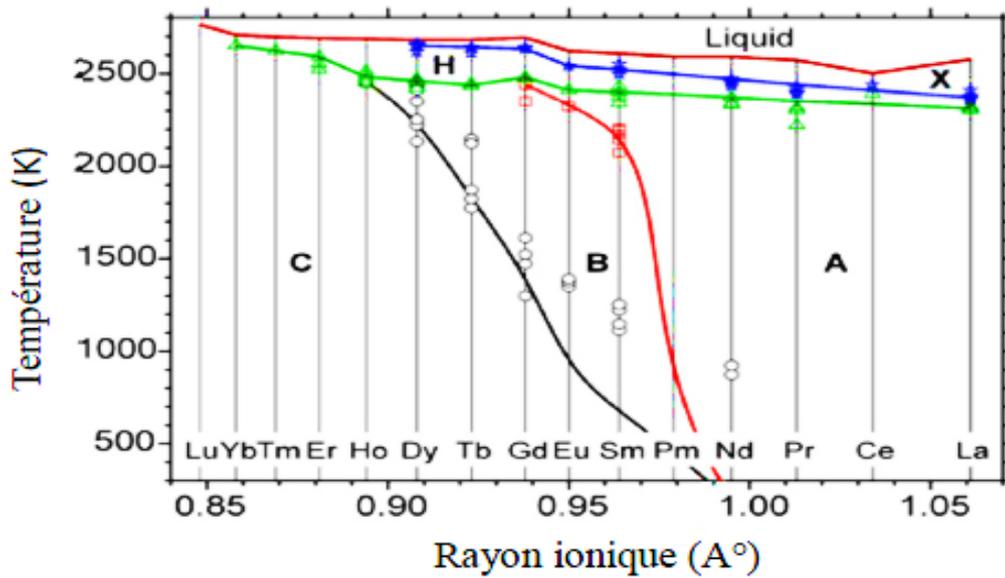


Figure I.2 Diagramme de phase de terres rares en fonction des rayons ioniques des cations et de la température [3].

I.3 L'oxyde d'yttrium :

L'oxyde d'yttrium aussi appelé yttria est un composé chimique de formule Y_2O_3 . Il possède un certain nombre de propriétés physicochimiques intéressantes. Son haut point de fusion, en fait un excellent réfractaire. Sa chaleur de formation, une des plus élevée parmi celles des oxydes, lui confère une grande stabilité par rapport à la température. C'est un des oxydes les moins volatils, quelque propriété physique d'oxyde d'yttrium représenté dans le tableau I.1 [7].

Propriétés Physique du matériau		
La densité	Le point de fusion	La masse moléculaire
5,01 g/cm ³	2410 °C	225.81 g/mol

Tableau I.1 représentation de quelques propriétés physiques de L'oxyde d'yttrium [8].

I.3.1 Constituants de l'oxyde d'yttrium :

- L'yttrium :

Chapitre I Généralité sur l'oxyde d'yttrium

L'yttrium est un élément chimique de transition d'apparence métallique, qui a le symbole Y et le numéro atomique 39, possède un comportement chimique proche de celui des lanthanides, et classé historiquement parmi les terres rares, son seul isotope stable est ^{89}Y [9]. L'yttrium est présent dans presque tous les minéraux des terres rares [3].

Il est possible d'exister en trois phases structurales qui sont :

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

Les propriétés chimiques d'yttrium sont présentées dans le tableau I.2.

Propriétés chimiques d'yttrium	
Symbole	Y
Numéro atomique	39
Masse atomique	88.9059 (g.mol⁻¹)
Masse volumique	4.47 (g.cm⁻³ à 20°C)
Rayon atomique (Van der Waals)	0.180 nm
Rayon ionique	0.106 nm (+3)
Température de Fusion	1500 °C
Température d'ébullition	3338 °C
Configuration électronique	[Kr] 4d¹ 5s²

Tableau I.2 Représentation de quelques propriétés chimiques d'yttrium

- L'oxygène :

L'oxygène est un élément chimique, de nombre atomique 8 et de symbole O, C'est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre [10].

Les propriétés chimiques d'oxygène sont présentées dans le tableau I.3

Propriétés chimiques d'oxygène	
Symbole	O

Numéro atomique	8
Masse atomique	185.9994 (g.mol⁻¹)
Masse volumique	1.42 (g.cm⁻³ à 20°C)
Rayon atomique (Van der Waals)	60 pm
Rayon ionique	0,14 nm (-2)
Température de Fusion	-218.79 °C
Température d'ébullition	-183 °C
Configuration électronique	[He] 2s² 2p⁴

Tableau I.3 représentation de quelques propriétés chimiques d'oxygène.

I.3.2 Dopage de l'oxyde d'yttrium :

- L'ytterbium :

L'ytterbium est un métal du groupe des terres rares de symbole Y_b et de numéro atomique 70. Comme les autres lanthanides, il est gris argent, malléable et ductile à la température ambiante. Les températures de transition sont -13 °C et 795 °C, entre ces deux température (forme bêta) il adopte une structure cubique à face centrées, tandis qu'à haute température (forme gamma) il devient cubique centré [11].

Les propriétés chimiques d'ytterbium sont présentées dans le tableau I.4

Propriétés chimiques d'ytterbium	
Symbole	Y_b
Numéro atomique	70
Masse atomique	173.04(g.mol⁻¹)
Rayon atomique	175 pm
Rayon ionique	87,3 -86.8- 85.8 pm
Température de Fusion	816-819-824 °C
Température d'ébullition	1193-1196 °C
Configuration électronique	[Xe] 4f¹⁴ 6s²

Tableau I.4 représentation de quelques propriétés chimiques d'ytterbium.

I.3.3 Propriétés de l'oxyde d'yttrium :

I.3.3.1 Propriétés structurales :

Le matériau Y_2O_3 existe à température ambiante sous la forme cristallographique cubique. Même si la forme cubique est la forme la plus stable, il est possible de conserver, à température ambiante, la structure stable à haute température monoclinique, qu'elle est métastable à température ambiante [6].

La structure de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 peut être obtenue à partir de la structure fluorine (CaF_2 , UO_2 , ...) plus connue, dans laquelle on enlève le quart des anions de façon particulière. En raison de ce déficit, la maille fluorine se dilate en se distordant légèrement pour donner la structure dite cubique de bixbyite type C. Un grand nombre d'oxydes de terres rares possède cette structure à symétrie cubique centrée [12,13].

La structure C- Y_2O_3 peut être décrite avec deux types de cubes YO_6 , ce qui fait apparaître deux sites cristallographiques différents pour les ions Y^{3+} (figure I.3). Les sites pour lesquels deux lacunes d'oxygène se situent sur une diagonale du cube sont de symétrie ponctuelle S_6 . Les sites pour lesquels deux lacunes se situent sur la diagonale d'une des faces sont de symétrie C_2 .

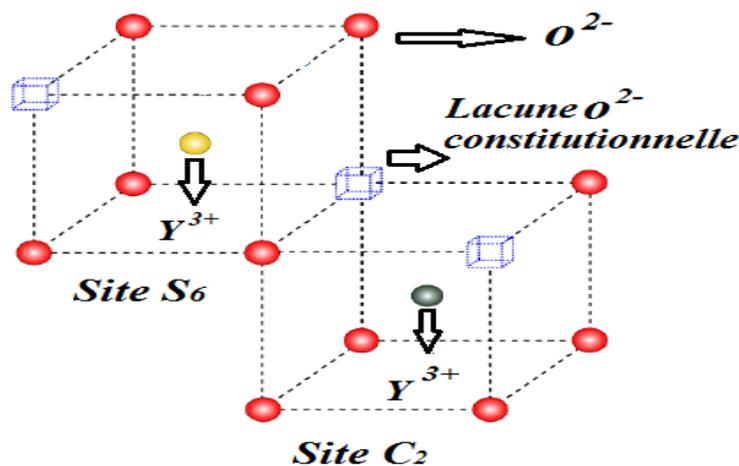


Figure I.3 Environnement des cations dans la structure cubique [14].

Chapitre I Généralité sur l'oxyde d'yttrium

Cette structure composée de 1/4 de cubes S_6 et 3/4 de cubes C_2 compte 80 atomes par maille [15]. Les atomes d'oxygène sont disposés à six des huit coins d'un cube déformé autour de chaque ion métallique [12]. Leurs mailles élémentaires sont représentées en (Figure I.4). Le Tableau I.5 regroupe les principales propriétés des phases cubiques et monocliniques de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 .

Phase Y_2O_3	Paramètre de maille	Groupe d'espace	Sites cationiques
Cubique	10.60 Å	Ia-3	2 Sites de symétrie locale C_2 et S_6
Monoclinique	a = 13.89 Å b = 3.49 Å c = 8.61 Å	C2/m	3 Sites de symétrie de groupe ponctuel Ca non équivalents

Tableau I.5 Représentation de quelques propriétés des phases cubique et monoclinique de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 [14].

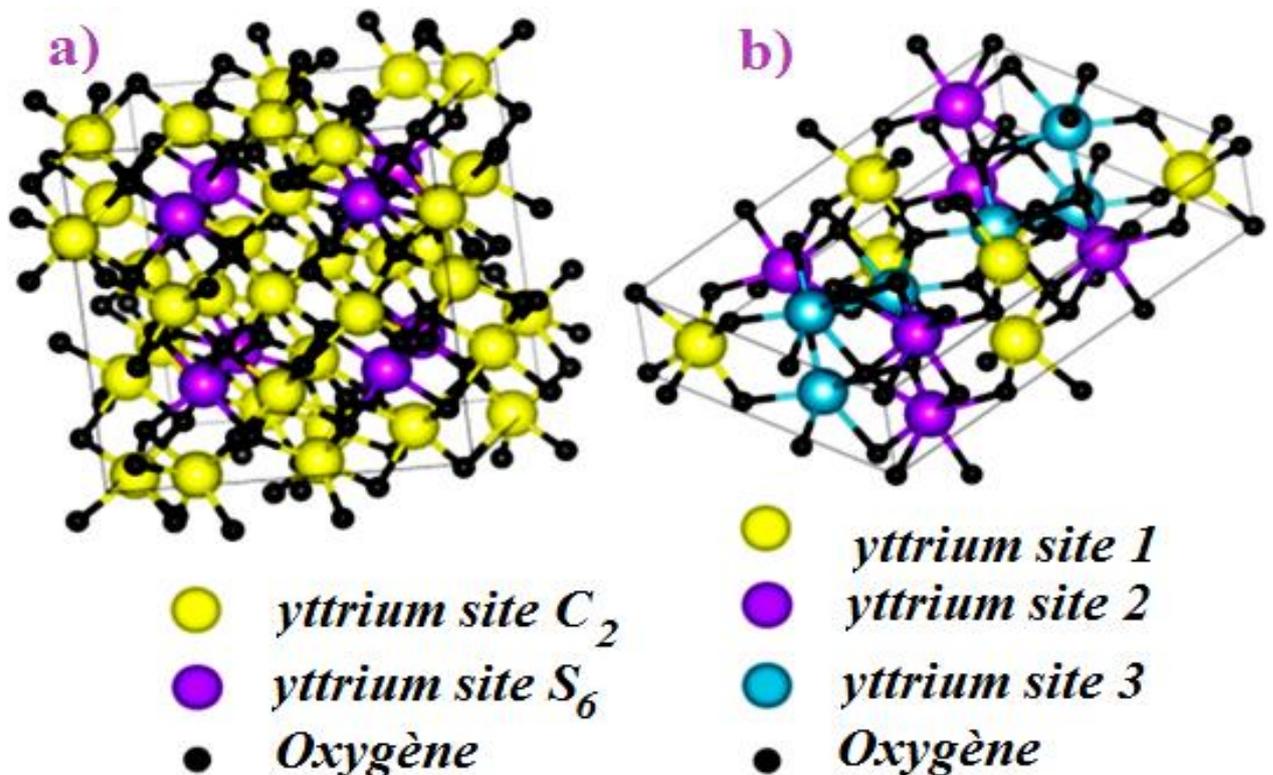


Figure I.4 Représentation d'une maille élémentaire de la phase cubique : (a) et de la phase monoclinique : (b) de Y_2O_3 avec les différents sites mis en jeu [14]

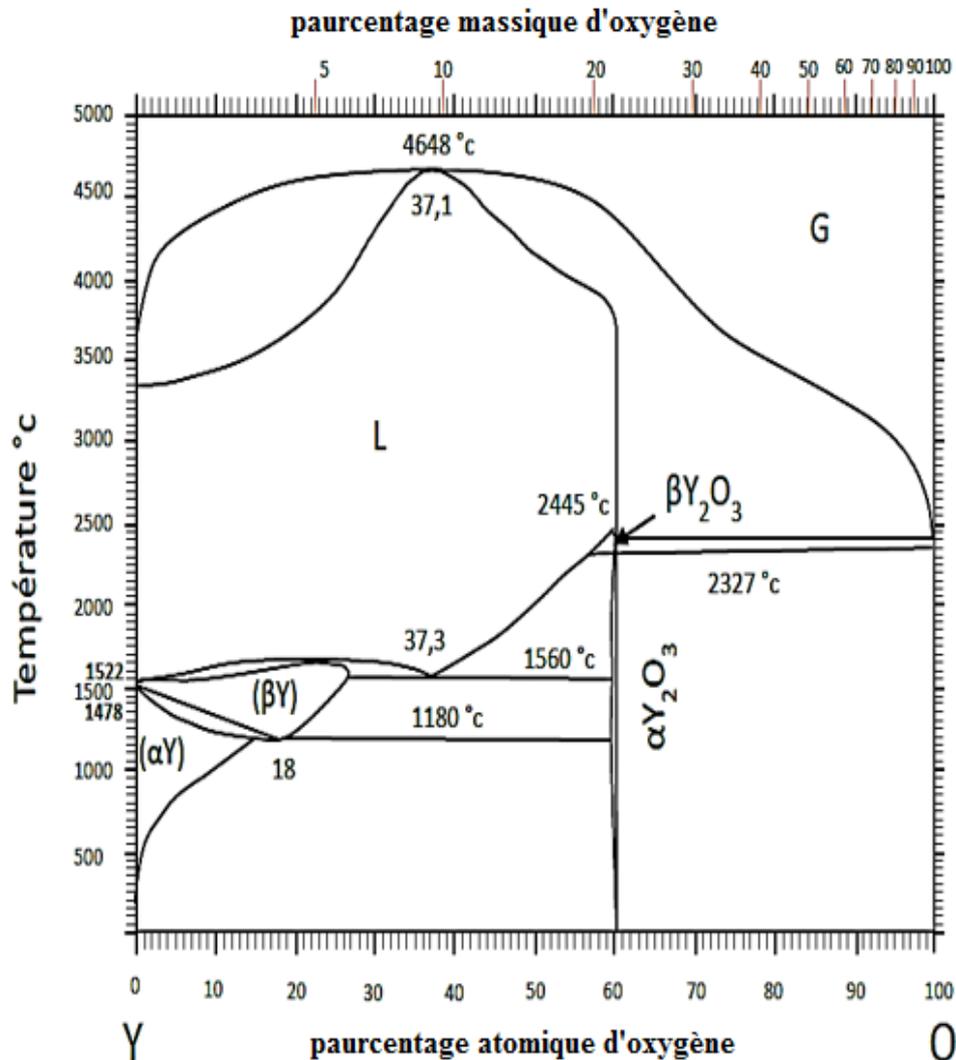


Figure I.5 Diagramme des phases d' Y_2O_3 [3].

I.3.3.2 Propriétés optiques [8,14 ,16] :

L'oxyde d'yttrium est un matériau luminescent à faible absorption, il est thermiquement et chimiquement stable, sa constante diélectrique est élevée (9-14) ainsi que son indice de réfraction (1.7-1.9), il a aussi une large plage de transparence de l'UV à l'IR (0.2 à 8 μm), une grande bande interdite (5.6 eV), une excellente conductivité thermique et une faible énergie de phonon.

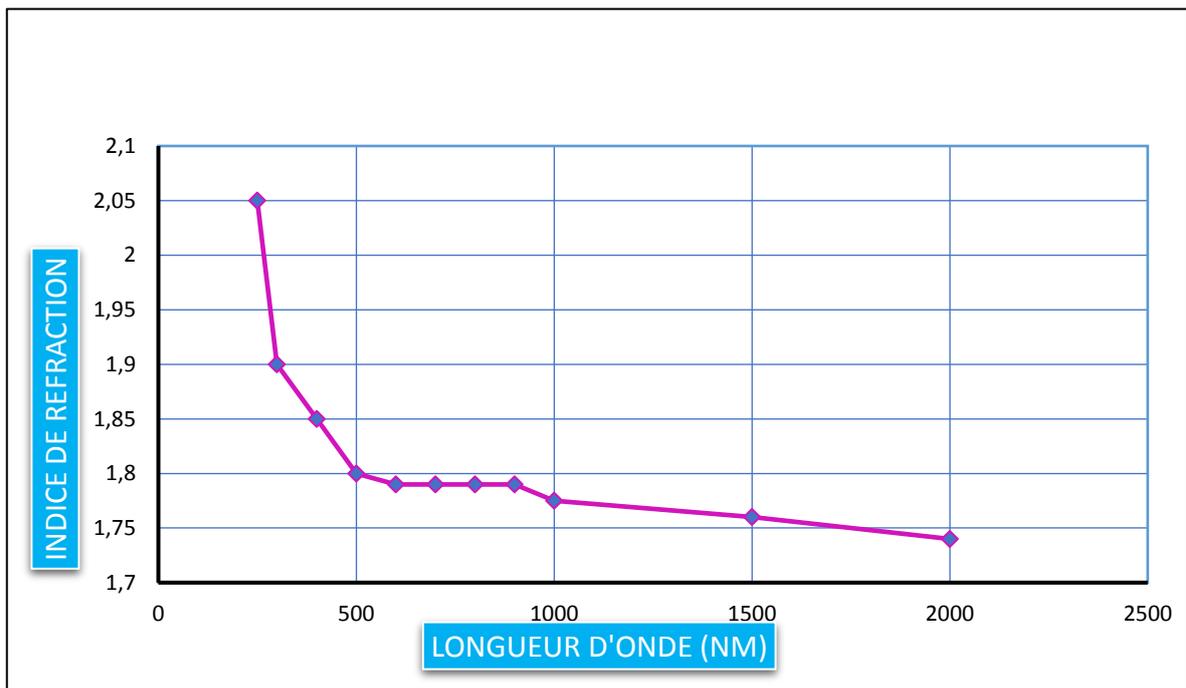


Figure I.6 Indice de réfraction pour l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 en fonction de la longueur d'onde.

➤ Luminescence :

L'oxyde d'yttrium dopé à l'euporium ($Y_2O_3 : Eu^{3+}$) est un phosphore à émission rouge bien connu, largement utilisé dans divers domaines. Récemment, les matériaux $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ ont été suggérés comme convertisseur de photons à émission rouge pour générer une émission de lumière blanche avec des diodes électroluminescentes (DEL) proches de l'ultraviolet (UV) ou UV en raison de la forte absorption de la lumière dans la région UV de l'activateur Eu^{3+} . L'oxyde d'yttrium dopé euporium es matériaux $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ implique des configurations électroniques 4f abondantes et des niveaux d'énergie riches dus à l'activateur de luminescence Eu^{3+} , ce qui présente des émissions de luminescence efficaces avec une excellente qualité de couleur. La figure I.7 présente les émissions PL d'oxyde d'yttrium dopé euporium à différents taux de concentrations obtenus par Wang et Zhu [17].

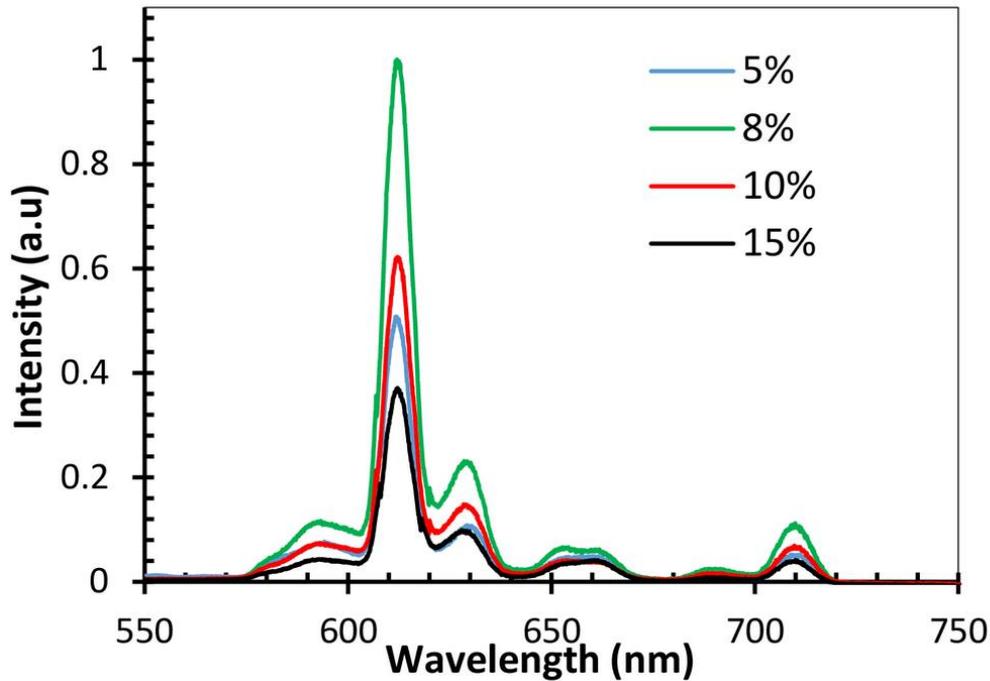


Figure I.7 Emissions PL d'oxyde d'yttrium dopé europium à différents taux de concentrations [17].

I.3.3.3 Propriétés électriques :

L'oxyde d'yttrium est un matériau isolant [12]. Il a une résistivité électrique élevée (10^{11} - 10^{12} Ω .cm) [18]. 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 [19].

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

O : $1s^2 2s^2 2p^4$.

Y : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^1 5s^2$.

Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 5s de l'yttrium forment la bande de conduction [10].

I.3.4 Domaines d'applications de l'oxyde d'yttrium :

Les matériaux luminescents présentent des applications prometteuses au premier plan dans les dispositifs optoélectroniques, l'affichage sur panneau, l'analyse et l'imagerie

biomédicale les technologies de l'information quantique et l'amélioration des propriétés supraconductrice [20]. En outre on trouve d'autres applications :

a) L'industrie Laser :

Les terres rares incorporées dans les milieux à haut indice de réfraction permettent l'amélioration de la luminescence dans les dispositifs optoélectroniques [21]. En particulier, L'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) a reçu une attention particulière ces dernières années [22].

b) L'électronique :

L'oxyde d'yttrium est utilisé dans la fabrication des diviseurs de semi-conducteur à isolant métallique (MIS), les grilles de transistor, les condensateurs à base des semi-conducteurs à oxyde métallique (MOS), les diélectriques de grille de mémoire dynamique (DRAM) et les afficheurs électroluminescents (LED) [12].

c) La métallurgie :

L'oxyde d'yttrium (yttria) est ajouté à l'oxyde de zirconium en faible quantité (zircone) pour stabiliser la structure cristalline de la zircone blindée [23]. En plus, le revêtement du verre avec une couche fine d'oxyde d'yttrium le rend plus résistant à la chaleur et aux chocs mécaniques, ainsi qu'il améliore ses propriétés optiques, ce type de verre traité est utilisé largement dans la fabrication des objectifs des appareils photo de haute qualité.

d) Les céramiques :

L'oxyde d'yttrium est utilisé dans la fabrication des supraconducteurs ($YBaCuO$), qui sont des oxydes métalliques qui conduisent l'électricité sans perte d'énergie à basse température [24].

Autres applications :

- L'oxyde d'yttrium est utilisé dans la fabrication des sondes d'oxygène dans les systèmes d'échappement des automobiles [25].
- L' Y_2O_3 est utilisé dans les filtres à micro-ondes, ainsi que dans les technologies des radars et des communications [26].

Chapitre I Généralité sur l'oxyde d'yttrium

- L' Y_2O_3 est utilisé dans la fabrication de luminophores rouges pour les tubes cathodiques de télévisions couleurs.

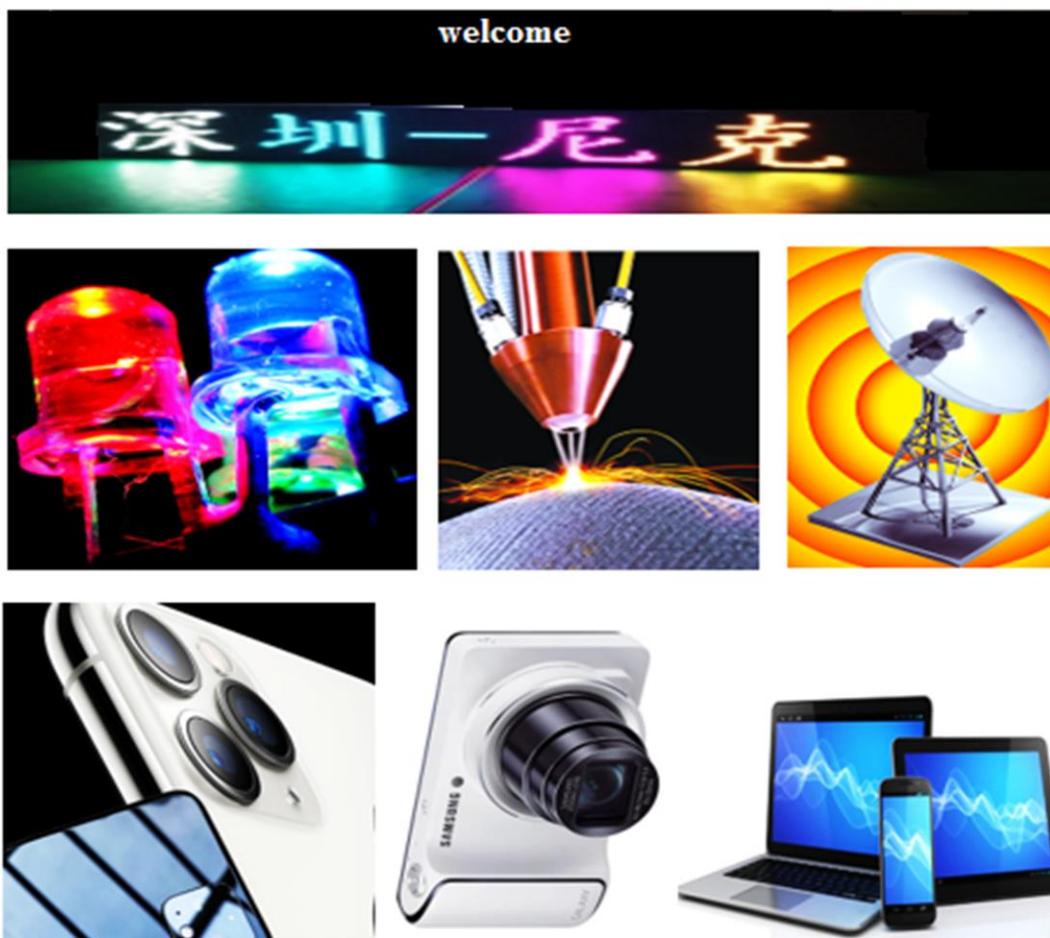


Figure. I.8 Quelques applications de l' Y_2O_3 .

Référence :

- [1] L. Louiza, « Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopée par différents oxydes ». Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, 2012.
- [2] S. Sebai, « synthèse et caractérisation de polyphosphates (Li / Na / K) (Y, La, Ln) (PO₃)₄ (Ln=Eu³⁺, Sm³⁺). Etude des propriétés de luminescence sous excitation VUV-UV, Université de Tunis El Manar-Français, 2018.
- [3] B. Touati, « élaboration et caractérisation des films minces d'oxyde d'yttrium pur et dopés argent », Mémoire de master, Université de Jijel, 2020.
- [4] A. BOUKERIKA, « Elaboration par voie sol-gel et caractérisation des matériaux inorganiques de type grenat (Y, Lu)₃Al₅O₁₂ activés aux ions cérium », Thèse de doctorat, Université de Jijel, 2014.
- [5] Benjamina Solofoarison Stephan Rozes, « Contribution à l'extraction par attaque alcaline de terres rares à partir de la monazite de Madagascar », Mémoire de master, université d'antananarivo, 2016.
- [6] M. David Nicolas, « Etude d'agrégats d'oxydes de terres rares », Thèse de doctorat, université Claude Bernard - Lyon 1, 2007.
- [7] R. J. Gaboriaud, M. Boisson, « plasticité du sesquioxyde d'yttrium (Y₂O₃) par microindentation », Revue de physique appliqué.
- [8] D. F. Bezuidenhout et R. Pretorius, The optical properties of evaporated Y₂O₃ films, 139 (2), 1986, pp. 121-132.
- [9] S. Fanti « élaboration et caractérisation des films minces d'oxyde d'yttrium pur et dopés cérium » Mémoire de Master, Université de jijel, 2017.
- [10] R. David Lide, W. M. Mickey Haynes, CRC Handbook of Chemistry and Physics : Section 1, Basic Constants, Units, and Conversion Factors ; Electron Configuration of Neutral Atoms in the Ground State, 90th Edition, CRC Press Inc, Floride, 2009 USA.
- [11] A. Bouksibat, « Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées Y_b » Mémoire de Master, Université de jijel, 2013.
- [12] S. Bar, Crystalline Rare-Earth-doped Sesquioxyde PLD-Films on alpha-Alumina : préparation and characterization, édition Cuvillier Verlag, 2004, Hamburg, Allemagne.
- [13] R. J. GABORIAUD et al : Etude des dislocations par microscopie électronique dans l'oxyde d'yttrium (Y₂O₃) monocristallin déformé plastiquement.
- [14] M. Scarafagio, « Elaboration et caractérisation de couches nanométriques d'oxyde d'yttrium dopées terres rares pour les technologies quantiques », Thèse de doctorat, Université Sorbonne, 2019.
- [15] S. Lechevallier, « Synthèse et caractérisation de nanoparticules luminescentes à base de lanthanides », Thèse de doctorat, Université Toulouse, 2010.

- [16] A. Peeva et al, Rare-earth implanted Y_2O_3 thin films.
- [17] W. Wang et P. Zhu, Optics Express, Vol. 26, Issue 26, (2018), pp. 34820-34829.
- [18] R. Ivanic et al, Properties of Y_2O_3 Thin Films applicable in microelectrochemical cells, Journal of electricalengineering, Vol.54, N.3-4, 2003, pp83-87.
- [19] X. Yong-Nian et al, Electronic, structural, and Optical properties of crystalline yttria, Phys. Rev. B 56, 14993 –15000, 1997.
- [20] M. Wang et al, Topological luminophor $Y_2O_3 : Eu^{3+}+Ag$ with high electroluminescence performance
- [21] I. Benammar et al, The effect of rare earth element (Er, Yb) doping and heat treatment on suspension stability of Y_2O_3 nanoparticles elaborated by sol-gel methode, Journal of materials research and technology,
- [22] KN. Venkatachalaiah et al, Mimosa pudica (L) assisted green synthesis and photoluminescence studies of $Y_2O_3 : Mg^{2+}$ nanophosphors for display applications.
- [23] Y. Song et al, Erratum to enhanced mechanical properties of 3 mol% Y_2O_3 stabilized tétragonal ZrO_2 incorporating tourmaline particles, ceramics international 46 (2020) 12902.
- [24] C. Wu et al, Préparation of $YBa_2Cu_3O_{7-x}/Y_2O_3/YBa_2Cu_3O_{7-x}$ trilayer films using Sol-Gel Method, Journal of Superconductivity and novel magnetism volume 30, pages 1719–1725 (2017).
- [25] X. Wang et al, A limiting curent oxygène sensor constituted of $(CeO_2)_{0.95}(Y_2O_3)_{0.05}$ as solide électrolyte layer and $(CeO_2)_{0.75}(ZrO_2)_{0.25}$ as dense diffusion barrier layer, sensors (Basel), 2019 ;19(16) :3511.
- [26] S. Alam et al, Rare Métal Technology 2016, Springer edition, 2016, switzrland.

Chapitre II

Méthodes d'élaboration
et techniques de caractérisation
des films minces

II.1 Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter les techniques de caractérisation des couches minces à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie UV-Visible, la Photoluminescence ainsi que la méthode des quatre pointes, rappelons d'abord en premier quelques explications des principaux termes employés lorsque l'on étudie la chimie du sol-gel, ensuite nous allons citer les différentes méthodes d'élaboration des couches minces, ainsi que notre attention sera porter sur la méthode sol-gel.

II.2 Terminologies et définitions :

II.2.1 Couche mince :

Par principe une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette faible distance entre les deux surfaces limite, Cette quasi bi-dimensionnalité entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques la figure II.1

Représente la structure d'une couche mince [1].

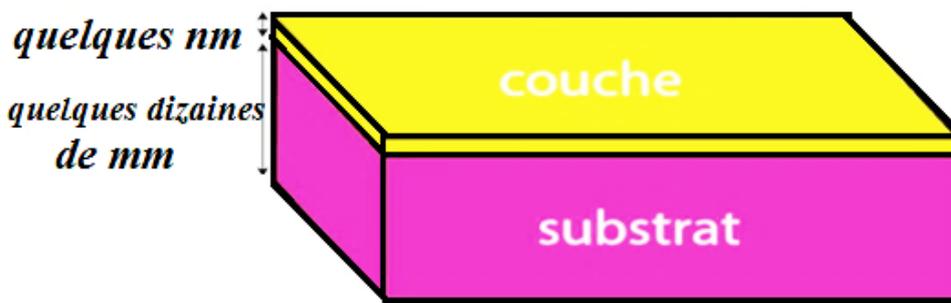


Figure II. 1 Structure d'une couche mince [2].

II.2.2 Sol :

Le sol est une suspension ou une dispersion homogène et stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation.

II.2.3 Gel :

Le gel est un réseau tridimensionnel qui emprisonnera le solvant.

Il existe deux types de gel [3] :

- gel colloïdal : constitué de particules colloïdales.
- gel polymérique : constitué de macromolécules.

II.2.4 Transition Sol-gel :

Au cours de la polymérisation il y a création d'amas polymériques dont la taille croît avec le temps, lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie c'est-à-dire la taille du récipient la viscosité devient également infinie c'est le point de transition sol-gel. Ce point est illustré sur la figure II.2 A partir de cet instant, l'amas continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Une fois que toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé [4].

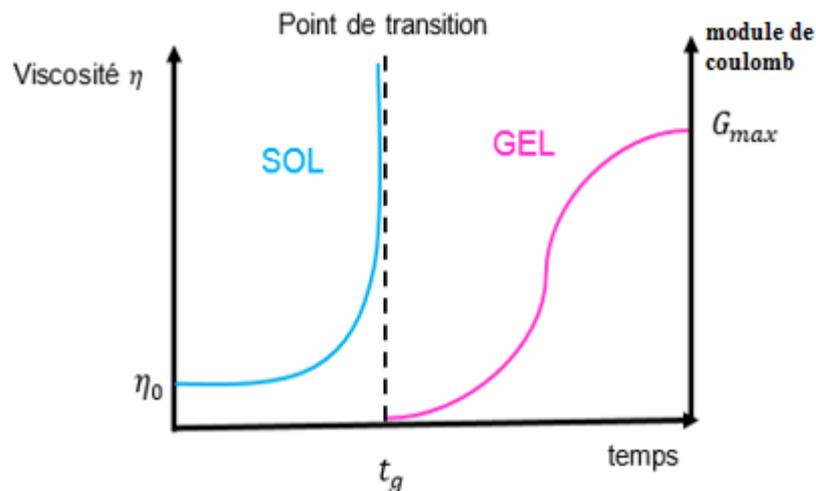


Figure II. 2 Evolution de la viscosité η de la solution et du module d'élasticité G du gel.

La figure II.2 présente l'évolution de la viscosité de sol et le module de coulomb G du gel en fonction du temps : quand le gel est formé, la viscosité devient infinie et la constante élastique tend vers sa valeur maximale [5].

II.2.5 Séchage : [6,7]

Opération d'extraction du liquide contenu dans les pores du gel

❖ Séchage conventionnel :

Séchage classique (évaporation normale) à pression atmosphérique et à température ambiante correspond à la formation de xérogel (gel dont la forme finale contient peu ou pas de milieu de dispersion utilisé. C'est un matériau très peu poreux, voire dense).

❖ Séchage supercritique :

Séchage en condition critique conduit à la formation d'aérogel (solide très poreux formée à partir d'un gel dans lequel le liquide est remplacé par un gaz).

II.2.6 Recuit :

Le recuit est un traitement thermique constitué d'un chauffage, d'une phase de maintien de la température, d'un refroidissement et éventuellement d'une période de réchauffe la figure II.3 représente le cycle thermique de recuit [8].

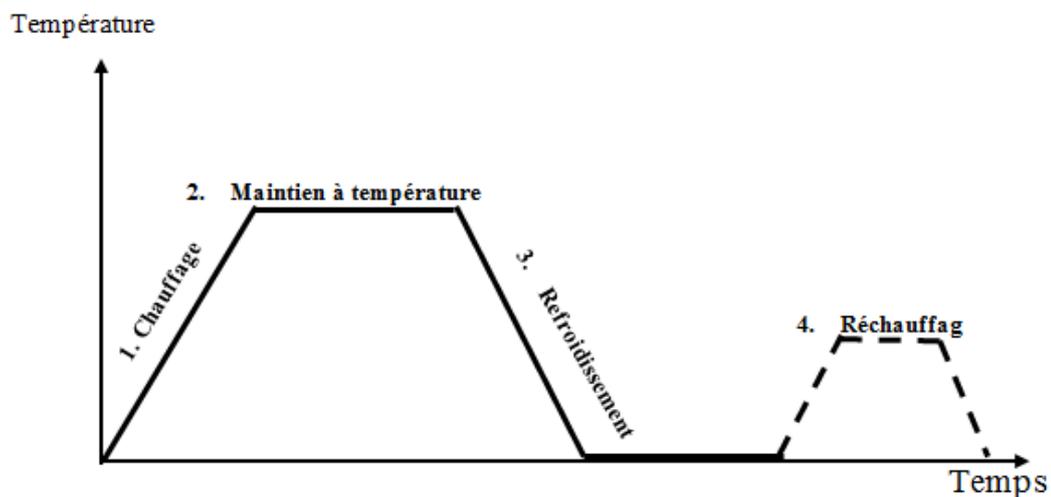


Figure II.3 Cycle thermique de recuit.

II.3 Méthodes de dépôt de couches minces :

Les dépôts de couches minces sur des substrats dépendent du type d'application désiré. Ils peuvent être réalisés selon des procédés chimiques ou physiques au moyen des techniques résumées ci-dessous [9].

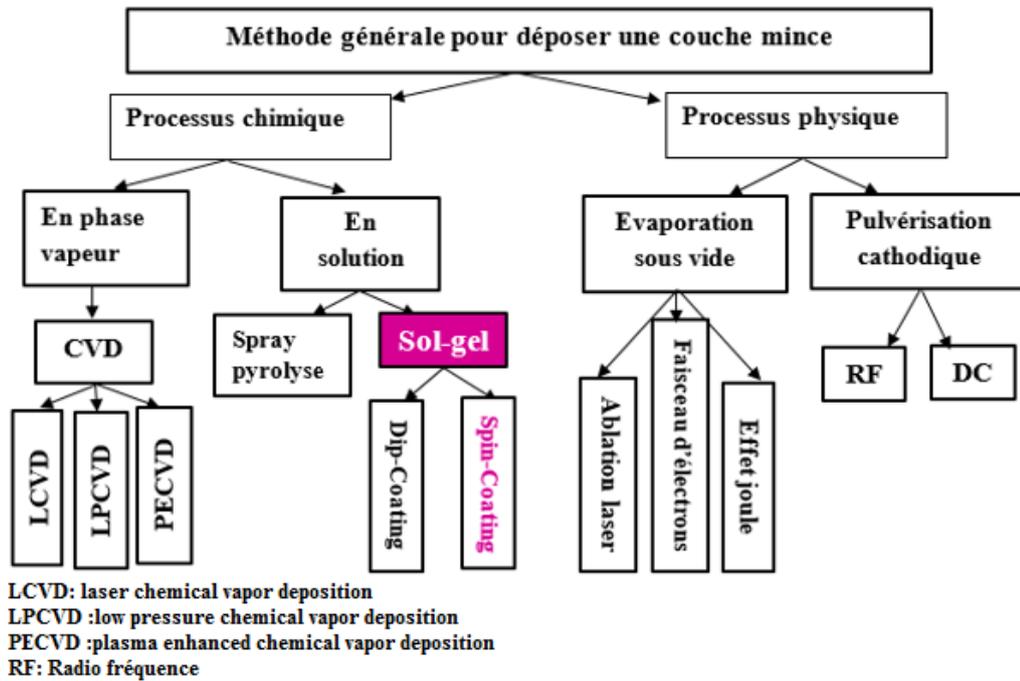


Figure II.4 Quelques méthodes de dépôt de couches minces.

II.3.1 Méthode sol-gel :

II.3.1.1 Description :

Le processus sol-gel est connu depuis plus de 150 ans grâce aux travaux d'Ebelen, qui a été le premier à décrire la synthèse de la silice à partir d'un alcoxyde de silicium [10]. Ce procédé a été employé pour produire de vastes gammes de compositions (des oxydes la plupart du temps) sous diverses formes : poudres, fibres, enduits, couches minces et membranes poreuses.

Le principe de base du procédé sol-gel est donc le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide à température ambiante par un ensemble de réactions chimiques [4].

Les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à partir de deux voies l'une des voies est obtenue à partir d'un alcoxyde métallique dissout dans un solvant organique on parle de la Voie métallo-organique ou polymérique. L'autre est obtenue sauf si les précurseurs utilisés sont des sels métalliques tels que les nitrates, les sulfates, les chlorures, ou encore les acétates en solution aqueuse. C'est la voie inorganique ou colloïdale. La première voie est la plus utilisée vu la facilité de contrôle de la réaction mais elle est coûteuse par contre la deuxième moins chère mais difficile à contrôler. Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse

qui a pour but d'engendrer des fonctions réactives hydroxy M-OH à partir de fonctions alcoxy M-OR puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M, les deux cas conduisant à un gel mais dans des conditions très différentes pour chaque famille de précurseurs [11]. La figure (II.5) résume le principe du procédé sol-gel.

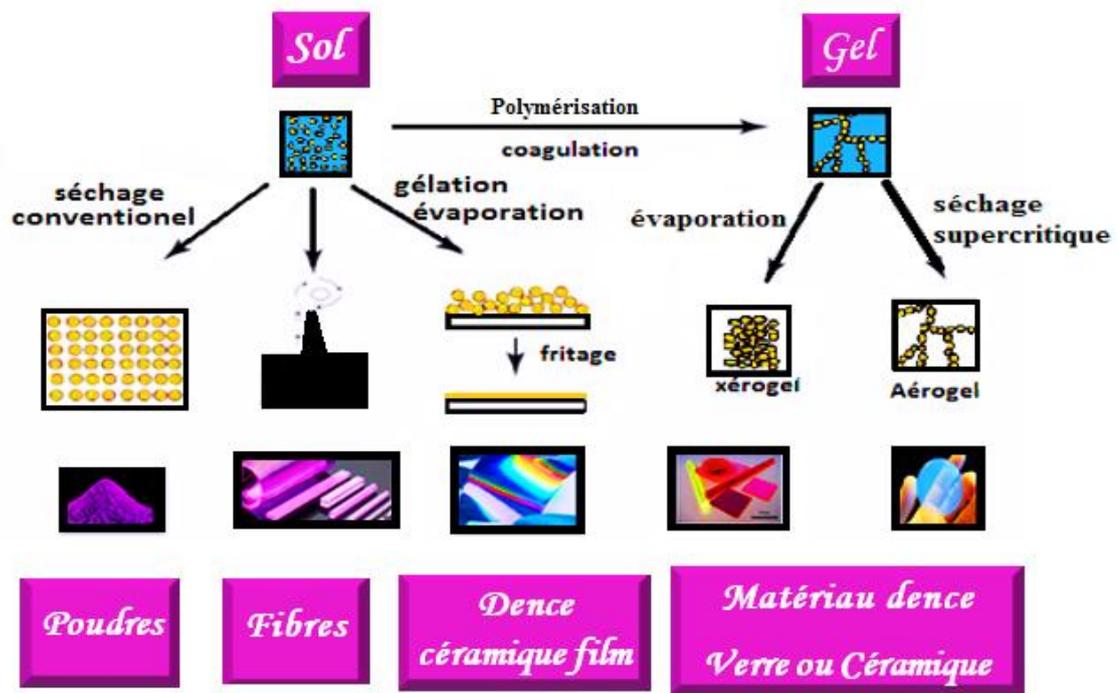


Figure II.5 Principe du procédé sol-gel [12].

II.3.1.2 Paramètre mis en jeu dans le procédé sol-gel :

Parmi les paramètres qui ont une influence sur les réactions on peut citer :

➤ **Température :**

Une élévation de la température accroît les cinétiques de réactions [13].

➤ **Nature du solvant :**

Le solvant joue le rôle important dans le procédé sol-gel et il est primordial d'utiliser un solvant comme milieu réactionnel qui permettra la solubilisation des espèces réactives. En variant la concentration du précurseur, on arrive à modifier la densité des gels. Les solvants polaires tels que les alcools sont très efficaces. [10].

➤ **Ph :**

En présence d'acide ou de base les vitesses de réactions d'hydrolyse et de condensation varient notamment avec la concentration en catalyseur et donc avec le pH. La figure II.6 suivante indique que la réaction d'hydrolyse est rapide à forte concentration en catalyseur acide ou basique, tandis que la réaction de condensation est plus rapide à pH neutre [4].

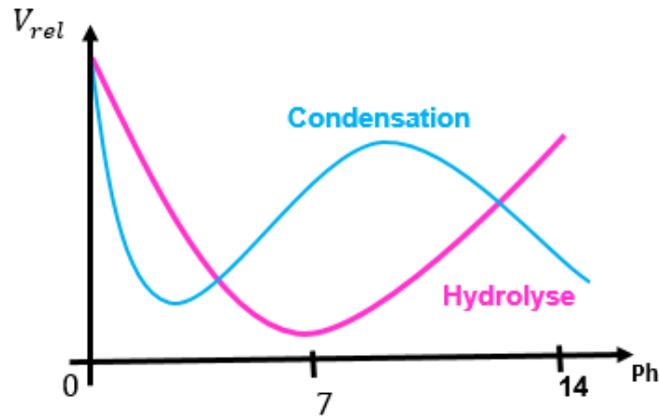


Figure.II.6 Evolution des vitesses de réaction en fonction du Ph [12].

II.3.1.3 Avantages et inconvénients [13] :

Avantages :

- Production des céramiques ou des verres avec une plus grande pureté et une meilleure homogénéité que les procédés conventionnels à hautes températures.
- Fabrication de films minces par des techniques simples et peu coûteuses.
- Réduction l'encombrement et la consommation de matière.
- La réalisation des revêtements multi-composants.
- Le choix de dépôt sur une face ou deux faces dans seule opération.
- Les précurseurs peuvent être liquides ou solides, pour la plupart, solubles dans des solvants usuels. Il est donc possible de préparer des mélanges homogènes.
- Le dosage de chaque élément dans la solution peut se faire très facilement en ajustant la concentration des précurseurs.
- La possibilité de dépôt sur une grande variété de substrats.
- La possibilité de former des multicouches.

Inconvénients :

- Temps du processus relativement long.
- Grande difficulté pour réaliser des revêtements homogènes épais.
- L'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres.
- Le plus grand inconvénient de la méthode dite Spin-Coating réside dans le rendement de la solution utilisée. En effet, le procédé Spin-Coating utilise seulement 2 à 15 % de la solution versée sur le substrat.

II.3.2 Spin-Coating : Méthode choisie pour le dépôt des films

Bornicide divise la procédure de Spin-Coating en quatre étapes [14] :

□ 1^{ère} étape : dépôt de la solution sur le substrat

Cette étape consiste à verser quelques gouttes de la solution au centre du substrat à l'aide d'une pipette. L'utilisation d'un micro – filtre s'avère parfois nécessaire afin d'éliminer les particules qui sont précipitées dans la solution, et qui pourraient entraîner des défauts dans la couche déposée. Il est important dans cette étape de s'assurer que la quantité du sol versé est suffisante pour recouvrir toute la surface du substrat, et par la suite éviter la présence des zones non recouvertes en matière.



Figure II.7 Dépôt de la goutte.

□ 2^{ème} étape : rotation accélérée du substrat (Spin –up)

La seconde étape consiste à accélérer le substrat dans son mouvement de rotation jusqu'à sa vitesse de rotation finale désirée (typiquement entre 300 et 4000 tr/min). Grâce à la force centrifuge générée par la rotation du substrat le liquide à s'étaler radialement vers l'extérieur et à recouvrir la totalité du substrat.

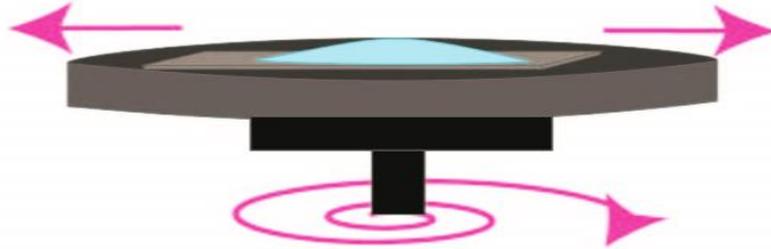


Figure II.8 Mise en rotation du substrat.

□ 3^{ème} étape : rotation à vitesse constante (Spin- Off)

Dans la troisième étape, le substrat tourne à une vitesse constante (phase uniforme) et les forces visqueuses de la solution dominent le comportement d'amincissement de la couche liquide qui se fait graduellement (l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes). Emslie, Bonner et Peck ont décrit l'épaisseur h obtenue à un instant t par une loi simple [14,2].

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

- 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.



Figure II.9 L'excès de solution est éjecté.

□ 4^{ème} étape : évaporation

Dans cette dernière étape, le substrat tourne à vitesse décroissante –phase décéléré-, et l'évaporation des solvants domine le comportement d'amincissement de la couche. L'évaporation du solvant active les réactions d'hydrolyse et de condensation menant à la formation d'un film gélifié [14].

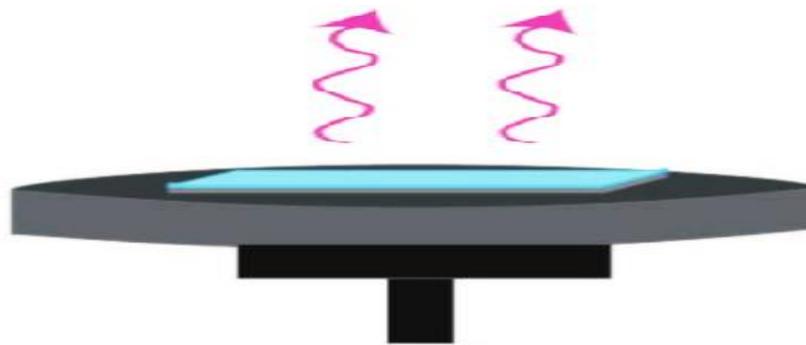


Figure II.10 Evaporation du solvant.

II.3.3 Trempage-Tirage ou Dip-Coating :

Cette méthode consiste à immerger le substrat dans la solution et à le Retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière (figure II.11) Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux [11].

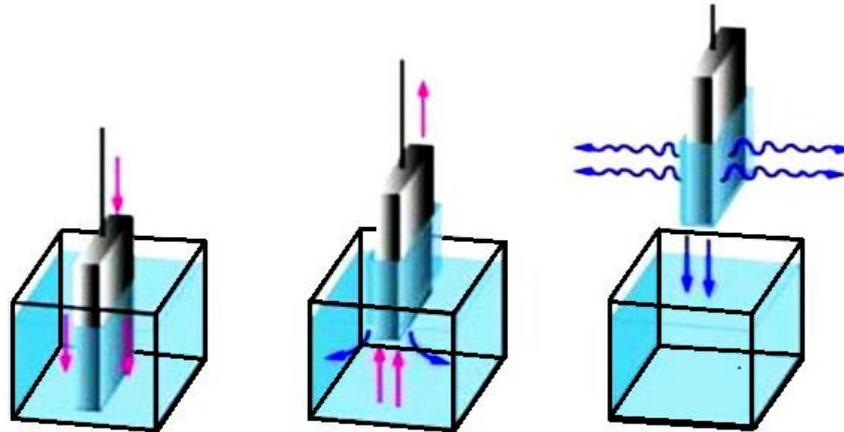


Figure II.11 dépôts de couches minces par trempage-tirage [15].

II.3.4 La pulvérisation (Spray-Coating) :

Une solution de plusieurs composés réactifs vaporisée puis projeté à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation thermique de la réaction chimique entre les composés réactifs et le substrat. L'expérience peut être réalisée soit à l'air soit sous atmosphère contrôlée la figure II.12 représente le principe de spray-coating [9].

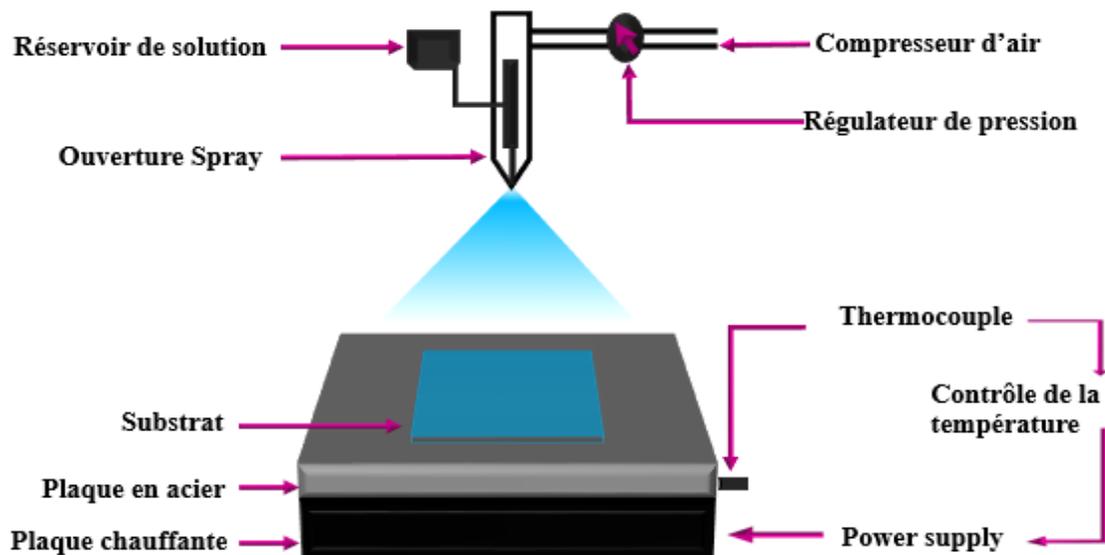


Figure II.12 Principe de spray-coating [16].

II.4 Techniques des caractérisations des couches minces :

II.4.1 Diffraction des rayons X :

II.4.1.1 Principe :

Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (figure II.14). La diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg c'est dessus est vérifiée [3] :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{II.1}$$

Où :

d_{hkl} : La distance interréticulaire.

θ : L'angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : L'ordre de la diffraction.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

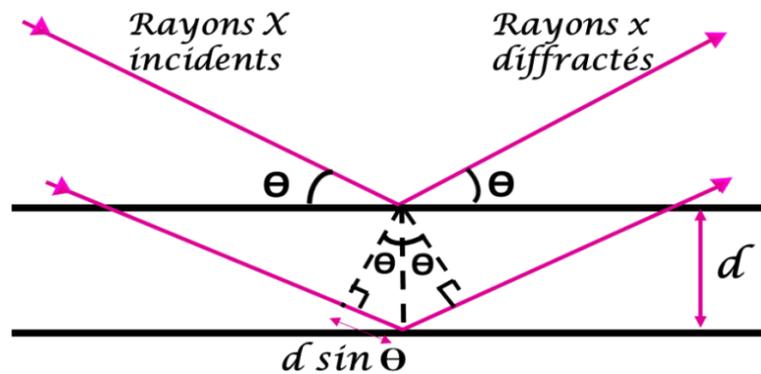


Figure II.14 Schéma illustrant le principe de diffraction des rayons X.

Un balayage des angles est effectué. Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans (hkl) où la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée. Une fois les photons détectés, le compteur les transforme en charge

électrique, puis ils sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction [17]. Le diffractomètre utilisé dans notre étude est de type Rigaku Mini Flex utilisant une radiation de longueur d'onde $1,54 \text{ \AA}$ pour la raie k_{α} du cuivre (figure II.15).



Figure II.15 Diffractomètre de rayons X type Rigaku Mini Flex.

II.4.1.2 Mesure des paramètres structuraux :

◇ Paramètres de maille :

Dans le cas d'un réseau cubique, le paramètre de maille est relié aux indices (h k l) par la relation suivante [18] :

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

◇ La taille des cristallites :

L'analyse des pics du diffractogramme permet de calculer la taille des grains par la formule de Scherrer [19] :

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

D : la taille moyenne des cristallites (taille des grains)

β : la largeur à mi-hauteur exprimée en radian

θ : l'angle de diffraction

λ : la longueur d'onde des rayons X utilisé.

Les paramètres β et Θ sont représentés sur la figure II.16

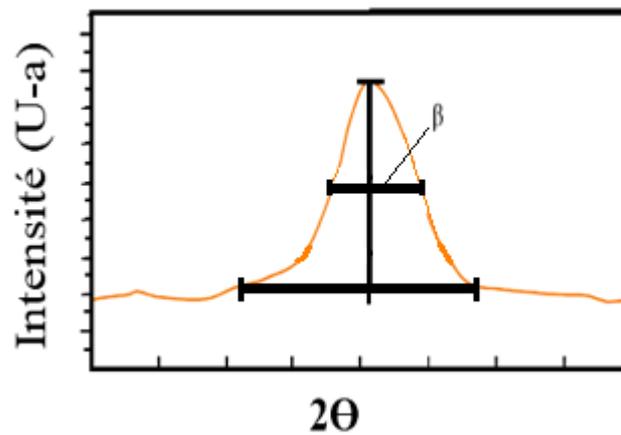


Figure II.16 Largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction des rayons X [2].

◇ **Les contraintes** [20] :

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

◇ **La densité de dislocation** [20] :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad \text{II.5}$$

◇ **Le nombre des cristallites** : [19]

Le nombre des cristallites par unité de surface est donné par la relation :

$$N_c = \frac{d}{D^3} \quad \text{II.6}$$

II.4.2 Spectroscopie UV-Visible :

II.4.2.1 Principe :

La spectroscopie UV-Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine spectral de l'UV-Visible et proche infrarouge (200-1000 nm). Le principe (figure II.17) du spectrophotomètre UV-Visible consiste en une source constituée de deux lampes :

- Lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (Ultraviolet).
- Lampe au tungstène qui permet de sélectionner des ondes de 400 à 1000 nm (visible et PIR), qui permettent un continu d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible.

Le spectrophotomètre est constitué aussi d'un monochromateur composé de deux fontes, une fonte d'entrée et une autre de sortie, qui permettent de sélectionner les longueurs d'ondes, et de faire un balayage de la gamme. Le faisceau de photons réfléchi sur un miroir qui synchronise le mouvement puis il traverse l'échantillon et la référence, à la fin l'amplificateur permet de comparer l'intensité de sortie par rapport à celle d'entrer [21].

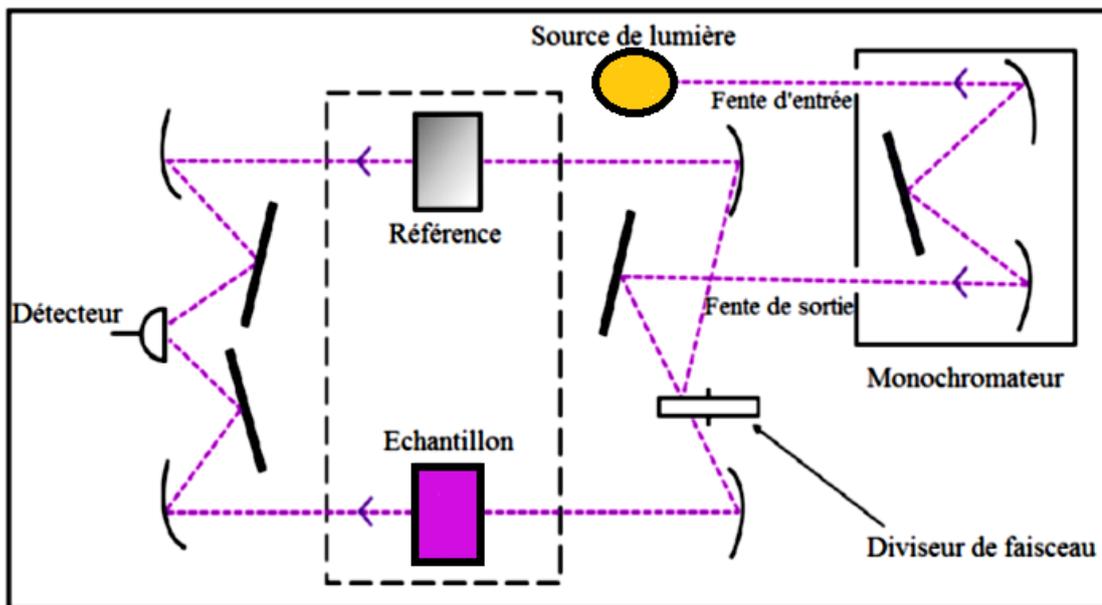


Figure II.17 Principe de fonctionnement des spectrophotomètres U-V visible [22].

II.4.2.2 Mesure des paramètres optiques :

◇ La transmittance [23] :

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} \quad \text{II.7}$$

- T : la transmittance
- I : l'intensité lumineuse transmise
- I₀ : l'intensité lumineuse incidente
- α : le coefficient d'absorption
- d : l'épaisseur de la couche

◇ L'épaisseur de la couche [24] :

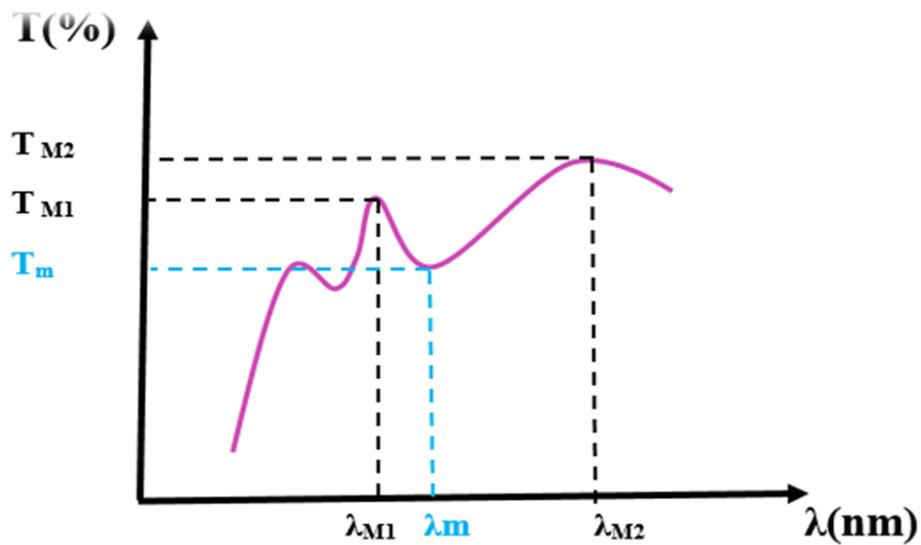


Figure II.18 Méthode des franges d'interférences pour le calcul de l'épaisseur.

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad \text{II.8}$$

n_1 et n_2 sont des indices de réfraction de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 , n_1 et n_2 sont tirés de la relation :

$$n_{1,2} = [N_{1,2} + (N_{1,2}^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \quad \text{II.9}$$

Et $N_{1,2}$ peut être calculé par la relation :

$$N_{1,2} = 2S \left[\frac{(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} \right] + \left(\frac{s^2 + 1}{2} \right) \quad \text{II.10}$$

Soit λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes de deux maxima T_{M1} et T_{M2} les transmittances respectives, T_m : la transmittance du minima et S : indice de réfraction du substrat.

◇ **Coefficient d'absorption [25] :**

Pour déterminer le coefficient d'absorption nous avons utilisé la relation de Bougue Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement ; la loi de Beer :

$$T = e^{-\alpha d} \quad \text{II.11}$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad \text{II.12}$$

Si la transmittance est exprimée en (%) le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \quad \text{II.13}$$

◇ **Coefficient d'extinction [25] :**

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad \text{II.14}$$

◇ **Le gap optique [22] :**

Pour déterminer les valeurs du gap d'un matériau, plusieurs approches sont possibles selon qu'il se présente sous forme d'une couche mince. Souvent, le spectre d'absorption de l'échantillon est enregistré en mode transmission. Le gap optique est déterminé en appliquant le modèle de Tauc dans la région de la haute absorption :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad \text{II.15}$$

A : constante

E_g [eV] : gap optique

hν : l'énergie d'un photon

Pour un matériau à gap direct $n = 1/2$ et pour un semi-conducteur à gap indirect $n = 2$

Ainsi, si l'on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon E sachant que :

$$E = h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})} \quad \text{II.16}$$

Et que l'on prolonge la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $(\alpha h\nu)^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g (figure II.19).

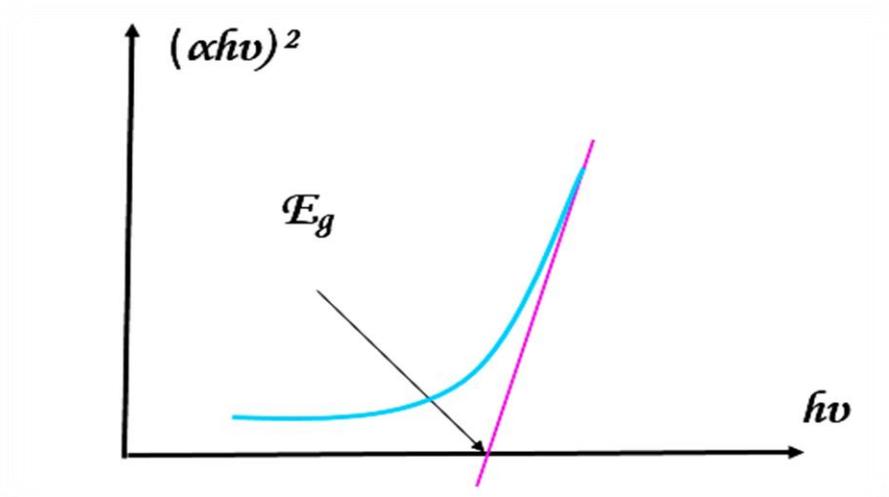


Figure II.19 : détermination du gap d'énergie [24].

II.4.3 La photoluminescence (PL) :

II.4.3.1 Principe [15] :

Le principe de la PL est d'exciter des électrons de la bande de valence avec un photon d'une énergie supérieure, de telle sorte qu'ils se retrouvent dans la bande de conduction. L'excitation fait donc passer les électrons vers un état d'énergie supérieure avant qu'ils se reviennent vers un niveau énergétique plus bas avec émission d'un photon. Après un temps très court, l'électron se recombine et retourne dans la bande de valence en émettant un phonon

(lorsque le matériau est à gap indirect), d'un photon ou dans certains cas d'un électron Auger. La PL s'intéresse uniquement au cas où un photon est émis.

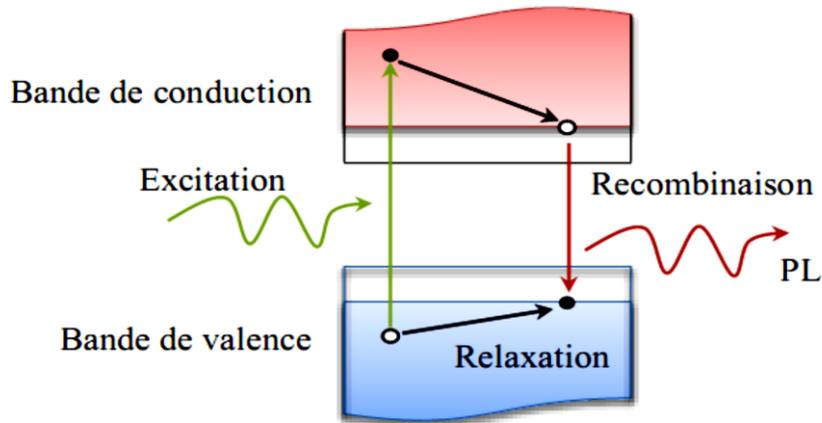


Figure II.20 Principe de la photoluminescence.



Figure II.21 Spectrophotomètre de luminescence-fluorescence (PL).

II.4.4 Méthode des quatre pointes :

II.4.4.1 Principe :

Dans la méthode des quatre pointes, on considère quatre pointes alignées, équidistantes d'une distance s petite par rapport aux dimensions de l'échantillon.

On envoie un courant I entre la pointe 1 et la pointe 4 (figure II.22) et on mesure la différence de potentiel V entre les pointes 2 et 3 [26].

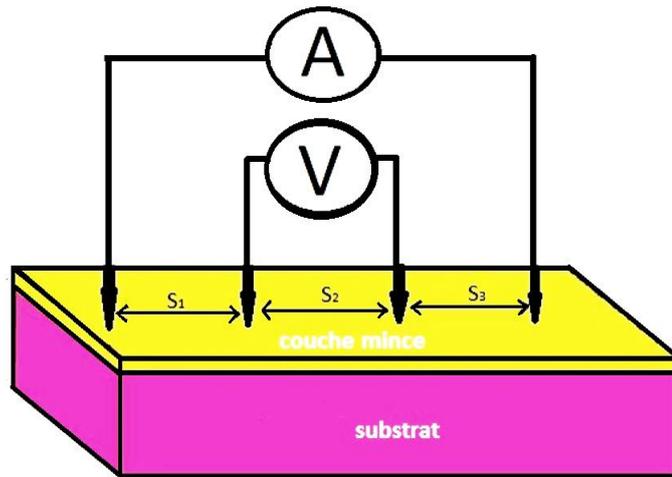


Figure.II.22 Schéma représentatif de la méthode des quatre pointes.

II.4.4.2 Mesure des paramètres électriques :

◇ La résistance carrée [27] :

$$R_C = \frac{\rho}{d} = \frac{V}{kI} \quad \text{II.20}$$

◇ La conductivité et la résistivité [28] :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = k \frac{I}{V.d} \quad \text{II.21}$$

σ : La conductivité $[(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}]$

ρ : La résistivité $[\Omega \cdot \text{cm}]$

I : Le courant [A]

V : La tension [V]

d : L'épaisseur [cm]

k : Constante qui dépend de la configuration de la mesure, de la taille de l'échantillon et de la géométrie de l'échantillon ($k = \frac{\ln 2}{\pi}$).

Références :

- [1] S. Abed, "Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par spray pyrolyse", Thèse de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2005.
- [2] B. Touati « élaboration et caractérisation des films minces d'oxyde d'yttrium pur et dopés argent » Mémoire de Master, Université de Jijel ,2020.
- [3] A. Bahmani, « synthèse, caractérisation et propriétés électriques d'oxydes mixtes dans les systèmes Sr-Ca-Bi-O et Sr-Sn-Ti-O » Thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf Oran 2012.
- [4] F. Collignon -cahier-techno-sol-gel, centre de ressources technologiques en chimie ,2008.
- [5] S. Rabaste, thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon 1, 2003.
- [6] Q. Trabelsi, étude des matériaux hybrides organiques-inorganiques élaborés par le procédé de sol-gel, thèse de doctorat, université de Reims Champagne-Ardenne ,2011.
- [7] K. Mouhli et K. Taraft, « Elaboration des couche minces de ZnO : Al par le procédé sol-gel », Mémoire DEUA, Université de Bejaia ,2010.
- [8] L. Amri, S. Oudihat « Synthétisation par voie sol-gel d'une poudre d'alumine », Mémoire de Master, Université de Bejaia ,2020.
- [9] M. Ayachi « Elaboration par la méthode sol-gel spin coating et caractérisations des couches minces de ZnO », Mémoire de Magister, Université de Jijel ,2011.
- [10] H. Hamitouche, F. Saoudi « encapsulation des protéines dans une matrice de silice par le procédé sol-gel » Mémoire de Master, Université Abderrahmane Mira Bejaïa ,2015.
- [11] S. Chalouche « propriétés des fenêtres optiques ZnO : Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS » Mémoire de Magister, université Ferhat Abbas Sétif ,2012.
- [12] I. A. Neacșu, A. I. Nicoara, O. R. Vasile et B. Ș. Vasile, Nanobiomaterials in Hard Tissue Engineering : Applications of Nanobiomaterials, 4 (2016), pp. 271-295.
- [13] C. Potdevin « Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nano structurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres » thèse de doctorat, université de Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2007.
- [14] M. Harzelli « élaboration et caractérisation des couches minces de NiO dopée par le potassium » Mémoire de Master, Université de Biskra ,2019.
- [15] Slimi. Ouidette, « Synthèse et caractérisations d'aérogels de ZnO et de couches minces nano composites ZnO/silice » Thèse de doctorat, Université Bejaïa ,2018.
- [16] G. E. Patil et al, Spray pyrolysis deposition of nanostructured tin oxide thin Films, isrn nanotechnology, Volume 2012, 275872, pp 15.

- [17] A. Boukerika, « Elaboration par voie sol-gel et caractérisation des matériaux inorganiques de type grenat (Y, Lu) $3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ activés aux ions cérium », Thèse de doctorat, Université Jijel, 2014.
- [18] K. Kamli « Elaboration et caractérisations physico-chimiques des couches de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain », Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider Biskra, 2013.
- [19] A. Djeloul « Elaboration et caractérisations d'une couche tampon ZnS pour les applications cellules solaire », Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf Oran, 2011.
- [20] L. Chibane-Boudjellal, « étude et élaboration du bisulfure de molybdène et du trioxyde de molybdène en couche minces en vue d'application photovoltaïque », Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2017.
- [21] S. Feltane, M. Roumili, « élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc déposées par voies chimique et physique », Mémoire de Master, Université Abderrahmane Mira Béjaia, 2016.
- [22] F. Labrèche, « Elaboration et caractérisation des films minces d'oxyde de titan pur et dopés Na et Ag », thèse de doctorat, Université de Jijel, 2018.
- [23] L. Baghriche, « élaboration et caractérisation des couche minces d'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique » thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, 2015.
- [24] S. Semmari, « l'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain (SnO_2) déposées par spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider Biskra, 2012.
- [25] A. Elkaiem, « contribution au développement des matériaux nano-composites à base de ZnO et polymère étude structural et optique », Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf Oran, 2015.
- [26] L. Saoudi, S. Hamza « effet de dopage sur la résistivité électrique des couches minces semi-conductrices », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, 2020.
- [27] L. Baouni, « étude des défauts d'irradiation induits par implantation ionique de Sb dans Si », Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2009.
- [28] Y. Hattab, « étude de l'évolution des propriétés électriques et thermiques de nanocomposites polymères-Argiles en milieux agressifs », thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf Oran, 2015.

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1 Introduction :

Ce chapitre se compose de deux parties, la première partie présente une description détaillée de toutes les étapes suivies pour la réalisation des dépôts de couches minces de Y_2O_3 pure et dopées ytterbium, en utilisant le procédé sol-gel et la technique de spin-coating (la tournette), tandis que la seconde partie présente les résultats obtenus et leurs interprétations.

III.2 Réalisation des couches minces d' Y_2O_3 pur et dopés ytterbium par spin coating :

III.2.1 Choix des produits chimiques :

Pour atteindre l'objectif fixé au début de ce travail, on doit d'abord choisir les produits chimiques utilisés pour la préparation des solutions de dépôts tels que les nitrates qui sont rangés dans la catégorie des sels métalliques. Le choix est porté aussi parmi les solvants sur le méthanol et parmi les catalyseurs sur l'acide nitrique. Ainsi que leurs caractéristiques sont présentées dans le Tableau 1.

Produits chimiques	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Fabricant	Utilisations
Nitrate d'yttrium hexa-hydraté	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	383.01	99.8	Sigma Aldrich	Matériau de départ (matrice)
Nitrate d'ytterbium penta-hydraté	$Y_b(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	449.13	99.9	Sigma Aldrich	Précurseur Dopant
Méthanol	CH_3OH	32.04	99.6	Sigma Aldrich	Solvant
Acide nitrique	HNO_3	63.01	98	Sigma Aldrich	Stabilisant

Tableau III.1 Caractéristiques des Produits chimiques utilisés.

III.2.2 Préparation des solutions :

➤ **Préparation de la solution pure**

Afin d’obtenir la solution désirée, 1.5g de nitrate d’yttrium hexa-hydrate dispersés dans 7.5ml de méthanol dans un bécher. Après 10min d’agitation on ajoute quelque goutte de l’acide nitrique. Après agitation magnétique à température ambiante pendant 2 heures au minimum, la solution devient transparente et homogène, on verse alors la solution finale dans un tube en plastique et on laisse reposer quelques heures avant le dépôt des couches minces.

➤ **Préparation de la solution d’oxyde d’yttrium dopée Y_b**

Pour obtenir des sols dopés à différents taux de dopage, il suffit de mélanger deux solutions principale et secondaire qui sont déjà agitées pendant 10 min, la première solution contient le nitrate d’yttrium et le méthanol tandis que la deuxième contient les différentes concentrations de dopage en l’ytterbium (dopant) et le méthanol. Ensuite, On ajoute l’acide nitrique et on agite pendant 2 h au minimum. Les étapes de préparation sont résumé dans la figure III.1.

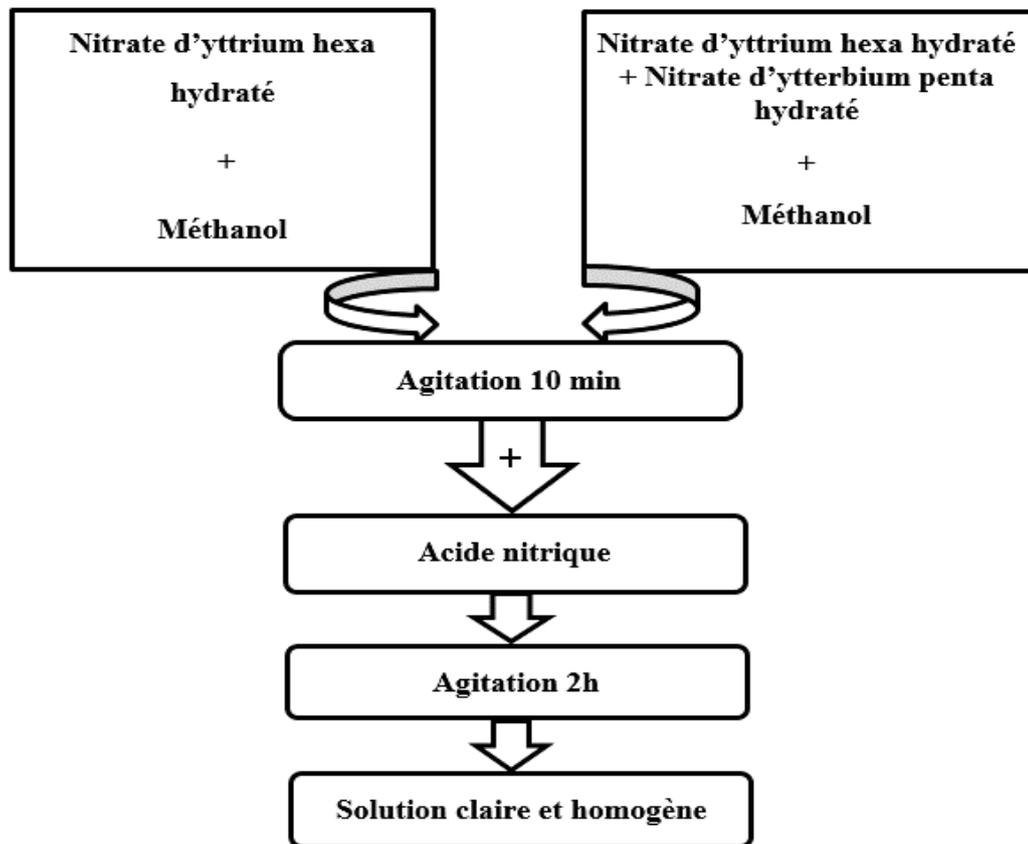


Figure III.1 Organigramme de préparation des solutions pur et dopées.



Figure III.2 Solutions préparées d' Y_2O_3 pur et dopées.

III.2.3 Préparation des substrats :

➤ Choix des substrats :

Dans ce travail, le choix des substrats est porté sur les lames de verre et de silicium

◆ Substrats en verre : (substrats transparents)

Les substrats utilisés sont de marque « Bail Brand », forme rectangulaire, surface (25.4*76.2 mm) et d'épaisseur 1mm. Avant le passage vers l'étape de nettoyage, il est nécessaire de couper à l'aide d'un stylo à pointe en diamant pour obtenir des substrats de formes carrées.

◆ Substrats en silicium : substrats semiconducteurs monocristallins

➤ Nettoyage des substrats :

Le nettoyage de la surface des substrats est une phase primordiale pour chaque substrat et avant tout dépôt afin d'éliminer les saletés grossières accrochées aux surfaces. Cette procédure est réalisée de la manière suivante :

- Un rinçage à la main pendant 10 minutes dans un bain d'eau savonneuse.
- Un trempage pendant 10 minutes dans l'acétone
- Un trempage à nouveau dans l'éthanol pendant 10 minutes.

Chaque opération de nettoyage est suivie d'un rinçage dans un bain d'eau distillée pendant 10 minutes.

- Un séchage avec le papier absorbant.

A la fin de la procédure de nettoyage, nos échantillons sont stockés dans des boîtes en plastique pour éviter toute éventuelle contamination.

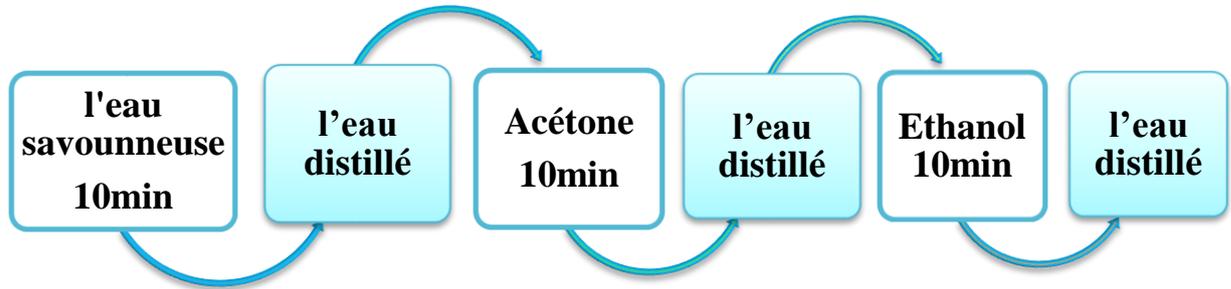


Figure III.3 Processus de nettoyage des substrats

III.2.4 Dépôt des couches minces par spin-coating :

Pour le dépôt des couches minces, nous avons utilisé un « spin-coater home-made ». Cette opération contient plusieurs étapes. D'abord on trempe la micropipette dans le tube et tirer le volume désiré (100 μ l). Ensuite ce volume est versé sur le substrat, et tout de suite, l'échantillon est soumis à une rotation de quelques secondes. Enfin, juste le mouvement de rotation est arrêté, on passe vers l'étape suivante.

Pour réussir le dépôt, il faut que l'état de surface du substrat, la température et l'humidité de la salle de dépôt, la concentration de la solution, la vitesse de rotation du substrat et le temps de dépôt, soient optimales.

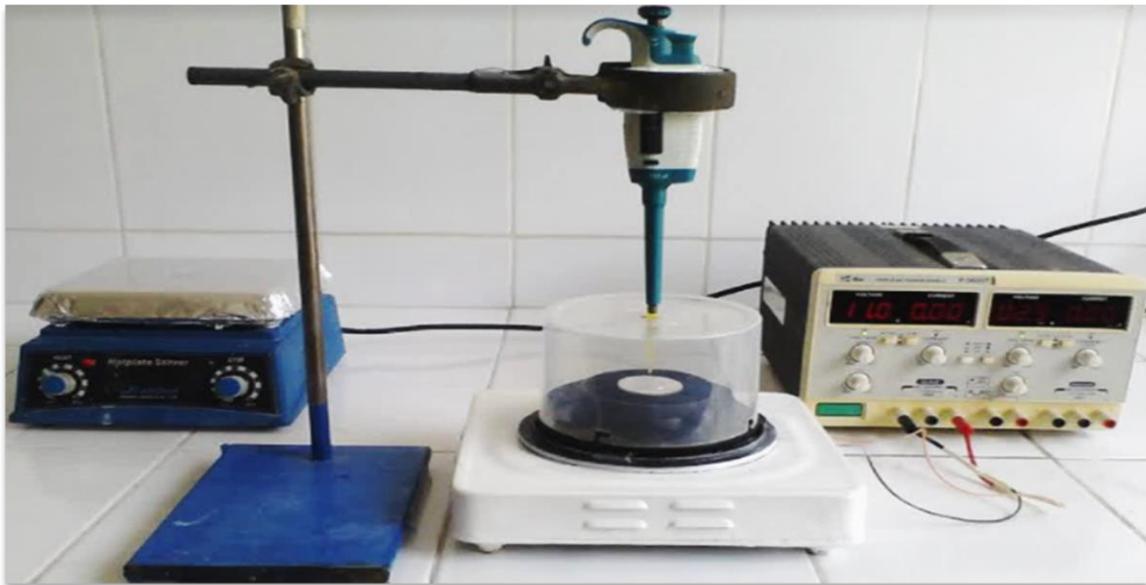


Figure III.4 Dispositif expérimental utilisé pour les dépôts par spin-coating.

III.2.5. Traitement thermique des couches minces :

Le traitement thermique contient deux étapes :

➤ **Séchage :**

Après le dépôt d'une couche sur le substrat, on met l'échantillon dans la plaque chauffante à une température de 300 °C pendant 10 minutes, afin d'évaporer les solvants piégés dans la structure du film. On le laisse ensuite se refroidir à l'air libre avant de recommencer le dépôt d'une autre couche. A la fin de cette étape se forme une couche mince.

➤ **Recuit :**

Le recuit thermique est nécessaire pour durcir la couche, diminuer les défauts résiduels et rendre la couche plus homogène. Ce traitement s'effectue dans un four de marque NABERTHERM GMBH à 750 °C pendant 1 h 30 min pour les substrats de silicium et 550°C pendant 2 heures pour les substrats de verre, qui se règle de sorte que le gradient de température augmente progressivement avec un pas de 3°C/min. Une fois le recuit est terminé, les échantillons se refroidissent pratiquement avec le même gradient de température diminuant progressivement jusqu'à atteindre 25°C. Dans cette étape, se forme le matériau cristallin et acquiert ses propriétés finales.



Figure III.5 Four utilisé pour le recuit.

III.3 Analyse des couches minces de Y_2O_3 pure et dopé Y_b :

III.3.1 Caractérisation structurale par diffractions des rayons X :

La caractérisation structurale des couches minces de Y_2O_3 a été faite à l'aide d'un diffractomètre Régaku, Mini Flex. Le dépouillement des spectres de diffraction a été fait en utilisant la fiche 43-0661 de qualité (*) de la base de données ASTM (American Society for Testing Materials).

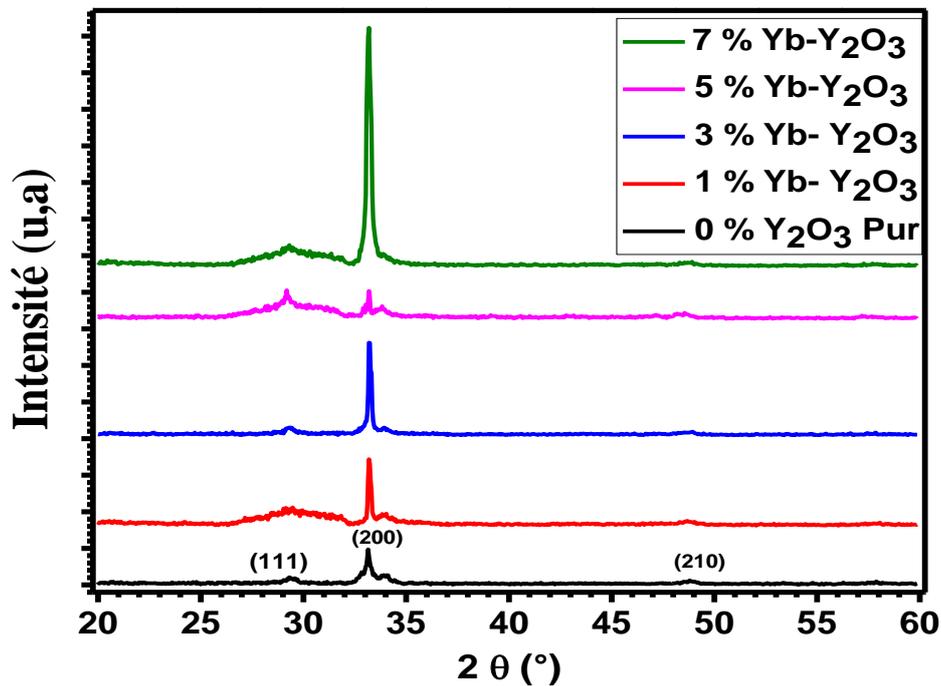


Figure III.6 Spectre DRX des couches minces d' Y_2O_3 pur et dopée.

La figure III.6 montre les spectres de diffraction des rayons X pour les différents échantillons. Nous avons observé que tous les films obtenus sont polycristallins avec une orientation préférentielle suivant le plan (200). En outre, seuls les pics relatifs à la structure de Y_2O_3 sont présents ce qui confirme la bonne dispersion du dopant pour les différentes concentrations dans la matrice.

Le fit gaussien de la raie du pic le plus intense (200) a été fait en utilisant Origin Pro V8.5. La figure III.7 montre le fit obtenu pour l'échantillon pur.

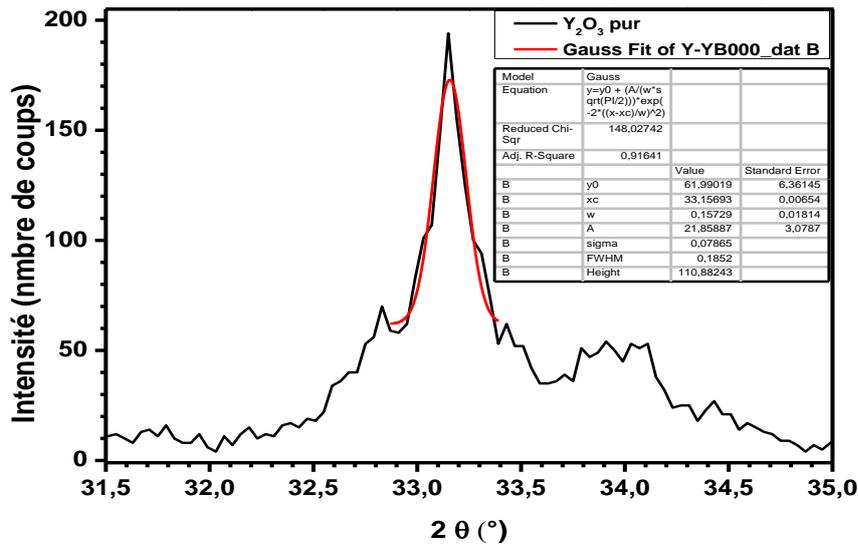


Figure III.7 Fit Gaussien de raie de diffraction (200).

A partir des spectres DRX On a calculé :

- Le paramètre de maille a (Å) selon la formule (II.1 et II.2)
- La taille des cristallites en utilisant la formule de Scherrer (II.3)
- Les contraintes ; la densité de dislocations et le nombre des cristallites sont estimée à partir des formules (II.4 ; II.5 et II.6).

L'épaisseur moyens des films minces est 500 nm

Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau III.2

Taux de dopage en Y_b	Paramètre de maille	D (nm)	$\epsilon * 10^{-4}$	$\delta * 10^{-4}$	$N_c * 10^{-3}$
0%	5.399	48.221	7.188	4.3	4.459
1%	5.390	72.342	4.791	1.910	1.320
3%	5.387	72.345	4.791	1.910	1.320
5%	5.424	72.301	4.794	1.912	1.322
7%	5.395	36.168	9.583	7.644	10.568

Tableau III. 2 Paramètres structuraux des films de Y_2O_3 à différents dopages.

Il a été constaté que les valeurs de paramètre de maille calculés sont proches à celles mentionnées sur la fiche ASTM (5.264) c'est la signature de la structure cubique et on observe une diminution de ces valeurs après le dopage sauf l'échantillon dopé 5%. Cette diminution peut être interprétée par le remplacement des ions Y^{3+} par les ions Yb^{3+} ce qui conduit à une contraction car le rayon ionique de l'ytterbium est inférieur que celle d'yttrium.

La figure suivante représente la variation de la taille des cristallites et les contraintes en fonction de taux de dopage.

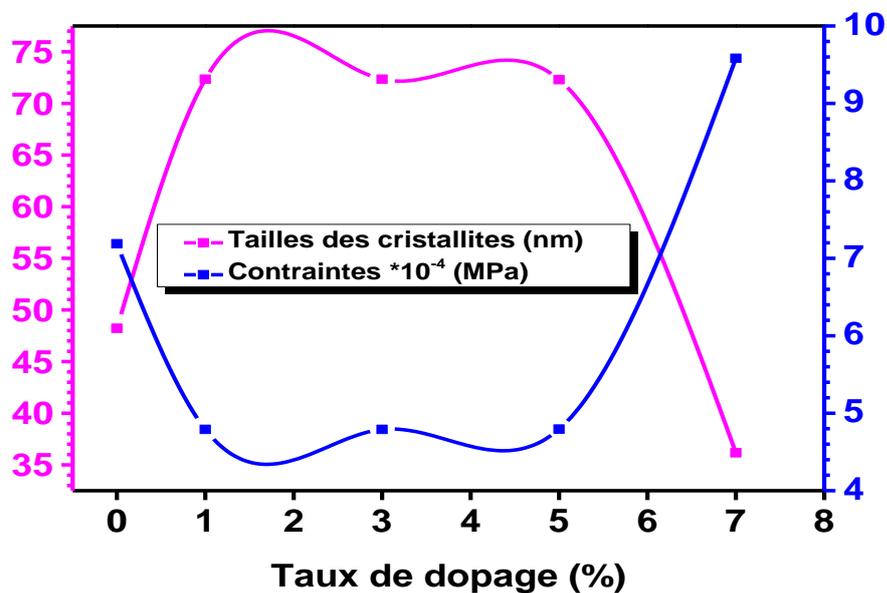


Figure III.8 Evolution de la taille des cristallites (contraintes) en fonction du taux de dopage.

Comme on peut voir à partir de la figure précédente, le dopage inférieur à 5 % Yb augmente la taille des cristallites tandis que le fort dopage ($\geq 5\%$) diminue considérablement cette taille. Cette augmentation est interprétée par l'amélioration de la cristallinité des films minces tandis que la diminution observée au fort taux de dopage est dû probablement à la saturation des sites substitutionnelles.

L'échantillon dopé à 3% présente la taille moyenne la plus grande des cristallites, cette taille est d'environ 72.35 nm.

III.2 Caractérisation optique :

III.2.1 UV-Visible :

La caractérisation optique des couches minces de Y_2O_3 a été faite à l'aide d'un spectrophotomètre JENWAY7315 piloté par ordinateur travaillant dans la gamme UV-Visible de 200 nm à 1000 nm.

➤ Spectre de transmittance :

Les spectres de transmittance obtenus pour des couches élaborés a différent taux de dopage en Ytterbium (0 %, 1%, 3%, 5% et 7%) sont présentés sur la figure (III.9).

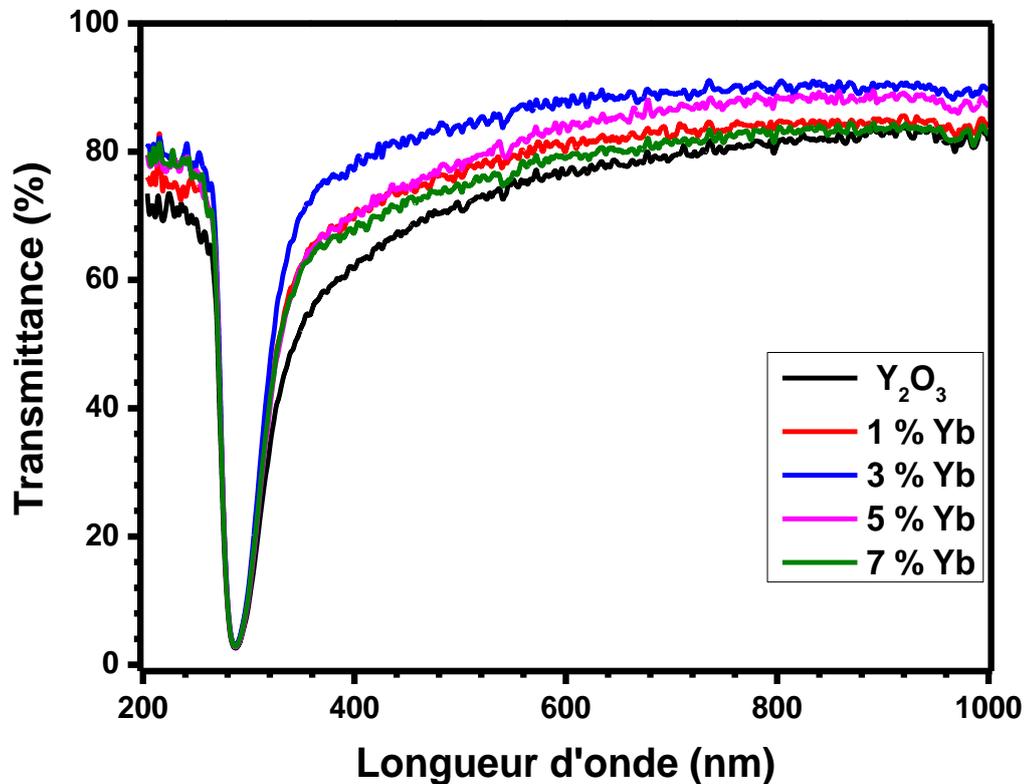


Figure III.9 Spectres de transmittance des couches élaborés à différents Taux de dopage.

L'allure générale des spectres est semblable et est composée de deux régions différentes :

La première région UV (200 nm-400 nm) caractérisée par une forte absorption. Cette absorption est due à la transition électronique interbande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des échantillons.

La deuxième région (400 nm –1000 nm) caractérisée par une haute transmittance (une grande transparence, absorbance ≈ 0) et situé dans le domaine visible et proche infra-rouge.

Les transmittances de tous les échantillons sont supérieurs à 65% et ses valeurs moyennes dépassent 75%.

Les transmittances des films dopées sont supérieurs à celle des films de Y_2O_3 pure et sont varient légèrement avec la variation de taux de dopage de sorte que l'échantillon dopée à 3% est le plus transparent.

➤ Coefficient d'absorption :

Le coefficient d'absorption est calculé à partir de la formule (II.13). La figure III.10 présente la variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour les différents échantillons.

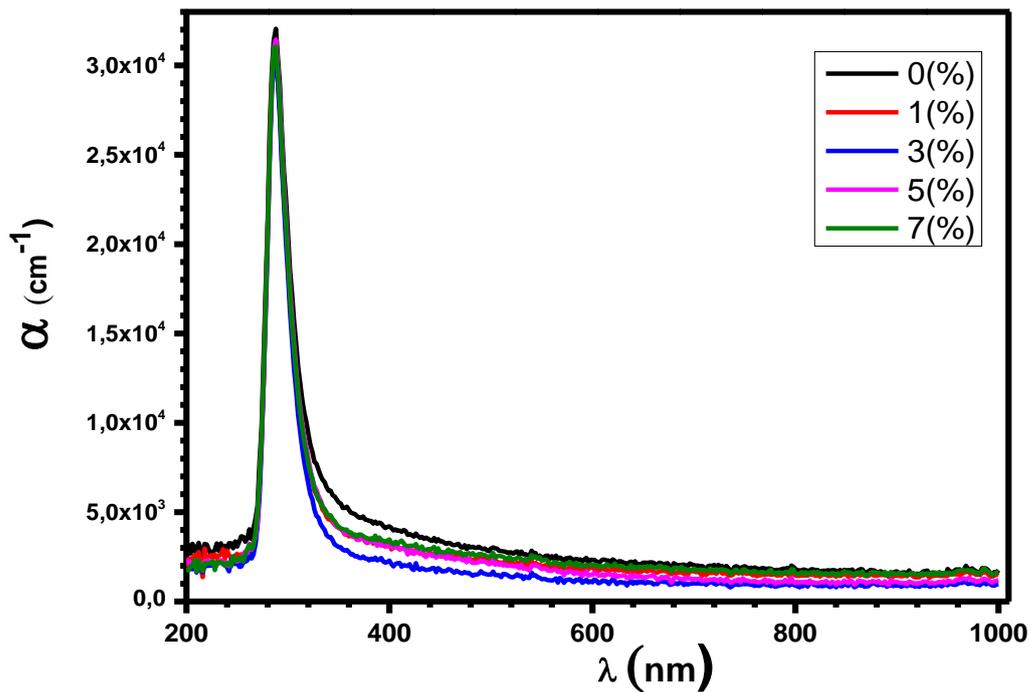


Figure III.10 Variation des coefficients d'absorption.

On remarque que le coefficient d'absorption dans la région visible diminue lorsqu'on augmente le taux de dopage (1% ,3% ,5% et 7%) et atteint un minimum pour l'échantillon

dopé à 3%. Dans la région visible les valeurs sont de l'ordre de 10^3 cm^{-1} , tandis que dans la région UV les valeurs du coefficient possèdent un maximum de l'ordre de 10^4 cm^{-1} qui marque la grande absorption des photons où leurs énergies sont proches de celle de l'énergie du seuil d'absorption.

➤ Coefficient d'extinction :

Le coefficient d'extinction a été calculé à partir de la relation (II.14) dans la région de 200 à 1000 nm. Ce coefficient définit la fraction d'énergie perdue par unité d'épaisseur dans un milieu donné. L'évolution de ce dernier est illustrée sur la figure ci-dessous.

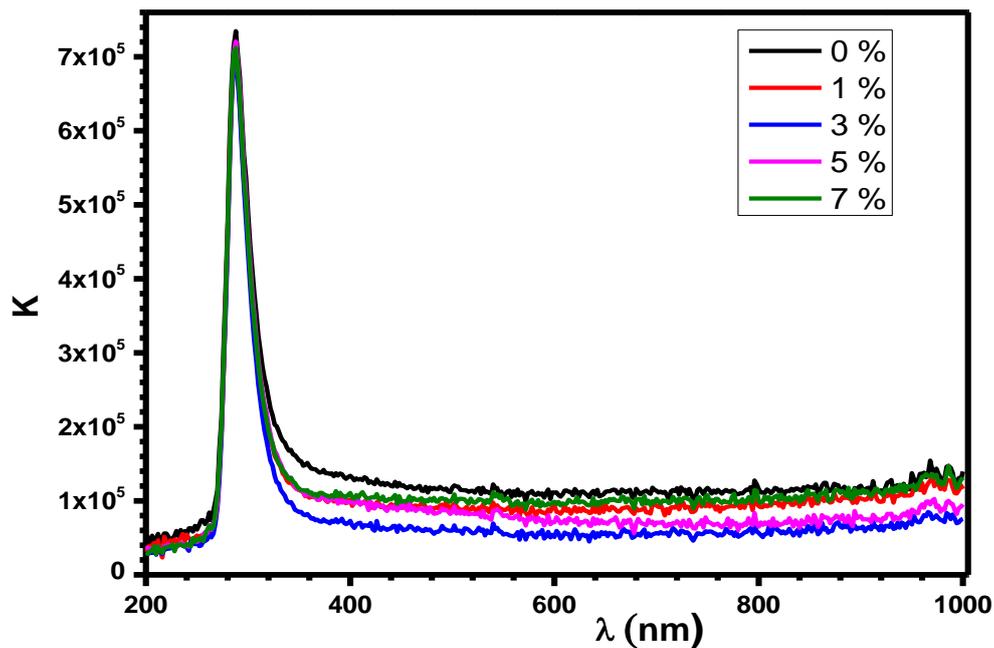


Figure III.11 Variation des coefficients d'extinction.

D'après la figure (III.11) les valeurs maximales du coefficient d'extinction dans la région visible sont obtenues pour l'échantillon pur, tandis que les valeurs minimales sont obtenues pour l'échantillon dopé à 3 % en ytterbium.

➤ Gap optique :

La connaissance de la valeur de la bande interdite est indispensable dans toute étude des propriétés optiques des semiconducteurs. Le calcul du gap a été déterminé en utilisant la méthode de Tauc. La figure suivante présente le tracé de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie des photons incidents.

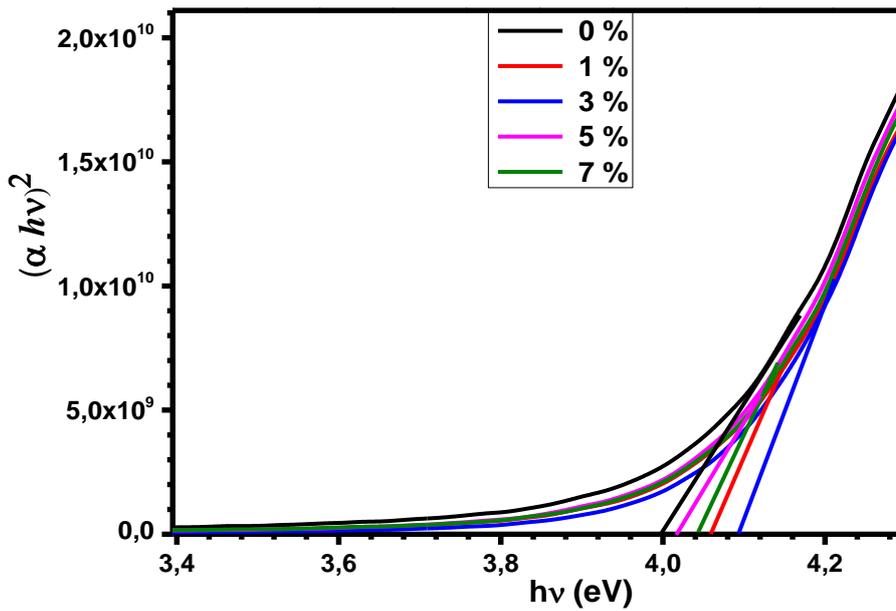


Figure III.12 Gap optique pour Y_2O_3 pur et dopés Y_b .

Les valeurs calculées des gaps optiques pour les différents échantillons sont représentées dans le tableau (III.3).

Taux de dopage (%)	0	1	3	5	7
E_g	4	4.06	4.10	4.02	4.04

Tableau III. 3 Gap optique des films minces Y_2O_3 pur et dopés.

On remarque une faible augmentation de la valeur du gap optique après le dopage. Cette augmentation est due à cause de la saturation des états proches de la bande de conduction

ce qui pousse le niveau de Fermi vers l'intérieur de la bande de conduction (décalage Moss-Burstein).

On remarque que les valeurs du gap optique de tous les couches sont supérieures ou égales 4 eV et qui sont inférieure à la valeur du gap optique dans la littérature [1].

➤ **L'indice de réfraction :**

L'indice de réfraction est calculé à partir de trois modèles différentes et donc trois relations [2] :

$$n = 4.084 - 0.62 E_g$$

$$n = \sqrt{\frac{12.417}{E_g - 0.365}}$$

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{13.6}{E_g + 3.4}\right)^2}$$

Le tableau ci-dessous comprend ces valeurs calculées ainsi que la valeur moyenne pour les différents échantillons.

Taux de dopage (%)	0	1	3	5	7
n (1)	1.60	1.56	1.54	1.59	1.57
n (2)	1.848	1.833	1.823	1.843	1.838
n (3)	2.09	2.07	2.07	2.08	2.08
n (moy)	1.84	1.82	1.81	1.83	1.82

Tableau III.4 Indice de réfraction des films d'Y₂O₃ pur et dopés.

D'après le tableau III. 4, on observe une diminution de l'indice de réfraction après le dopage. Ces résultats montrent que l'échantillon pur est le plus dense. D'autre part, ces valeurs sont en accord avec les valeurs des références bibliographiques qui sont entre 1.7 et 1.9 dans le domaine visible.

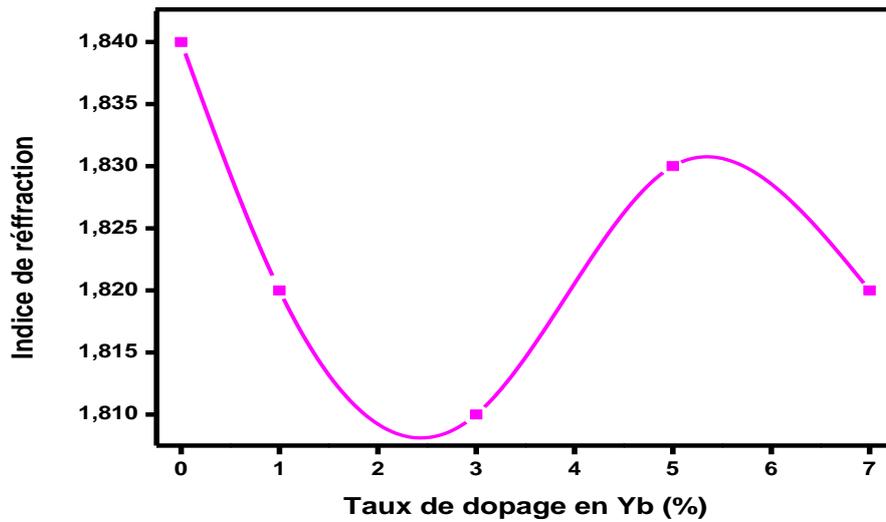


Figure III.13 Indices de réfractons des couches minces : Yb-Y₂O₃

III.2.2 PL :

Les signaux PL sont très utiles pour comprendre le comportement des photons induit par la recombinaison électrons-trous. La photoluminescence est généralement contrôlée par le dopage avec les terres rares, qui est dans notre cas l'ytterbium.

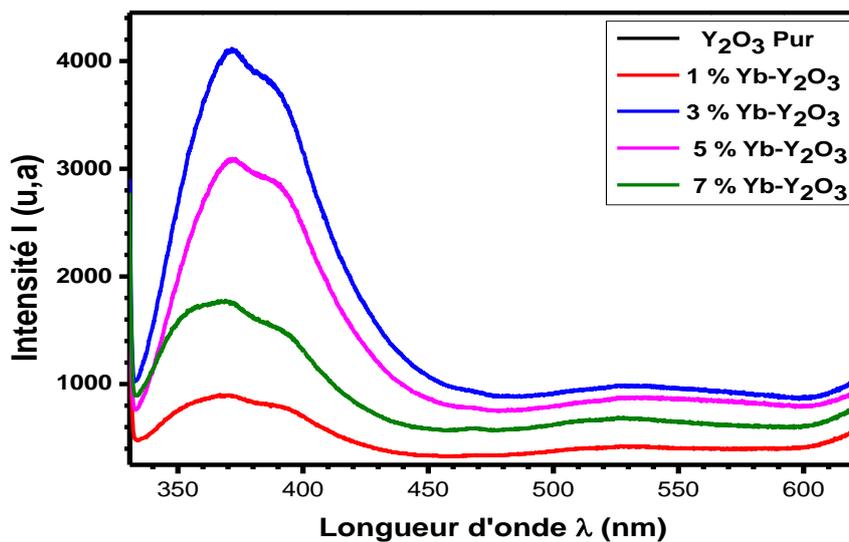


Figure III.14 Spectres PL des couches minces Y₂O₃ pur et dopés ytterbium.

Les spectres PL des échantillons ont presque la même allure, une pseudo-large bande d'émission dans la gamme de 340 nm jusqu'à 450 nm a été observé, cependant l'intensité PL

maximale est obtenue pour l'échantillon dopé à 3 % Yb. Il est également rapporté que la diminution de la taille des cristallites réduit l'intensité PL dans l'oxyde d'yttrium dopés terres rares [3].

La déconvolution du spectre de l'échantillon dopé à 3 % par des raies au profil gaussien a donné deux transitions centrées à 362 (3.42 eV) et 387 nm (3.21 eV) respectivement.

Ils confirment l'existence de deux fortes bandes situées entre la bande de valence et la bande de conduction de l'oxyde d'yttrium pure et dopés ytterbium.

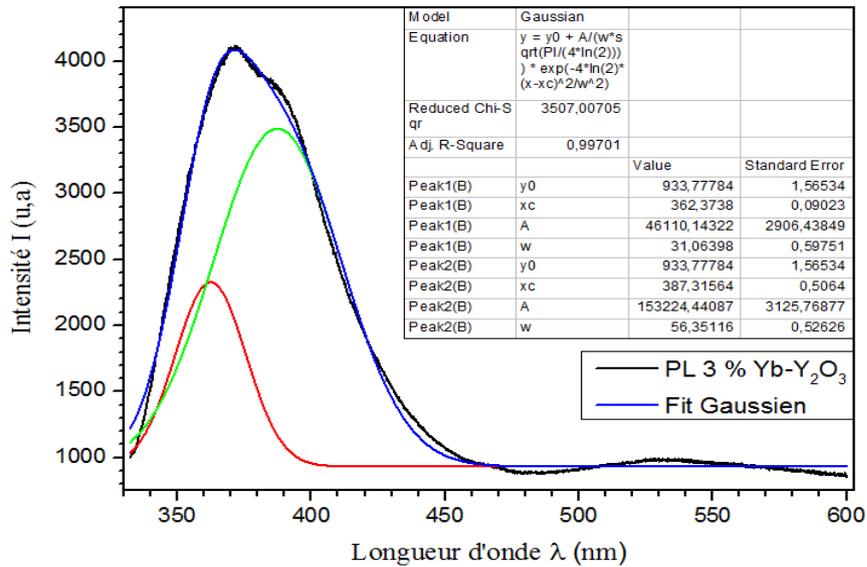


Figure III.15 Fit gaussien du spectre de l'échantillon dopé 3 % Yb.

III.3. Caractérisation électrique par la méthode des quatre points

Une étude électrique a été réalisée sur la surface des couches minces de Y₂O₃ déposées sur des substrats de verre à l'aide d'une appareil à quatre points de type N-0272086 de laboratoire d'études des matériaux (LEM) à l'université de Jijel.

Les valeurs obtenues pour différents taux de dopage sont résumées dans le tableau suivant :

Taux de dopage (%)	0	1	3	5	7
R_c (Ω)	816.065	1113.782	1261.926	1384.522	1535.262
$\rho * 10^{-2}$ ($\Omega.cm$)	4.08	5.569	6.31	6.923	7.676
σ ($\Omega.cm$) ⁻¹	24.50785	17.95684	15.84879	14.44542	13.02709

Tableau III.5 les caractéristiques électriques des couches minces de Y_2O_3 .

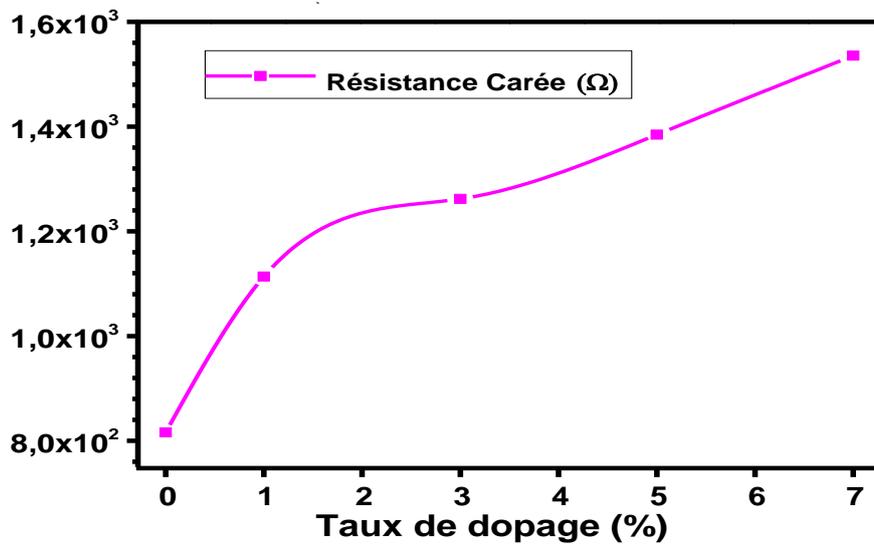


Figure III.16 Variation de la résistance carrée en fonction du taux de dopage.

La courbe de la résistivité et la conductivité en fonction du taux de dopage avec l'ytterbium est représentée sur la figure III.17.

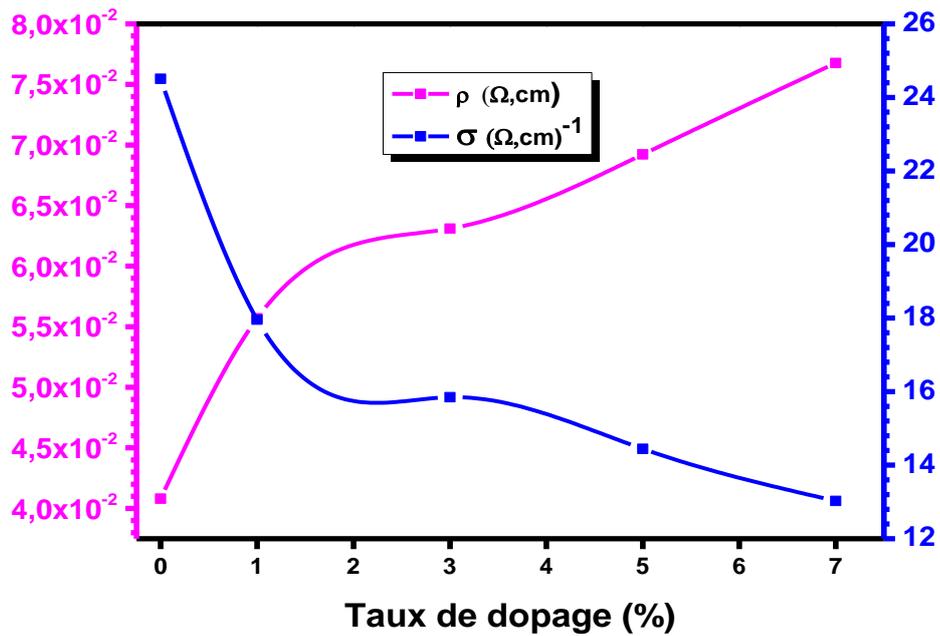


Figure III.17 L'évolution de la résistivité et la conductivité en fonction du taux de dopage.

Nous avons remarqué que malgré les échantillons présentent des résistances carrées élevées, elles sont faibles par rapport à celle dans la littérature [4]. La faible résistivité des films minces est dû à cause des lacunes d'oxygènes générées par le procédés Sol-Gel.

On peut voir que le dopage a modifié la résistivité des films minces. Elle est augmentée avec l'augmentation du taux de dopage, par contre la conductivité électrique. Cette augmentation est due probablement à la diminution de la mobilité des charges dans les couches à causes des défauts créés par le dopage. On peut encore constate que les résistivités mesurées sont de l'ordre de 10^{-2} (Ω. cm) ; Ce l'ordre est beaucoup plus petit par rapport à celle de Y_2O_3 10^8 (Ω. cm) [5].

Facteur de mérite :

Afin de déterminer la combinaison optimale, nous avons utilisé le facteur de mérite de Haacke. Ce facteur est le plus utilisée pour comparer les performances des TCO (Transparent Conductor Oxide). Une fois la résistivité électrique et la transmission optique T des films connues, le facteur de mérite peut être calculé à l'aide de l'équation de Haacke [6,7] :

$$F = \frac{T^{10}}{R_c}$$

Où :

T : transmittance moyenne autour de 550 nm.

R_c : résistance carrée du film mince.

Les résultats obtenus sont énumérés dans le tableau III.6

Taux de dopage (%)	0	1	3	5	7
F*10⁻⁵ (Ω⁻¹)	7.016	8.845	18.171	8.618	4.341

Tableau III.6 Facteurs de mérite en fonction du taux de dopage des films minces de Y₂O₃.

La variation du facteur de mérite en fonction du taux de dopage en Y_b est représentée sur la figure III.18.

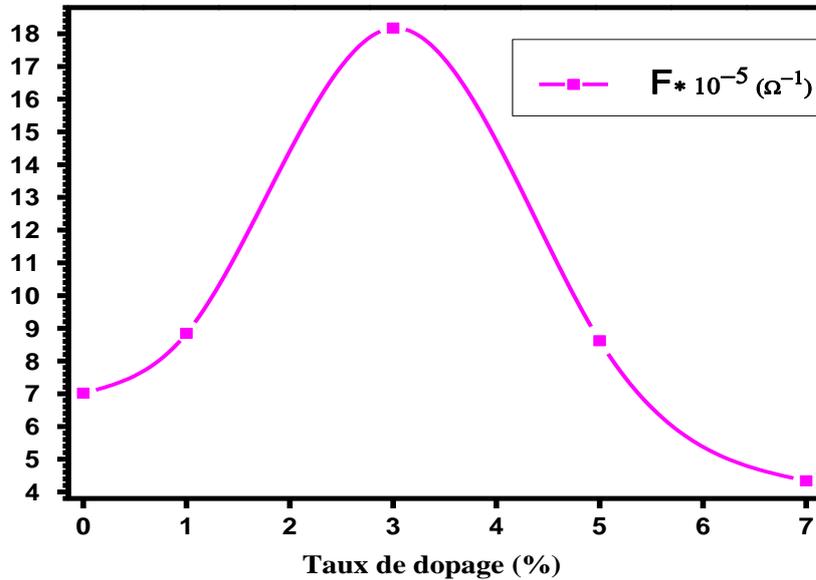


Figure III.18 Facteur de mérite pour les différents échantillons.

On remarque que la bonne combinaison entre la résistance de film et la transparence est celui de l'échantillon dopé à 3%.

Références :

- [1] Marion Scarafagio, « Elaboration et caractérisation de couches nanométriques d'oxyde d'yttrium dopées terres rares pour les technologies quantiques », Thèse de doctorat, Université Sorbonne, 2019.
- [2] V. Kumar¹, J.K. Singh, Model for calculating the refractive index of different materials Journal of Pure & Applied Physics Vol. 48, August 2010, pp. 571-574.
- [3] P. Deshmukh et al, Effect of charge transfer band on luminescence properties of Yb doped Y₂O₃ nanoparticles, Advanced Materials Letters, 8(4), 2017, pp. 458-464.
- [4] R. Ivanic et al, Properties of Y₂O₃ thin films applicable in micro – electrochemical cells, Journal of electrical engineering, vol. 54, NO. 3-4, 2003, pp. 83–87
- [5] A.Adjimi et al; Fluorine-Doped Tin Films Deposition by Sol-Gel Technique ,Journal of Crystallization Process and Technology ,8,89-106
- [6] B. Touati, « élaboration et caractérisation des films minces d'oxyde d'yttrium pur et dopés argent », Mémoire de master, Université de Jijel, 2020.

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons élaborés des couches minces d'oxyde d'yttrium pur et dopés ytterbium par voie Sol-Gel en utilisant la technique Spin-Coating. Par la suite, nous avons étudiés l'effet du dopage en Yb sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces d'oxyde d'yttrium. Les couches minces obtenues ont été caractérisées par :

➤ **La diffraction des rayons X :**

Qui a montré que nos films se cristallisent dans une structure cubique, le calcul de la taille des cristallites a montré que ces dernières sont d'un ordre nanométrique dont la taille est maximale pour le film d' Y_2O_3 dopé à 3 % Yb.

➤ **La spectrophotométrie UV-Visible :**

A montré que toutes les couches présentent une transmittance optique supérieure ou égale 70 % dans la région visible avec une moyenne supérieure ou égale à 90 % pour l'échantillon dopé à 3 % Yb. L'ajout d'ytterbium aux films minces d' Y_2O_3 produit un élargissement du gap optique par effet Burstein-Moss de 4.0 eV pour l'échantillon pure à 4.10 eV pour celui dopé à 3 % Yb. On note aussi que le dopage a abaissé l'indice de réfraction de 1.84 pour l'échantillon pur à 1.81 pour l'échantillon dopé à 3 % Yb.

➤ **La photoluminescence :**

Les résultats PL montrent deux émissions fortes et proches avec un maximum d'intensité pour l'échantillon dopé avec 3 % en Yb, la première située dans l'ultraviolet (362 nm) et la deuxième dans la région visible de couleur violette (387 nm).

➤ **La méthode des quatre pointes :**

Les mesures électriques montrent une basse résistance des films minces de l'ordre de $10^3 \Omega$ et l'insertion de l'ion Yb^{+3} à augmenter la résistivité électrique.

La meilleure corrélation entre la transmittance et la résistance carré donnée par la figure de mérite de Haacke est celle de l'échantillon dopé à 3 % en Y_b .

Résumé :

Les couches minces d' Y_2O_3 et d' $Yb-Y_2O_3$ ont été élaborées par la méthode sol-gel et déposés sur des substrats de silicium et de verre par la technique spin-coating.

Les caractéristiques structurel, optique et électrique ont été étudiées respectivement par la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-Visible, la PL et la méthode des quatre points.

L'étude par la diffraction des rayons X a montré que toutes les couches sont polycristallines avec une structure cubique et une orientation préférentielle suivant le plan (200).

L'étude par la spectroscopie UV-Visible montre que le dopage en ytterbium a amélioré la transparence des couches et la transmittance moyenne de l'échantillon dopé à 3 % Yb est de l'ordre de 90%. Les résultats PL montrent deux émissions fortes et proches avec un maximum d'intensité pour l'échantillon dopé avec 3 % en Yb, L'étude par la méthode des quatre Points a montré que le dopage en Yb a augmenté la résistivité électrique.

Mots clés : couches minces, sol-gel, oxyde d'yttrium, ytterbium, photoluminescence.

Abstract :

The thin films of Y_2O_3 and $Yb-Y_2O_3$ 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, PL and the four-point method.

The X-ray diffraction study shows that all the layers are polycrystalline with a cubic structure and a preferential orientation along the plane (200). The study by UV-Visible spectroscopy shows that the ytterbium doping improved the transparency of the layers and the average transmittance of the sample doped at 3% Yb is in the order of 90 %. The PL results show two strong and close emissions with a maximum intensity for the sample doped with 3% in Yb. The study by the four point method shows that the doping in Yb increases the electrical resistivity.

Key Words : thin films, sol-gel, yttrium oxide, ytterbium, photoluminescence.

ملخص

لقد تم تحضير الطبقات الرقيقة من اكسيد الايتريوم النقي وكذلك المطعم بالايتربيوم بطريقة محلول-هلام على ركائز من السليسيوم وكذلك على ركائز زجاجية بتقنية الطلاء الدوراني. تمت دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية على التوالي عن طريق حيود الاشعة السينية التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية الانبعاث الضوئي وطريقة النقاط الأربعة.

أظهرت دراسة انعراج الاشعة السينية ان الطبقات متعددة البلورات ذات بنية مكعبة والاتجاه المفضل وفق المستوى (200) كما أظهرت دراسة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية ان تطعيم الطبقات الرقيقة لأكسيد الايتريوم بالايتربيوم ادى الى تحسين شفافيتها حيث ان متوسط نفاذية العينة المطعمه 3 % يصل الى 90% أظهرت نتائج الانبعاث الضوئي انبعاثين قويين وقريبين مع شدة انبعاث قصوى للعينة المطعمه بنسبة 3 % وأظهرت الدراسة بطريقة النقاط الأربعة ان التطعيم بالايتربيوم قد زاد في المقاومة الكهربائية.

الكلمات المفتاحية: الطبقات الرقيقة، محلول-هلام، اكسيد الايتريوم، الايتريوم، الانبعاث الضوئي