

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

Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de
Master en physique

Spécialité : Physique des Matériaux

Par

Sara Benzaïoua

Thème

*Caractérisation des couches minces de Y_2O_3
dopée Ce, élaborée par la méthode Sol-Gel
«spin-coating»*

Soutenue le: 18 / 07 /2019

devant le jury:

Président : Bouaine Abdelhamid

Rapporteur : Brihi Nouredine

Examineurs: Lallouch Rachid
Boudjaoui Samia

MCA. Univ. de Jijel

Prof. Univ. de Jijel

MAA. Univ. de Jijel

MCB. Univ. de Jijel

Dédicace

Je dédie ce travail à :

- ❖ *Mon père et ma très chère mère pour leurs affections et leur amour que dieu les garde et les protège*
- ❖ *Mon mari Karim qui m'a soutenu et m'aidait dans ce travail*
- ❖ *Ma sœur Naima et leur petite fille Oumaima*
- ❖ *Mes frères : Houssam, Djiad, Salah*
- ❖ *Mes amis et collègue et a tous ceux qui sont dans mon cœur*

Sara

Remerciements

Avant tout, je remercie **ALLAH**, le tout puissant de m'avoir donné la volonté, le courage, la capacité, la patience de mener à terme ce présent travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'étude des matériaux (LEM), de l'université de Jijel.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur : **N. Brihi** professeur au département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes et Informatique de l'Université de Jijel, qui a dirigé ce travail efficacement. Ces quelques lignes sont insuffisantes à exprimer ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a témoignée.

Je remercie vivement monsieur : **A. Bouaine** Maitre de conférences au département de physique de la Faculté des Science Exacte et informatique de Jijel, pour m'avoir fait l'honneur de s'intéresser à ce sujet et de présider le jury.

Mes sincères remerciements à **R. Lallouch** Maitre assistant au département de physique de la Faculté des Science Exacte et informatique de Jijel, Je vous remercie d'avoir accepté de faire mon jury de thèse.

Je remercie vivement madame **S. Boudjaoui** Maitre de conférences au département de physique de la Faculté des Science Exacte et informatique de Jijel, d'avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury.

Je remercie aussi mes collègues **Touati Meriem** et **Bouakrif Aziza** qui ont vraiment m'aidé.

En fin, je tiens à remercier mon mari et ma famille qui m'ont aussi toujours soutenu affectivement et moralement tout au long de mon chemin d'étude.

Merci pour tout ...

Sommaire

Introduction générale.....	01
Chapitre I : Généralités sur l'oxyde d'yttrium	
Introduction	02
I. Généralités sur les terres rares.....	02
I.1 .Les sesquioxides des terres rares	03
I.1 .1.la structure cristalline des sesquioxides des terres rares.....	03
I.1.2.Description de la structure cubique.....	04
II. L'oxyde d'yttrium.....	06
II.1.Constituants de l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3).....	06
II.1 .1.L'yttrium.....	06
II.1.2. L'oxygène.....	07
II.1.3 : Le Cérium (Ce).....	08
II.2. Propriétés d'oxyde d'yttrium.....	09
II.2.1. Propriétés optiques d' Y_2O_3	09
II.2.2 : Propriétés électriques.....	09
II.2.3 : propriétés structurales.....	10
III. Quelques applications du l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3).....	13
Références.....	14
Chapitre II : méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation	
Introduction.....	16
I . Méthodes d'élaboration.....	16
I .1. Méthode Sol-Gel.....	16
I.2.Description de la méthode Sol-Gel.....	16
I.3. Principe de la méthode Sol-Gel	17
I.3.1. Réactions chimiques dans le procédé Sol-Gel.....	18
I.3.2. La transition sol gel.....	19
I.3.3. Gélification et structure du gel.....	20
I.3.4. Séchage du gel.....	21
I.4. Paramètres influent sur les réactions.....	22
I.5. Les différentes méthodes de dépôt de couches minces par sol-gel.....	23
I.5.1. Trempage-tirage ou dip-coating.....	23
I.5.2. Centrifugation ou spin-coating.....	24
I.6. Traitement des couches.....	26
I.6.1. Séchage des couches.....	26
I.6.2. Recuit thermique des couches.....	26
I.7. Les avantages et les limites du procédé Sol-Gel.....	27
I.7.1. Les avantages du procédé Sol-Gel	27
I.7.2. Les limites du procédé Sol-Gel.....	27
II. Elaboration des couches minces d' Y_2O_3	28
II.1. Préparation des solutions.....	28
II.2. Sources utilisées pour le dépôt.....	29
II.2.1.Nitrate d'yttrium hexahydrate.....	29
II.2.2. Nitrate de cérium.....	29
II.3. préparation des solutions pour des couches d' Y_2O_3 pures.....	29
II.4. préparation des solutions pour des couches de Y_2O_3 :Ce.....	30
II.5. Choix et nettoyage des substrats.....	31
II.5.1. Nettoyage des substrats du verre.....	32
II.5.2. Nettoyage des substrats du silicium.....	32
II.5.3. Le Dépôt des couches minces.....	32

II.6. Recuit des échantillons d' Y_2O_3	32
III. Techniques de caractérisation.....	34
III.1. Diffraction de rayon X.....	34
III.1.1. Principe.....	34
III.1.2. Diffractomètre RX.....	35
III.1.3. Détermination des paramètres de maille et de la taille des grains.....	36
III.2. Mesure de l'épaisseur (Profil mètre).....	37
III.2.1. Profilométrie.....	37
III.2.2. Principe.....	37
III.3. Caractérisation électrique par la méthode des quatre pointes.....	38
III.4. Spectroscopie UV-Visible.....	39
III.4.1. Principe de fonctionnement.....	39
III.4.2. Détermination du gap et de l'indice de réfraction.....	40
Références.....	43

Chapitre III : résultats et discussion

1. Introduction.....	45
2. Caractérisation structurales des couches d' Y_2O_3	45
2.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	45
2.2. Taille des grains.....	47
2.3. Les contraintes et la densité des dislocations.....	47
2.4. Le paramètre de maille.....	48
3. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible.....	49
3.1. Transmittance.....	50
3.2. Détermination du gap optique.....	50
4. Propriétés électrique.....	52
Références.....	54
Conclusion générale.....	55

Introduction générale :

L'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) est un matériau isolant. Il a une structure cubique. L'oxyde d'yttrium est un matériau transparent ayant un indice de réfraction élevé entre 1,7 et 2. L'yttria a été largement étudié principalement en raison de ses potentiels dans beaucoup de domaines tels que les transistors métal-oxyde-semi-conducteur et les matériaux luminescentes.

Le dopage d' Y_2O_3 par des éléments appropriés peut améliorer ses caractéristiques optiques et accélérer la course pour ses applications pratiques.

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour préparer des couches minces de Y_2O_3 , Parmi ces techniques de dépôt, Le procédé Sol-Gel nous a paru comme étant l'une des méthodes d'élaboration de couches minces la plus simple et la plus performante en termes de qualité de couches et de coût du prix de revient.

Dans ce travail, les couches minces d' Y_2O_3 dopé Ce ont été préparées par la méthode Sol-Gel associée à la technique de dépôt par spin coating sur différents substrats.

L'objectif de notre travail a été d'une part, de bien maîtriser le procédé d'élaboration, par voie Sol-Gel, des couches minces d'oxyde d'yttrium pur et dopé cérium et d'améliorer les propriétés physico-chimiques des dépôts.

Ce mémoire est organisé de la façon suivante :

- Le premier chapitre présente l'état d'art du l'oxyde d'yttrium, propriétés structurales, optiques et électriques, suivi des applications les plus utilisés dans les domaines technologiques.
- Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes d'élaborations des couches minces, en détaillant le procédé Sol-Gel et le choix de la technique que nous avons utilisée pour déposer nos couche, et aux techniques de caractérisation utilisées comme la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-Visible, le profilomètre, et la technique des quatre pointes.
- Le troisième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux obtenus et à leurs discussions.

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

Introduction :

Dans ce chapitre l'accent sera mis dans un premier temps sur les principales propriétés de l'oxyde d'yttrium à savoir les propriétés structurales, électriques et optiques, ...etc. Dans un second temps nous présenterons quelques applications de cet oxyde sous la forme des couches minces.

I. Généralités sur les terres rares :

Selon différentes opinions, nous avons affaire à différentes catégorisations. Certains se limite aux lanthanides (du lanthane-La au lutétium-Lu) Pour définir les terres rares, d'autres considèrent le nombre de terres rares comme étant 17 en associant aux lanthanides (15 éléments des numéros atomique 57 à 71) les éléments aux propriétés qui leurs sont voisins qui sont le scandium Sc et l'yttrium Y.

Certains ne considèrent pas le prométhium parce qu'il est un produit de la fission nucléaire, un isotope instable de la fission de l'uranium.

Par le fait que les terres rares sont confondues avec les lanthanides, elles sont parfois représentées avec le pseudo-symbole chimique Ln.

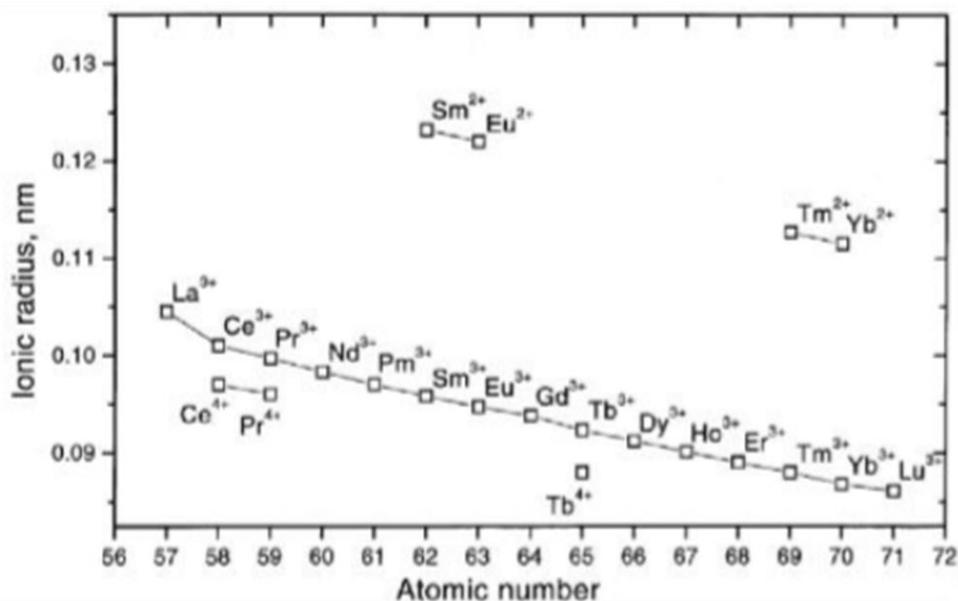


Figure I.1 : lanthanides.

L'effet de blindage des électrons diminue selon l'ordre $S > P > D > F$. Dans les lanthanides, l'électron additionnel s'ancre sur la sous-couche 4f et non sur la couche de valence ou la 6ème couche.

La contraction des lanthanides s'effectue parce que chaque accroissement de la charge nucléaire est équilibré par un accroissement de charge électronique. Les caractéristiques directionnelles de l'orbitale 4f poussent les électrons de cette sous-couche à se protéger et ceux des charges nucléaires le font imparfaitement. Ainsi chaque accroissement en charge nucléaire produit une attraction du nuage d'électrons en position extranucléaire et chaque ion rétrécit légèrement comparativement à son prédécesseur.

1.1 .Les sesquioxydes des terres rares :

Les sesquioxydes de terres rares (R_2O_3 , R = lanthanide, Y, ou Sc) possèdent des propriétés physiques et chimiques uniques par exemple, elle a été employée couramment dans l'industrie de chimie [1], la science des matériaux [2,3], l'industrie métallurgique [4], et l'agriculture de pointe [5,6] et de nombreux articles de synthèse traitant des principes fondamentaux et les applications de ces matériaux ont déjà été publiés. Les données cristallographiques et polymorphisme des sesquioxydes de terres rares ont d'abord été examinés par Brauer [7] et mis à jour par Haire et Eyring [8].

1.1 .1.la structure cristalline des sesquioxydes des terres rares :

A température ambiante le matériau que nous avons étudié, Y_2O_3 existe sous la forme cristallographique cubique. Même si la forme cubique est la forme la plus stable à température ambiante, il est possible de conserver la structure monoclinique de groupe d'espace $C2/m$ à haute température. Cette dernière structure est donc métastable à température ambiante.

Les sesquioxydes de terres rares présentent plusieurs phases solides, comme le montre le diagramme de la figure I.2, issu de Foëx et. al. [9].

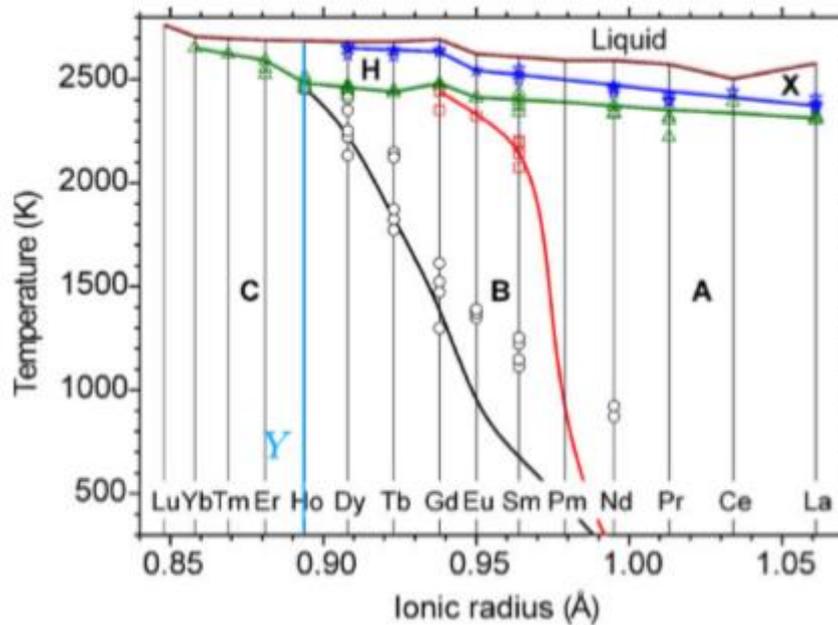


Figure I.2: diagramme de phase expérimental (Analyse Thermique Différentielle) des sesquioxydes de terres rares [9].

1.1.2. Description de la structure cubique :

La structure cubique 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.3. Cette structure est relativement complexe puisqu'elle conduit à avoir 80 atomes par maille. Le paramètre de maille est donc grand, $10,812 \text{ \AA}$ pour Gd_2O_3 . Plus intéressant pour les propriétés de luminescence, cette structure fait apparaître deux sites inéquivalents pour les ions Ln^{3+} .

-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.

-3/4 des sites correspondent à un cube unitaire présentant deux lacunes anioniques sur une diagonale faciale créant un site cationique C_2 .

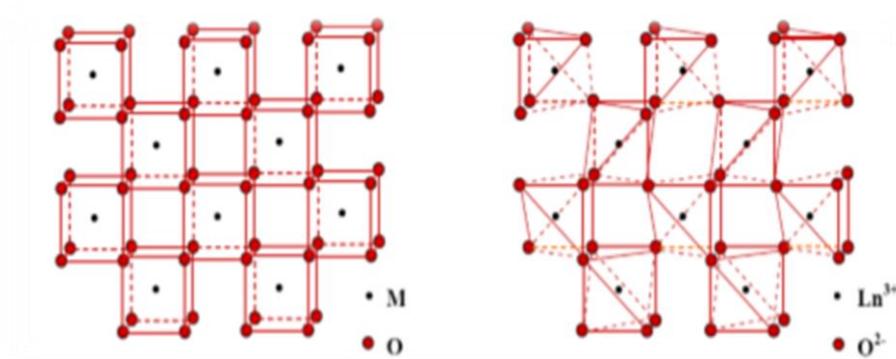


Figure I. 3: Présentation des structures fluorine, MO_2 à gauche et Ln_2O_3 à droite [10].

Les cations Ln^{3+} sont, dans la structure cubique, coordonnés à six atomes d'oxygène. La figure I.4 donne une représentation des deux types de sites cationiques. La maille contient 80 atomes, dont 24 ions Ln^{3+} en symétrie C_2 et 8 en sites de symétrie S_6 .

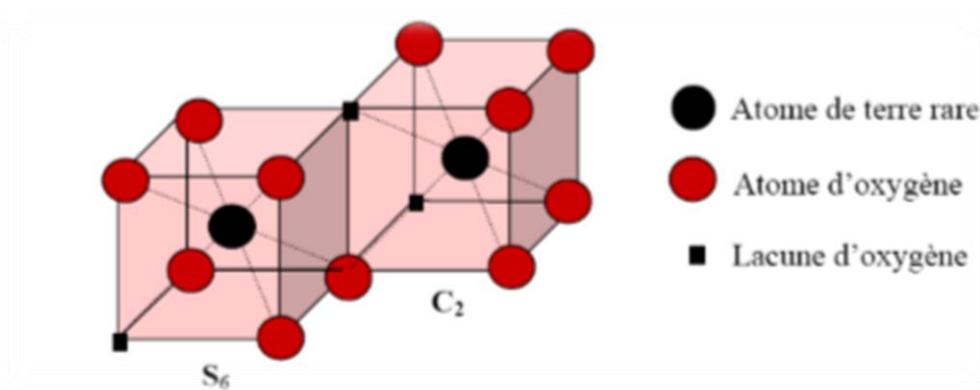


Figure I.4: Présentation schématique des deux sites de coordination des ions Ln^{3+} dans la structure cubique [10].

Les positions des différents atomes sont quelque peu modifiées dans la structure cristalline réelle par rapport à la représentation schématique de la figure 1.4 mais la symétrie des différents sites reste la même comme le montre la figure I.5

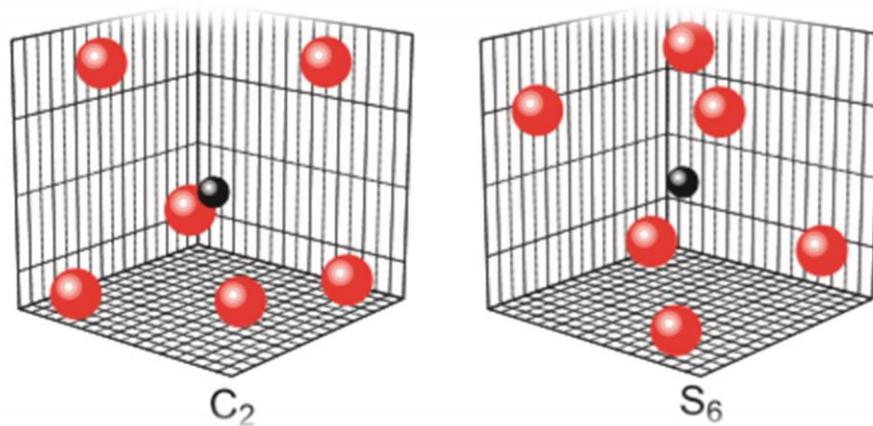


Figure I.5: Position réelle des atomes des deux sites de coordination des ions Ln^{3+} dans la structure cubique montrant la déviation des positions atomiques par rapport aux positions idéales de la figure I.4.

II. L'oxyde d'yttrium :

L'oxyde d'yttrium est un composé chimique de formule Y_2O_3 . Il s'agit d'un solide blanc cristallisé et stable à l'air libre, il est insoluble dans l'eau, modérément soluble dans les acides minéraux fortes, sa densité est de 5010 Kg.m^{-3} , sa température de fusion est 2410°C et la température d'ébullition est 4300°C .

II.1. Constituants de l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) :

II.1.1. L'yttrium :

L'yttrium est un élément chimique, de symbole Y et de numéro atomique 39. L'yttrium est classé dans la famille de terres rares. Il possède une surface brillante argentée. Le plus souvent combiné avec des lanthanides, l'yttrium est présent dans la plupart des minérales de terres rares, particulièrement la monazite, il s'oxyde lentement mais, réduit en poudre ou en copeaux, peut s'enflammer dans l'air. Il réagit avec l'eau et se dissout dans les acides. Sous forme vapeur ou gazeuse, l'yttrium est dangereux sur le lieu de travail car il peut provoquer des complications pulmonaires.

Tableau.I.1 : représente quelques propriétés atomiques d'yttrium :

<i>Symbole</i>	<i>Y</i>
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)	0,180 nm
Rayon ionique	0,106 nm
Structure cristalline	Hexagonal compact

Tableau I.1: quelques propriétés atomique d'yttrium.

II.1.2. L'oxygène :

L'oxygène est un élément chimique du numéro atomique 8 et représenté par le symbole O. Dans des conditions normales de pression et de température, deux atomes de l'élément se lient pour former le dioxygène, un gaz diatomique incolore, inodore et insipide de formule O₂.

L'oxygène est un non-métal qui forme très facilement des composés, notamment des oxydes, avec pratiquement tous les autres éléments chimiques. C'est en masse, le troisième élément le plus abondant de l'univers après l'hydrogène et l'hélium, et le plus abondant des éléments de l'écorce terrestre ; l'oxygène constitue :

-86 % de la masse des océans, sous la forme d'eau.

-46,4 % de la masse de l'écorce terrestre, en particulier sous forme d'oxydes et de silicates.

-23,1 % de la masse de l'air, sous forme de dioxygène ou d'ozone, soit 1,2*10¹⁵ tonnes, soit près de 21 % du volume total de l'atmosphère.

-62,5 % de la masse du corps humain.

- jusqu'à 88 % de la masse de certains animaux marins.

Le tableau (I.2) représente quelques propriétés atomiques de l'oxygène :

<i>Symbole</i>	<i>O</i>
Numéro atomique	8
Masse atomique	15,9994 g.mol ⁻¹
Masse volumique	1,42763 Kg.m ⁻³
Rayon atomique (Van der Waals)	60 pm (48 pm)
Température de Fusion	-218,79 °C
Système cristallin	Cubique
Configuration électronique	[He] 2s ² 2p ⁴

Tableau I.2 : quelques propriétés atomiques d'oxygène.

II.1.3 : Le Cérium (Ce) :

Le Cérium est un élément chimique de symbole Ce et de numéro atomique 58, est un métal gris argent qui appartient au groupe des terres rares. Sa structure est cubique à faces centrées, sa masse atomique est $M = 140,1$. Le Cérium, qui est le lanthanide le plus abondant dans l'écorce terrestre, fait partie de l'ensemble des terres rares qui ne sont pas si rares que Ca, mais souvent leurs oxydes sont les sous-produits de l'exploitation d'un minerai. Les principales sources minérales du cérium sont la monazite, phosphate de terres rares et de thorium, qui est le principal minerai de thorium, la bastnaesite, fluorocarbonate de terres rares, sous-produit de l'exploitation des mines de fer [11].

Le tableau (I.3) représente quelques propriétés atomiques de Cérium :

Symbole	Ce
Numéro atomique	58
Masse atomique	140,116 g.mol ⁻¹
Masse volumique	6,770 g .cm ⁻³ (25°C)
Rayon atomique	185 pm
Température de Fusion	799 °C
Système cristallin	Cubique face centrée
Configuration électronique	[He] 6s ² 4f ¹ 5d ¹

Tableau I.3 : quelques propriétés atomiques de Cérium [12].

II.2. Propriétés d'oxyde d'yttrium :

L'oxyde d'yttrium est un matériau abondant sur terre et non toxique, il est également de faible coût contrairement à d'autres matériaux comme l'ITO et le TiO₂. Il est très convoité de part ces propriétés intéressantes. Ces multiples avantages font de lui un matériau qui rivalise avec les autres oxydes régnant sur le marché de l'optoélectronique en films minces.

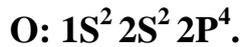
II.2.1. Propriétés optiques d'Y₂O₃ :

L'oxyde d'yttrium est un matériau transparent ayant un indice de réfraction élevé entre 1,7 et 2 [13], une large bande interdite, une bonne stabilité chimique et thermique [14]. Il est aussi étudié pour l'éclairage [15], dopé Eu et Tb pour obtenir une luminescence visible sous excitation UV.

II.2.2 : Propriétés électriques :

L'oxyde d'yttrium est un matériau isolant. La largeur de la bande interdite varie suivant le mode de préparation et le taux de dopage [16]. Il a une résistivité électrique élevée [17].

On rappelle que les structures électroniques de bande d'oxygène et de l'yttrium sont :



Les états 2P de l'oxygène forment la bande de valence et les états 5S de l'yttrium constituent la bande de conduction d' Y_2O_3 .

La bande interdite séparant la bande de valence et la bande de conduction correspond à l'énergie nécessaire pour promouvoir un électron appartenant au ligand formant la bande de valence dans les orbitales du cation formant la bande de conduction.

La largeur de la bande interdite pour l' Y_2O_3 (différence énergétique entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence) est grande à la température ambiante. Cette valeur varie avec la température. Lorsqu'on introduit des atomes étrangers, ils peuvent occuper les places de Y, de O ou se mettre en position interstitielle. De même, sans le dopage, les atomes en excès de Y peuvent aussi se mettre en positions interstitielle. Dans le réseau d' Y_2O_3 , il y a aussi des places vacantes de l'oxygène. On appelle ces imperfections défauts de structure. Leurs énergies sont toujours situées dans la bande interdite.

Le dopage ou les défauts intrinsèques jouent un rôle très important dans les caractéristiques électroniques des semi-conducteurs. Ils peuvent modifier considérablement leurs propriétés pour obtenir des matériaux à paramètres ajustés pour les applications particulières en modifiant simplement les caractéristiques du dopant (type, nature, concentration, température, technique de dopage, etc.) [18].

II.2.3 : propriétés structurales :

L'oxyde d'yttrium a une structure cubique centrée [19, 20, 21] jusqu'à la température de 2327°C [22]. Cette structure peut être obtenue à partir de la structure fluorine plus connue (CaF_2) dans laquelle on enlève le quart des anions de façon particulière. Le groupe d'espace est $Ia3 (T_7^h)$. Cet oxyde possède 16 molécules d' Y_2O_3 par maille, soit 80 atomes.

Le paramètre cristallin est de $a_0 = 10,604 \text{ \AA}$ à 27 °C [23]. Une représentation idéalisée de la structure consiste à considérer chaque ion métallique au centre d'un cube entouré de 6 oxygènes. Les 2 oxygènes manquants sont soit sur une diagonale du cube, soit sur une diagonale d'une face créant ainsi 2 sortes de sites pour Y^{+3} appelés respectivement C_{3i} et C_2

(figure I.6). La structure cubique type C présente donc un sous-réseau anionique largement défectif.

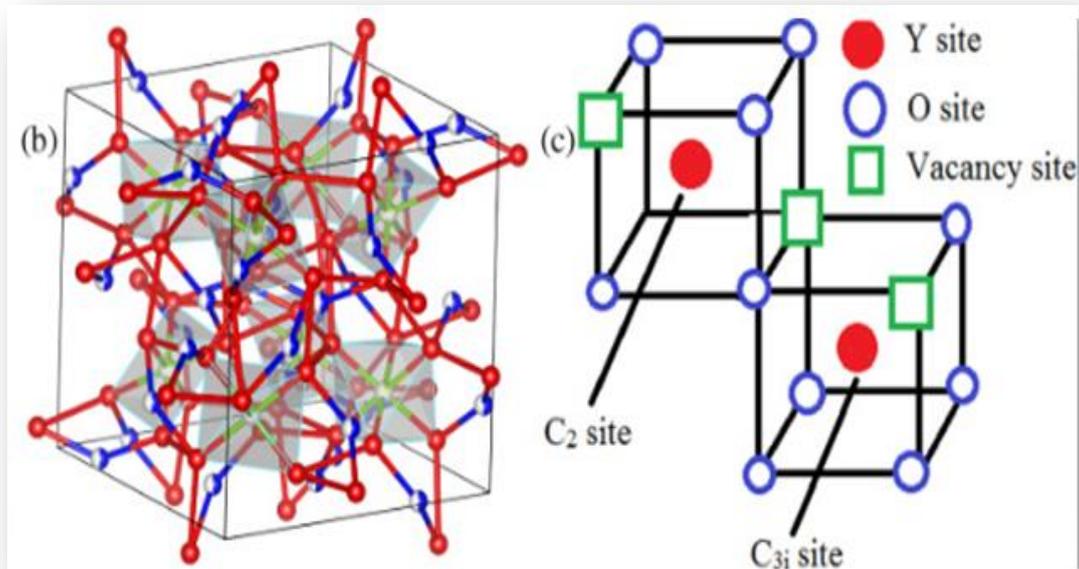


Figure I.6 : présentation de la structure cristalline d'Y₂O₃ [23].

Comme oxyde, l'oxyde d'yttrium montre une large transmittivité de 280 nanomètre à 8 μm [24]. Y₂O₃ fond à 2430°C, mais la structure est seulement stable jusqu'à 2325°C [25] (figure I.6). Sa température de fusion est élevée et cette transition polymorphe rend difficile de faire les monocristaux de l'oxyde d'yttrium.

Le diagramme de phase d'Y-O a été obtenu par la modélisation thermodynamique [26], suivant les indications de la figure suivante :

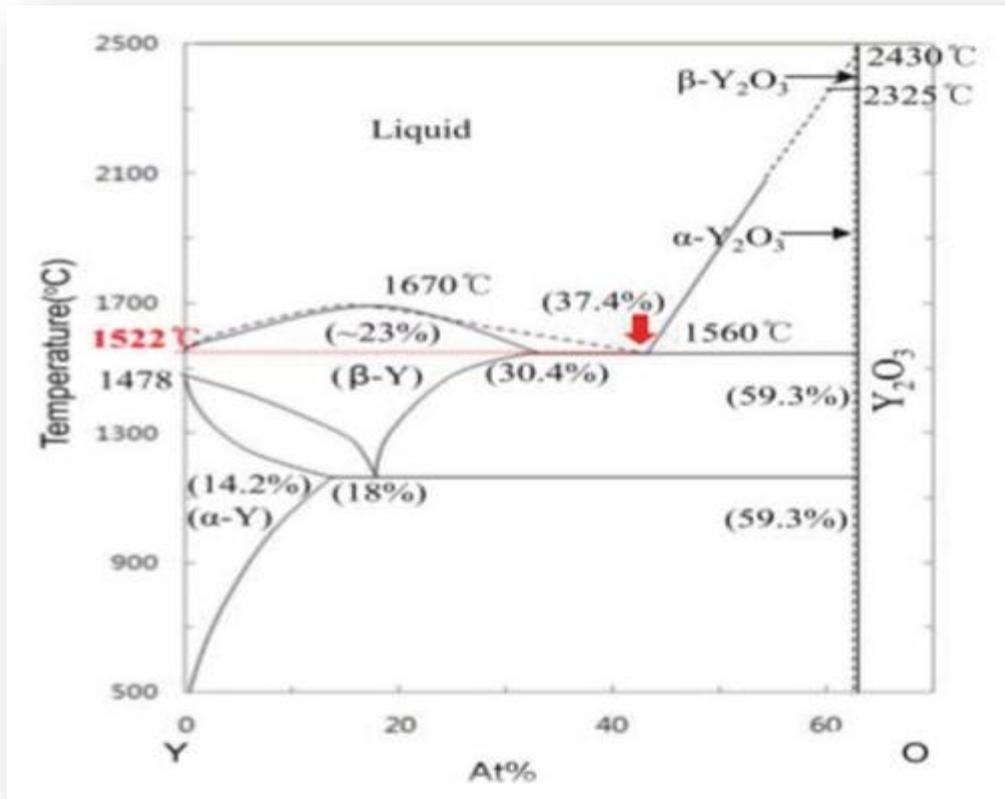


Figure I.7 : Diagramme de phase d' Y_2O_3 .

Paramètre de maille :

La comparaison entre les fiches JCPDS et l'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de maille. A chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (hkl) et une distance d par la formule de Bragg. Or nous savons que pour une maille, il existe une relation reliant les plans (hkl) et la distance inter réticulaire d en faisant intervenir les paramètres de maille de l'échantillon.

Dans notre cas, il s'agit de la maille cubique de l' Y_2O_3 dont l'expression est donnée par la formule suivante [27] :

$$d = a / \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (I.1)$$

De la formule de Bragg (équation 2), on tire, et on le remplace dans la formule (1)

La formule de Bragg :

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (I.2)$$

La formule (1) devienne :

$$\sin^2 \theta = \lambda^2 (h^2 + k^2 + l^2) / (2a^2) \quad (I.3)$$

III. Quelques applications du l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) :

L'yttria a été largement étudié principalement en raison de ses potentiels dans beaucoup de domaines tels que les transistors de métal-oxyde-semiconducteur [28,29], les matériaux luminescents [30]. D'une manière primordiale, l' Y_2O_3 est essentiel pour la synthèse du supraconducteur YBCO.

L'oxyde d'yttrium est important pour la détection de gaz, les phosphores, les photocatalyseurs et les encres luminescentes de sécurités [16]. Aussi, il a été largement utilisé dans les matériaux fluorescents, les céramiques grenat et l'industrie électronique.

L'oxyde d'yttrium est utilisé pour produire grenats yttrium fer, filtres efficaces micro-onde.

Références

- [1] G.M. Qiu, M. Zhang, L.X. Zhou, X.S. Chen, H.Y. Chen, C.H. Yan, H. Okamoto, J. Rare Earths 21 (1) (2003) 37–41.
- [2] Z.H. Ma, J.F. Qiu, J. Rare Earths 22 (special issue) (2004) 287–294.
- [3] K. Nouneh, A.H. Reshak, S. Auluck, I.V. Kityk, R. Viennois, S. Benet, S. Charar, J. Alloys Compd. 437 (2007) 39–46.
- [4] Un Sik Seo, USA Patent 6428598, 1991.
- [5] K.G.Mu, W.J.Zhang, J.Y.Cui, F.S Zhang, L. Hu, J. Rare Earths 22 (3) (2004) 315–318.
- [6] J.C. Wang, J. Yang, X.S. Liu, J. Rare Earths 22 (Special issue) (2004) 313–316.
- [7] Brauer G. Structural and solid state chemistry of pure rare earth oxides and hydroxides. In: Eyring L, editor. Progress in the science and technology of the rare earths, vol. 3. Oxford: Pergamon Press; 1968. p. 434–57.
- [8] Haire RG, Eyring L. Comparisons of the binary oxides. In: Gschneidner Jr KA, Eyring L, Choppin GR, Lander GR, editors. Handbook on the physics and chemistry of the rare earths. Lanthanides/actinides: chemistry, vol. 18. Amsterdam: Elsevier Science; 1994. p. 413–503.
- [9] M. Foëx and J. P. Traverse. Rev. Int. Temp. Réfract., 3 :429, 1966.
- [10] R. Bazzi. Thèse de doctorat, Université Claude Bernad Lyon1, 2004.
- [11] <http://www.societechimiquedefrance.fr/cerium.html>
- [12] <https://www.lenntech.fr/periodique/elements/ce.htm>
- [13] L. Lou, W. Zhang, A. Brioude, C. Le Luyer, J. Mugnier, Opt. Mater. 18 (2001) 331.
- [14] A. Patra, C.S. Friend, R. Kapoor, P.N. Prasad, J. Phys. Chem. B. 106 (2002) 1909.
- [15] Salhi, R. (2011). Etude de l'humidité du gaz vecteur et de l'assistance UV dans le procédé aérosol CVD pour l'élaboration de couches minces fluorescentes dopées terre rare. Thèse de doctorat, I-MEP2. I.9
- [16] M. David Nicolas. Thèse de doctorat, Université Claude Bernad Lyon1. (2007).

- [17] A. Kasikov, Appl. Surf. Sci. 254, (2008), 3677.
- [18] FERT, A., Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 85 (1962) 267.
- [19] PATON, M. G., MASLEN, E. N., Acta Crystallogr. 19 (1965) 3, 307.
- [20] FOEX, M., TRAVERSE, J. P., Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 89 (1966) 184.
- [21] R.W.G.Wyckoff, in *Crystal Structure*~Interscience, New York, 1966,Chap. 5, p. 5.
- [22]G.C. Wei, C. Brecher, M.R. Pascucci, E.R. Trickett, and W.H. Rhodes, "Characterization of Lanthana-Strengthened Yttria Infrared-Transmitting Materials", *SPIE Proc.*, 929, 50-56 (1988).
- [23] O.N. Carlsson, Bull. Alloy Phase Diagrams, 11 [1], 61-66 (1990).
- [24] D. Djurovic, M. Zinkevich, and F. Aldinger, Thermodynamic Modeling of the Yttrium-Oxygen System, *Calphad*, 2007, 31, p 560-566
- [25]<https://www.intechopen.com/books/ceramic-materials-synthesis-characterization-applications-and-recycling/plasma-resistance-evaluation-and-characteristics-of-yttria-ceramics-sintered-by-using-calcination-yt>
- [26] Lide, D. (2007). Handbook of chemistry and physics. CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS. CRC. I.4.2.b
- [27] Chambers J.J. and Pearson G. N.,J. Appl. Phys., 90 (2001) 918.
- [28] Van T. T. and Chang J. P., Appl. Phys. Lett., 87 (2005) 011907.
- [29] Cava R. J., Batlogg B., van Dover R. B., Murphy D. W., Sunshine S., Siegrist T., Rameika J.P., Rietman E.A., Zahurak S. and Espinosa G. P., Phys. Rev. Lett., 58 (1987) 1676.
- [30] Sleight A. W., Science, 242 (1988) 1519.

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

Introduction :

Dans la première partie de ce chapitre, nous nous intéresserons aux méthodes les plus couramment utilisées pour obtenir des couches minces par voie sol-gel, ensuite nous présenterons le protocole expérimental utilisé pour réaliser ces couches (couches de Y_2O_3). Dans la deuxième partie nous citons des techniques utilisées pour caractériser nos couches minces de Y_2O_3 pur et dopées. Ces techniques sont la diffraction des rayons X, la technique des quatre pointes et le profilomètre.

I. Méthodes d'élaboration :

I.1. Méthode Sol-Gel :

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen qui constate dès 1846 la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide [1]. Bien que connu depuis plus de 150 ans, ce procédé sol-gel n'a rencontré un véritable essor que depuis les années 1970, à partir desquelles la firme allemande Schott a mis en place un procédé industriel basé sur la chimie du sol-gel [2]. Les applications que couvrent les matériaux élaborés par ce procédé sont désormais multiples car il offre de nombreux atouts pour produire des matériaux de plus grandes homogénéité et pureté, à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles [3].

I.2. Description de la méthode Sol-Gel :

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ».

Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée « sol ». 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.

Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

déformable. Le gel correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals.

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 [4] :

- **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 d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

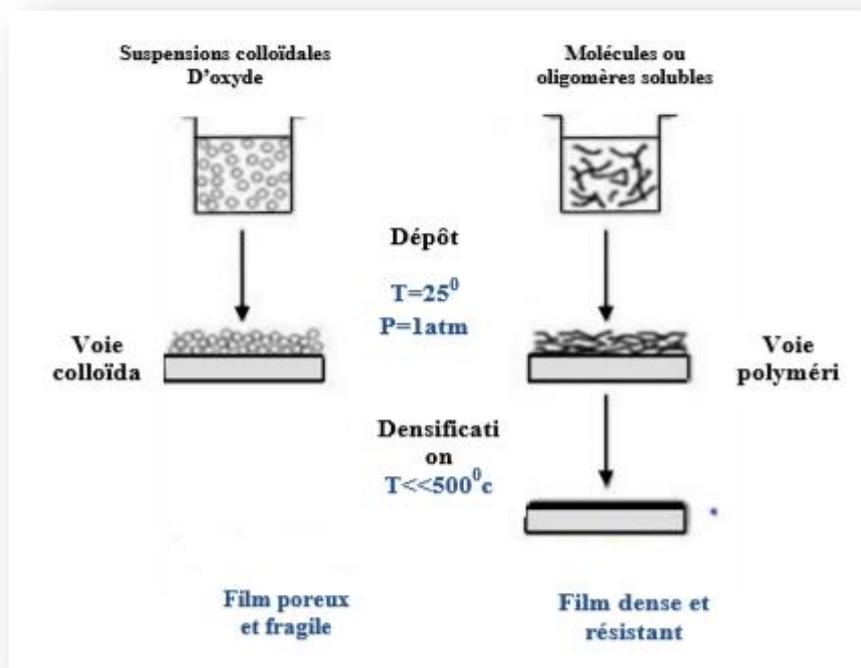


Figure II.1 : Procédé Sol-Gel [5].

1.3. Principe de la méthode Sol-Gel :

Le principe de base du procédé Sol-Gel est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (réactions d'hydrolyse-condensation) de type polymérisation à température proche

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

de l'ambiante [6]. Les techniques de dip-coating et de spin-coating sont les techniques les plus connues et les plus utilisées. Pour le dip-coating ou trempé, moins utilisé, le revêtement de la couche sur le substrat s'effectue par tirage lent (quelques cm/min) d'un substrat immergé préalablement dans le « sol ». Le procédé de spin-coating ou centrifugation consiste à étaler le " sol " ou le " gel " par centrifugation sur un substrat tournant à vitesse élevée (plusieurs milliers de tours par minute). Généralement, ce procédé est décrit en quatre étapes [6] :

- 1) Tout d'abord, un excès de « sol » est déposé sur le substrat immobile.
- 2) Puis le substrat est mis en rotation et le liquide s'étale.
- 3) L'excès de liquide déposé est évacué par la force centrifuge.
- 4) Enfin, le solvant s'évapore et le gel se forme.

1.3.1. Réactions chimiques dans le procédé Sol-Gel :

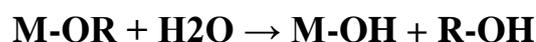
L'élaboration de réseaux d'oxydes par procédé sol-gel se déroule via des réactions de polymérisations inorganiques en solution à partir des précurseurs moléculaires, généralement des alcoxydes métalliques : $M(OR)_n$ où M est un métal de degré d'oxydation n et OR est un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déprotonné [4].

Les alcoxydes métalliques doivent être d'une grande pureté et présentent une solubilité élevée dans une grande variété de solvants. Cette propriété de grande solubilité ne peut généralement être réalisée que dans des solvants organiques [7]. La polymérisation se déroule en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation. L'hydrolyse et la condensation d'alcoxydes métalliques sont équivalentes à une substitution nucléophile des ligands alcoxy par des espèces hydrolysées XOH.



Ou: x est le taux de dopage.

- ***L'hydrolyse:*** cas où X=H et n=1



Elle a pour but d'engendrer des fonctions réactives M-OH. Il s'agit de la conversion de fonctions alcoxy en fonctions hydroxy. La solution ainsi obtenue est appelée sol.

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

- **La condensation:**(cas où X=M)

Elle consiste en la conversion des fonctions hydroxy en espèce M-O-M. Cela correspond à la formation du réseau macromoléculaire minéral qui peut alors se faire via des réactions de polycondensation (formation des ponts oxo par réactions d'oxalation) avec élimination d'eau ou d'alcool :



1.3.2. 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 la dimension du contenant réactionnel, la viscosité devient 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 des groupes polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé.

D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par l'augmentation de la viscosité de la solution. 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. Leur élimination se fait par évaporation. Comme toute réaction chimique, la transition sol-gel est sensible à son environnement, la température, l'humidité, de même que la réactivité des parois du contenant réactionnel, qui peuvent en effet modifier la vitesse des réactions [8].

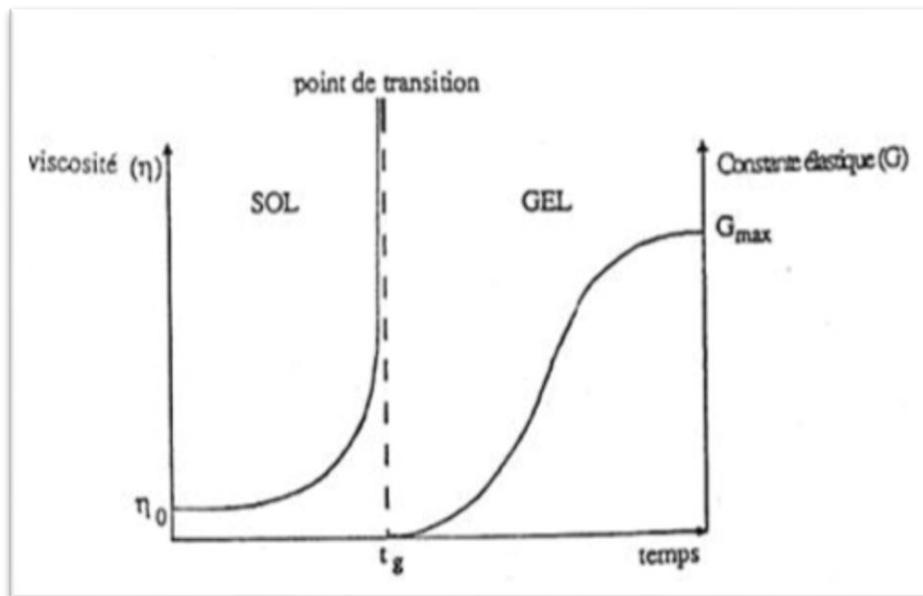


Figure.II.2 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel [9].

Le point t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte. La figure traduit le comportement mécanique de la solution car elle présente l'évolution de la viscosité du sol et celle de son module de G (constante élastique) en fonction du temps.

Une fois que le gel est complètement formé, la viscosité devient infinie et la constante G tend vers sa valeur minimale [10].

1.3.3. Gélification et structure du gel :

Les réactions précédentes conduisent à la gélification et à la formation d'un gel constitué de chaînes M-O-M (ou M-OH-M) et dont la viscosité augmente au cours du temps. Ce gel contient encore des solvants et précurseurs qui n'ont pas réagi. La phase "gel" dans le procédé sol-gel est définie et caractérisée par un "squelette" solide en 3D inclus dans une phase liquide. La phase solide est typiquement un sol polymérique condensé où les particules se sont enchevêtrées pour former un réseau tridimensionnel.

Les réactions permettant l'obtention de ce matériau sont réalisées à température ambiante. Les paramètres influençant les réactions sont la température, le pH, la nature du précurseur et du solvant et les concentrations des réactifs [4].

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

1.3.4. Séchage du gel :

Le séchage est un traitement thermique à basse température pour faire évaporer les solvants piégés dans la structure du gel humide et poursuivre les condensations entre groupes M-OH présents dans le gel.

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage. Cette phase de séchage est cruciale permettant l'obtention du matériau sol-gel par l'élimination du solvant résiduel constituée principalement d'alcool et d'eau. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux. Le séchage peut entraîner un rétrécissement de volume dû aux forces capillaires.

Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

- ***Xérogel*** : séchage classique (conventionnel) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10% [11].
- ***Aérogel*** : Pour remédier au problème de contraction du matériau lors du séchage à température ambiante et à pression atmosphérique le départ du solvant est réalisé par évacuation hypercritique avec des températures et des pressions élevées conduisant à un matériau de très faible densité (une très grande porosité pouvant atteindre 90%) de plus la structure du réseau du gel est conservée. Les xérogels sont généralement plus denses que les aérogels [12].

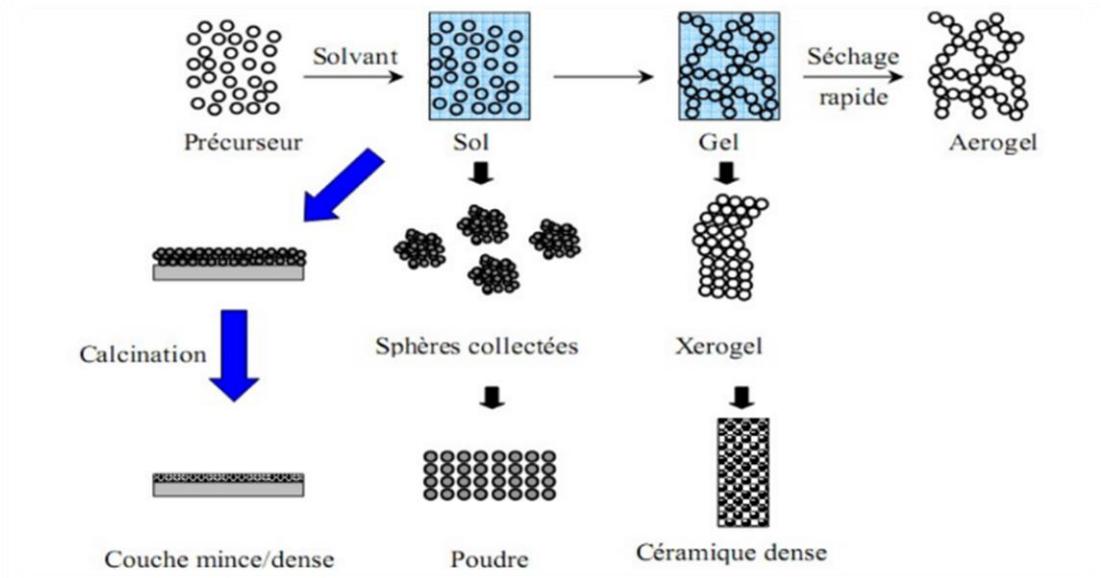


Figure.II.3 : Diversité des matériaux sol-gel et de leur mise en forme [13].

I.4. Paramètres influent sur les réactions :

Les paramètres influençant les réactions sont la température, le pH, la nature du précurseur et du solvant et les concentrations des réactifs. De ce fait :

-Le pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique.

Un fort taux d'hydrolyse (pH acide) favorise donc la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique. Sous catalyse acide, qui est la voie de synthèse la plus rapide, le gel formé est appelé « gel polymérique » : on obtient après gélification une structure ouverte.

Un taux faible d'hydrolyse (pH basique) favorise plutôt la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale. Dans le cas de la catalyse basique, la taille des pores est contrôlable (contrairement à la catalyse acide). Le gel formé est appelé « gel colloïdal » et possède une structure à larges pores (clusters) [14].

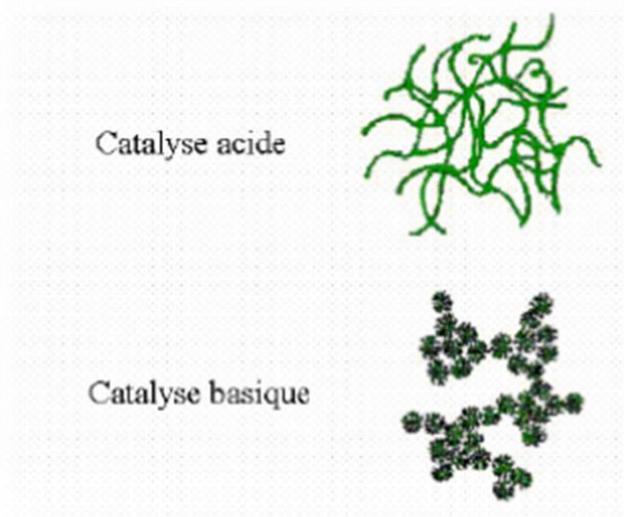


Figure II.4 : Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse. Une catalyse acide favorise l'hydrolyse et conduit à la formation de fibres longitudinales. Une augmentation de la condensation générée par une catalyse basique mène à des amas, caractérisés par une forme sphérique [8].

1.5. Les différentes méthodes de dépôt de couches minces par sol-gel :

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour le dépôt de couches minces optiques sur un substrat donné: le "spin-coating" et "le dip-coating".

Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Les deux méthodes présentées ci-dessous sont les plus souvent utilisées [15]:

1.5.1. Trempage-tirage ou dip-coating :

La technique de trempage ou "dip-coating" est particulièrement bien adaptée à la réalisation de couches minces car elle permet le dépôt des films très homogènes sur des substrats de grande taille. Elle permet de plus d'ajuster la microstructure (porosité, cristallinité) des dépôts et d'en contrôler l'épaisseur.

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.

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

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 [16].

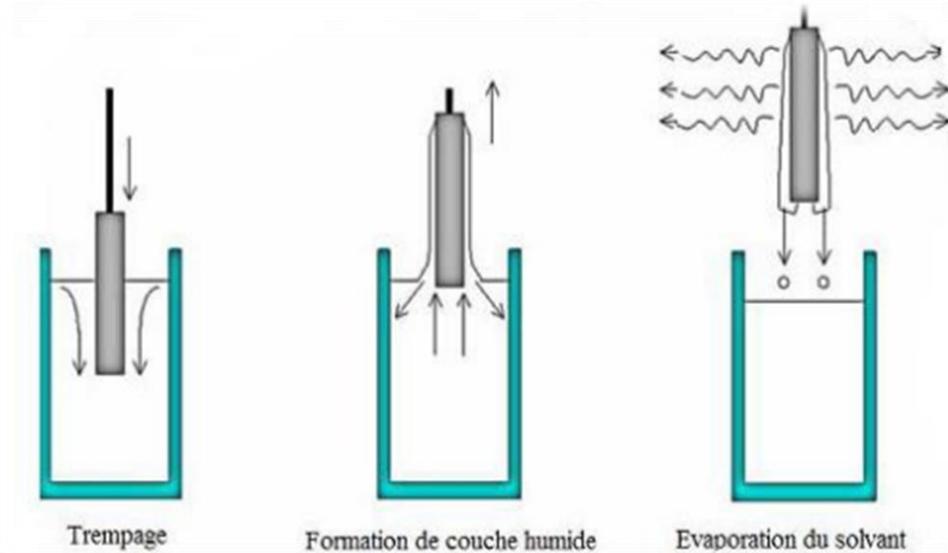


Figure II.5 : Dépôt de couches minces par trempage-tirage [15].

1.5.2. Centrifugation ou spin-coating:

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm^2 . Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, schématisées sur la figure:

- 1) le dépôt de la solution.
- 2) le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.
- 3) la rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
- 4) l'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé [16].

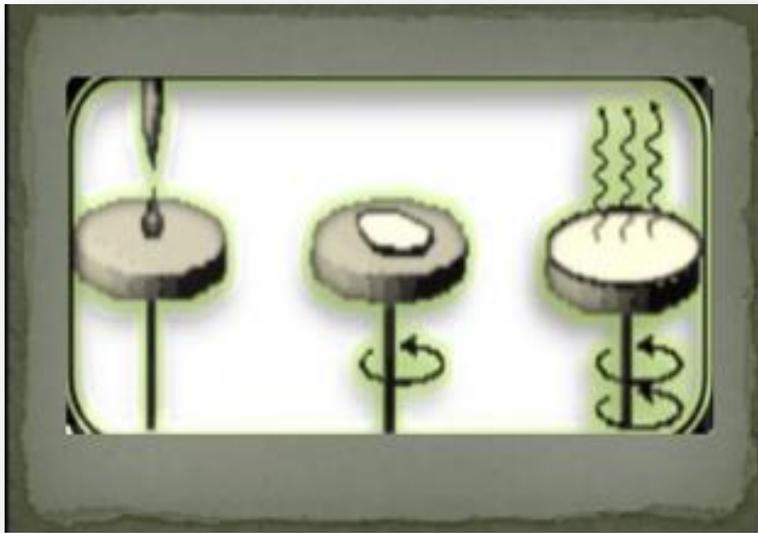


Figure.II.6 : Schéma illustratif du dépôt par spin-coating [17].

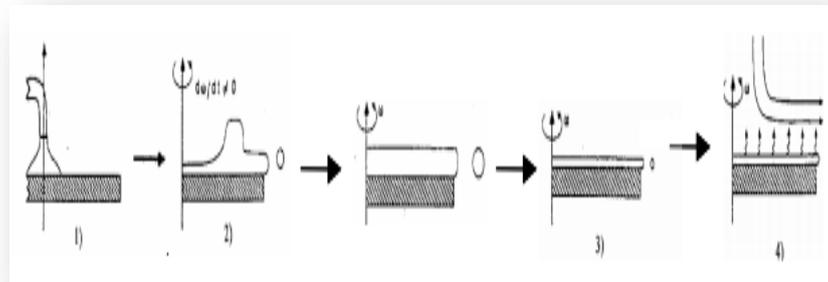


Figure.II.7: les quatre étapes du dépôt par spin-coating (ω représente la vitesse de rotation du substrat) [18].

En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de calculer l'épaisseur de la couche déposée. L'épaisseur est alors donnée par la relation (II.1) suivante [19] :

$$h = c (3\eta e / 2 \rho \omega)^{1/3} \quad (\text{II.1})$$

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

Acec :

c : une constante.

e : la vitesse d'évaporation.

η : la viscosité de la solution.

ω : la vitesse de rotation.

ρ : la densité de la solution.

Il est donc possible pour une solution donnée, de maîtriser l'épaisseur des couches en fixant la vitesse de rotation.

1.6. Traitement des couches :

Un traitement thermique est nécessaire pour obtenir les couches minces du matériau souhaité car les propriétés physiques en dépendent, il s'effectue en deux étapes à savoir le séchage et le recuit.

1.6.1. Séchage des couches :

Le séchage des couches minces est une étape très importante et très délicate car elle correspond à l'évaporation des solvants, c'est donc l'une des causes qui rend la réalisation d'un matériau solide difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau.

Nous nous sommes basés sur les études bibliographiques pour choisir la température et le temps de séchage adéquats.

1.6.2. Recuit thermique des couches :

Le recuit des couches minces a une importance primordiale car il permet d'éliminer les espèces organiques présentes dans la solution de départ et de densifier le matériau car après séchage, les groupements alkyles (-OR) sont toujours présents dans le film. Il permet également la fermeture des pores. Or tous ces changements sont à l'origine du bouleversement de l'équilibre mécanique conduisant à la création de contraintes. Il est important à signaler que la température de recuit est étroitement liée à la dilatation thermique, pour cela le substrat doit avoir un coefficient de dilatation thermique proche de celui de la

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

couche mince car, comme il est plus épais il va imposer sa déformation ce qui peut engendrer des failles ou des craquelures destructives suite à la relaxation du film[20].

1.7. Les avantages et les limites du procédé Sol-Gel :

1.7.1. Les avantages du procédé Sol-Gel :

- faible coût énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à une plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles.
- mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
- Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération.
- Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.
- des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.

1.7.2. Les limites du procédé Sol-Gel :

- Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
- manipulation d'une quantité importante de solvants.
- 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, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de court circuit lors de tests électriques[20].

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

II. Elaboration des couches minces d' Y_2O_3 :

Dans ce travail on a adopté le procédé sol-gel (spin coating) pour élaborer des couches minces d' Y_2O_3 .

Les différentes étapes expérimentales sont:

- Préparation de la solution.
- Déposition des couches minces par spin coating.
- Formation de couche humide.
- Evaporation du solvant.
- Séchage.
- Recuite.

II.1. Préparation des solutions :

Dans ce travail, nous avons été amenés à élaborer des couches minces d' Y_2O_3 et $Ce-Y_2O_3$. Donc nous limiterons à la description de ces deux solutions. Les solutions des dépôt sont mélangées à l'aide d'un agitateur magnétique.

Les produits chimiques utilisés pour fabriquer l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) et l' Y_2O_3 dopé cérium par le procédé Sol-Gel sont :

1. Une source d' Y_2O_3 (le précurseur), qui est le nitrate d'yttrium hexahydrate [$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$].
2. L'acide nitrique qui est utilisé pour stabiliser le précurseur d'yttrium et augmenter sa coordinance.
3. Le méthanol (CH_4O) : c'est le solvant qui occupe le plus grand volume. Les précurseurs sont peut ou pas miscibles dans l'eau, donc il est nécessaire de mélanger avec le solvant.
4. L'élément de dopage qui est le nitrate de cérium.

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

II.2. Sources utilisées pour le dépôt :

II.2.1. Nitrate d'yttrium hexahydrate :

Le nitrate d'yttrium est un solide blanc déliquescent composé d'azote, d'oxygène et d'yttrium. Le nitrate d'yttrium hexahydrate est très soluble dans l'eau d'yttrium pour des usages compatibles avec les nitrates et les bas (acide) PH. Les composés de nitrates sont généralement solubles dans l'eau. Tous les nitrates métalliques sont des sels inorganiques d'un cation métallique donné et l'anion nitrate. Les composés en nitrate sont également des agents oxydants.

Propriétés physiques :

Nom systématique	Nitrate d'yttrium hexahydrate
Formule moléculaire	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
Apparence	Cristaux blanc, poudre, ou des morceaux
Masse molaire	383,1 g /mol
Densité	2,682 g /cm ³
Point de fusion	51,8°C
Pureté	99,5 % - 99,99 %
Propriétés comburantes	Oxydant

Tableau.II.1 : quelques propriétés physiques de nitrate d'yttrium hexahydrate.

II.2.2. Nitrate de cérium :

Nom systématique	Nitrate de cérium hexahydraté
Formule moléculaire	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
Masse molaire	326,12 g /mol

Tableau.II.2 : quelques propriétés physiques de nitrate de cérium.

II.3. préparation des solutions pour des couches d' Y_2O_3 pures :

On dissout 1 g de nitrate d'yttrium hexahydrate [$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$] dans 3 ml de méthanol à température ambiante et on agite pendant 15 minutes à l'obtention d'une solution blanche,

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

ensuite on ajoute 0,5 ml d'acide nitrique. La solution ci-dessus a été agitée pendant 2 heures. On obtient à la fin une solution visqueuse transparente homogène.

Le bécher est couvert pendant l'agitation pour éviter toute sorte de contamination et d'évaporation de méthanol.

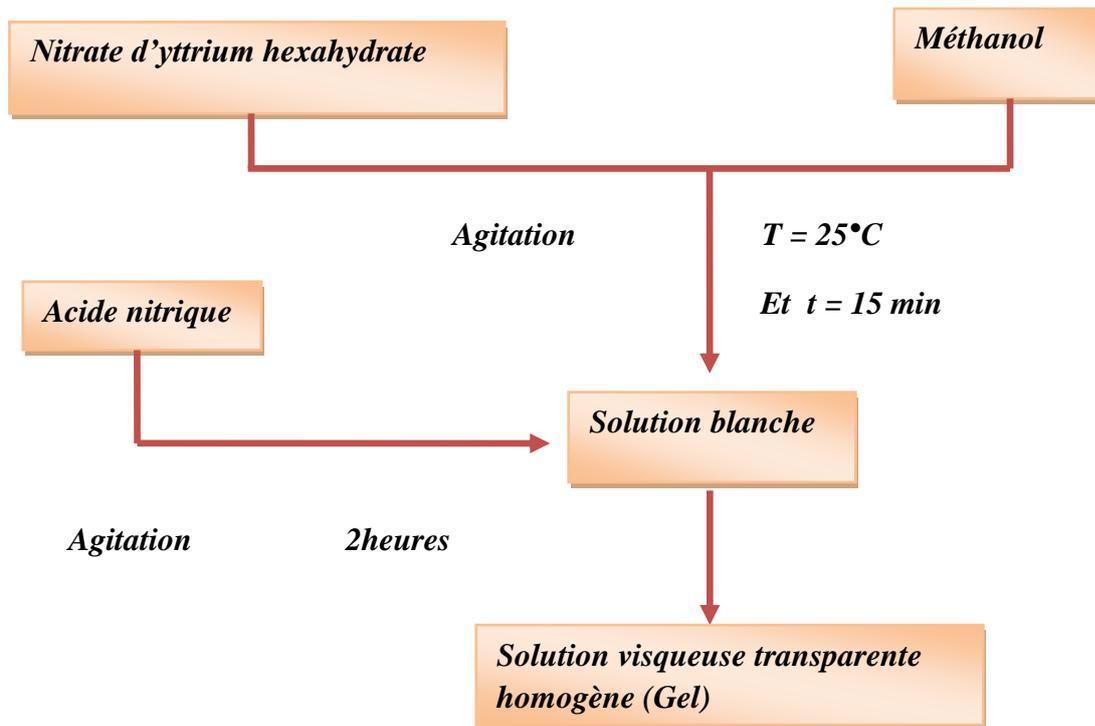


Figure.II.8 :schéma synoptique de la préparation de la solution d'Y₂O₃ pur.

II.4. préparation des solutions pour des couches de Ce :Y₂O₃ :

La solution dopée Ce (1% ,3% ,5%,7%) a été élaborée par la dissolution du nitrate de cérium dans le méthanol. Après agitation pendant 10 minutes, on obtient une solution de couleur blanche. Cette dernière est directement mélangée avec la solution pure.

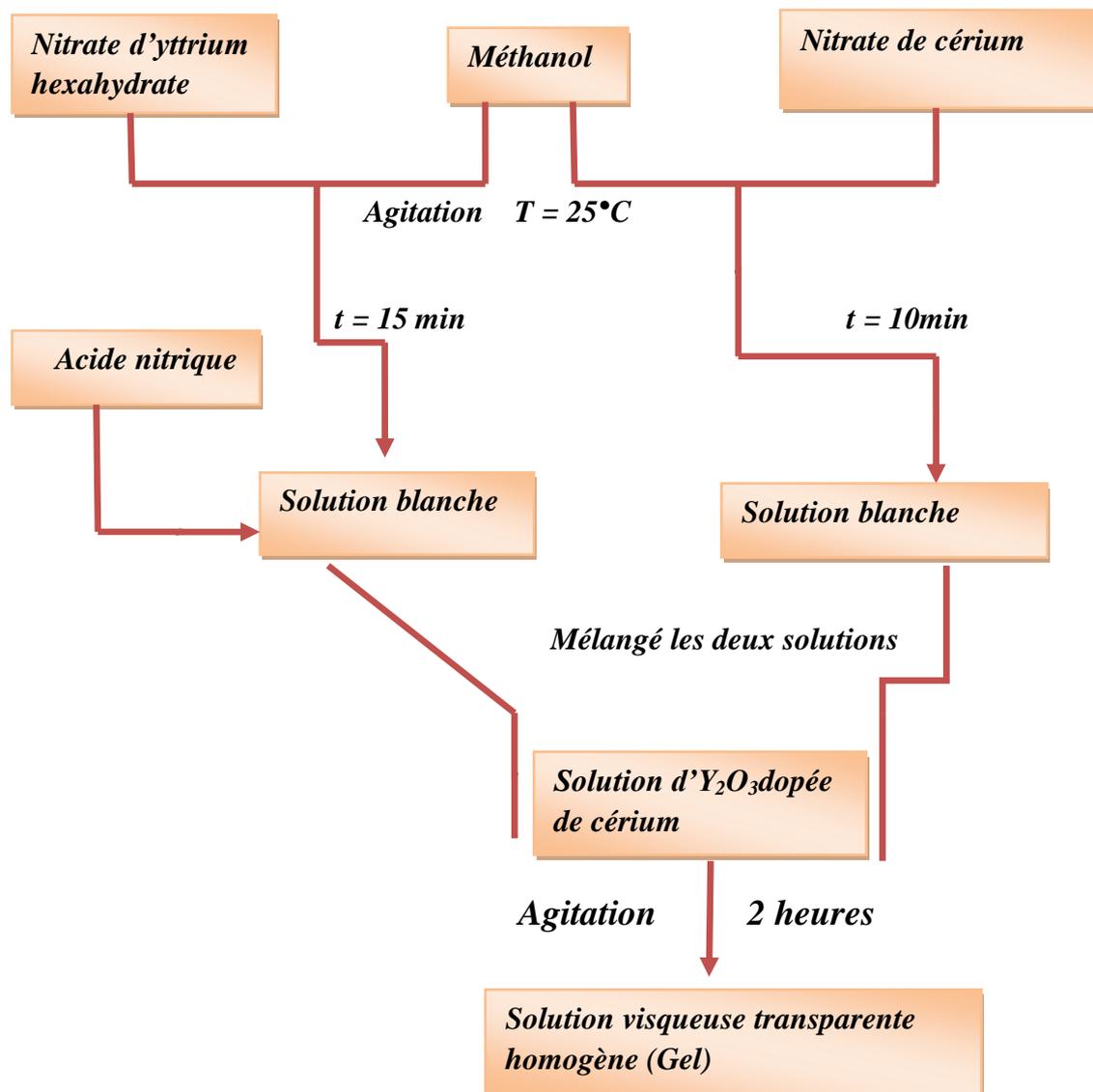


Figure.II.9 : schéma synoptique de la préparation de la solution de Ce : Y₂O₃.

II.5. Choix et nettoyage des substrats :

Le choix des substrats est dicté par les propriétés physico-chimiques des couples substrat/sol et substrat/matériau à déposer. Leur nettoyage est donc une étape très importante dans la préparation des échantillons, car la moindre impureté peut modifier la concentration et le décollement des couches déposées : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière.

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

II.5.1. Nettoyage des substrats du verre :

Le procédé du nettoyage de la surface du substrat est comme suit :

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant;
- Immersion dans un bain savonneux sous ultra-son pendant 10 minutes;
- Rinçage à l'eau distillée et puis l'acétone pendant 15 minutes;
- Rinçage à l'eau distillée;
- Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'Ultra-son pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée.
- Séchage et nettoyage avec un papier optique.

II.5.2. Nettoyage des substrats du silicium :

Le procédé du nettoyage de la surface du substrat est comme suit:

- Immersion des plaquettes dans un bain d'HF pendant 2 minutes;
- Immersion dans un bain d'eau distillé pendant 10 minutes;
- Séchage des lames.

II.5.3 Le Dépôt des couches minces:

Le dépôt des couches minces d' Y_2O_3 sur des substrats de verre par la voie sol-gel est réalisé grâce à un dispositif spin-coating est réalisé au sein de laboratoire d'étude des matériaux.

En ce qui concerne la technique de l'enduction centrifuge, le substrat destiné au dépôt est placé sur un support tournant. Ensuite, on dépose un volume bien déterminé de solution au centre de plaquette par une micro pipette puis lancer la tournette. La force centrifuge étale la dite solution se forme d'une couche mince. L'épaisseur de la couche est notamment fonction de la vitesse de centrifugation et la concentration de la solution. Le paramètre de la concentration de la solution étant fixé on peut aisément choisir une vitesse de centrifugation voulue pour une épaisseur de couche désirée.

La durée de rotation est 10 secondes, Puis sécher l'échantillon sur une plaque chauffante à une température $100C^\circ$ pendant 5 minutes.

II.6. Recuit des échantillons d' Y_2O_3 :

Après le dépôt, les échantillons sont recuits à $750C^\circ$ pendant 2 heures. Cette étape permet d'acquérir la cristallisation de la couche et de la stabiliser thermiquement. Le

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

refroidissement jusqu'à la température ambiante se fait dans le four et il prend quelques heures.

III. Techniques de caractérisation :

III.1. Diffraction de rayon X :

La diffractométrie de rayons X est une méthode couramment utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Elle permet de déterminer la structure et la phase cristalline des matériaux étudiés, ainsi que la taille et l'orientation de leurs grains.

III.1.1.Principe :

La caractérisation structurale des solides cristallins peut être faite par plusieurs moyens et en particulier par la DRX. En plus de la qualité et la nature cristallines des couches, elle permet de mesurer le coefficient de texture, la taille des grains, les paramètres de mailles, et l'évaluation des contraintes. La DRX consiste à diriger un faisceau monochromatique de rayons X sur un matériau polycristallin. Une partie du faisceau est réfléchié par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase pour interférer de manière constructive et être ensuite mesurées par le détecteur. Ceci est illustré sur la figure II.10.

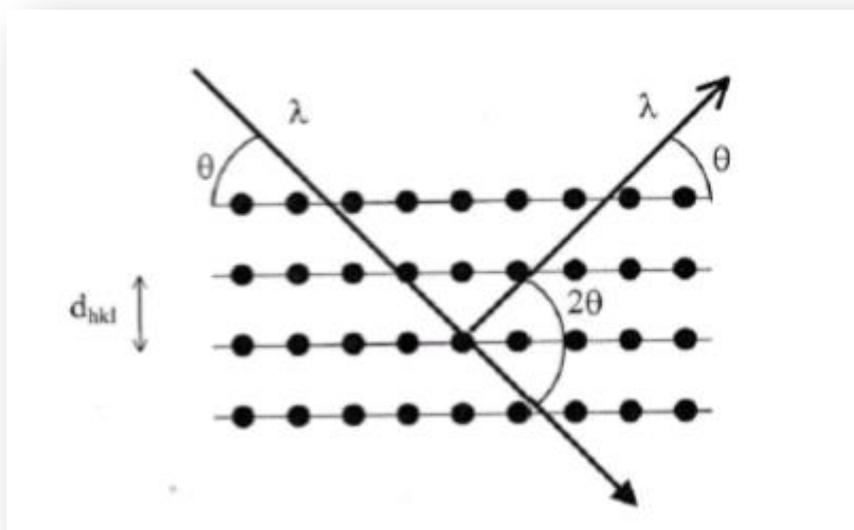


Figure.II.10 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg [21].

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg [22] :

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

Avec:

$d_{(hkl)}$: est la distance inter-réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, et l).

θ : l'angle d'incidence et donc aussi de réflexion par rapport à ces plans.

n : représente l'ordre de diffraction.

λ : est la longueur d'onde du rayonnement X.

III.1.2. Diffractomètre RX :

Le dispositif expérimental de la DRX est représenté sur la figure suivante. Il comprend :

- un tube à rayons X monochromatique, le porte échantillon et le détecteur des rayons X.
- un cercle goniométrique sur lequel se déplace le détecteur des rayons X et un cercle de focalisation sur lequel le rayonnement diffusé est concentré avant la détection.

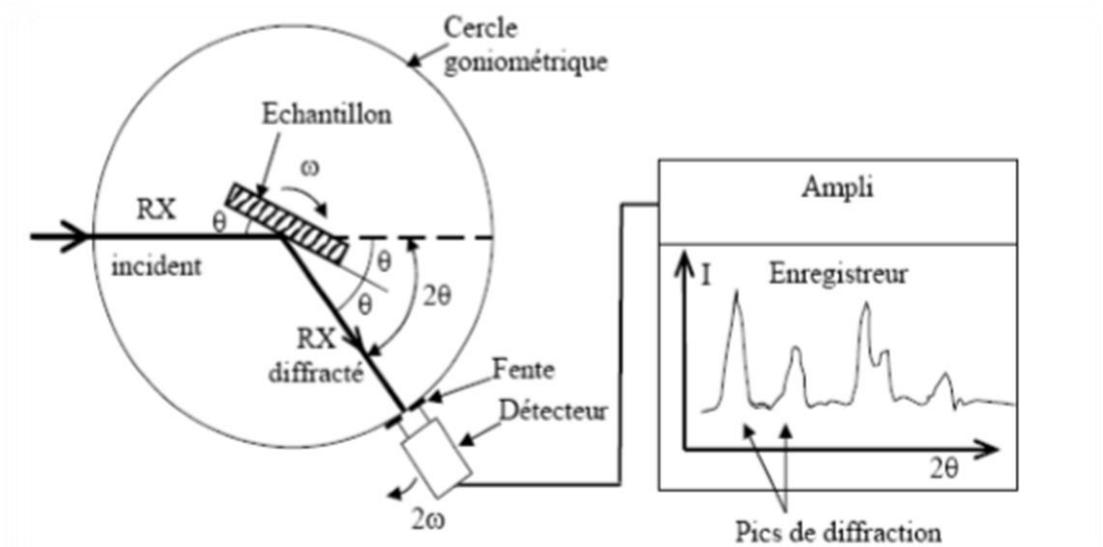


Figure.II.11 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X [23].

III.1.3. Détermination des paramètres de maille et de la taille des grains :

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. La comparaison entre les fiches J.C.P.D.S. et l'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles. En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h, k, l) et une distance d définie par la formule de Bragg. Or nous savons que pour une maille, il existe une relation reliant les plans (h, k, l) et la distance inter-réticulaire d'intervenant les paramètres de maille de l'échantillon [24] :

$$d_{hkl} = a / (\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}) \quad (II.3)$$

La taille des grains des différents échantillons a été calculée en utilisant la relation de Scherrer [25,26] :

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos\theta \quad (II.4)$$

Où:

D est la taille des grains ([D] = nm).

λ est la longueur d'onde du faisceau de rayon X.

θ est l'angle de diffraction.

β est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian.

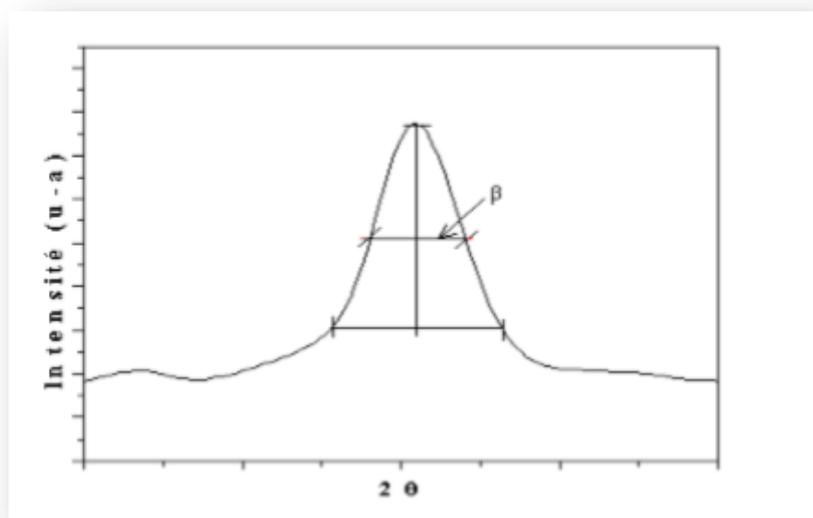


Figure.II.12 : Illustration montrant la définition de β à partir du spectre de diffraction des rayons X.

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

III.2. Mesure de l'épaisseur (Profil mètre) :

III.2.1. Profilométrie :

Les épaisseurs des films déposés, ont été réalisées à l'aide d'un profilomètre, capable de mesurer des épaisseurs de couche minces allant du nanomètre à quelques microns. Celui-ci est un profilomètre de contact (avec stylet) basé sur une palpation physique entre une pointe en diamant et la surface à mesurer.

III.2.2. Principe :

Dans le cadre de nos mesures, nous avons utilisé un profilomètre équipé d'un palpeur muni d'un patin. Ce palpeur comprend pour l'essentiel d'une pointe (stylet sensible en une fine aiguille de diamant d'un diamètre de 25 μm) en contact avec la surface, elle balaie doucement la surface à vitesse constante, suivant une ligne définie sur la pièce, en révèle toutes les dénivellations, alors que la déflexion verticale est mesurée en continu (enregistrement en synchronisme avec les déplacements du diamant). Les variations dans la topographie de surface provoquent le mouvement vertical du stylet qui est détecté par un capteur différentiel variable linéaire. Le capteur associé à la pointe mesure la position verticale Z lorsqu'elle se déplace horizontalement (axe X) sur la surface, ce qui permet ainsi d'établir le profil $Z=f(X)$ de la surface. Ces déplacements sont alors convertis en signaux électriques proportionnels à l'amplitude du déplacement et enregistrés graphiquement après conversion en données digitales et amplification en donnant le profil de la surface étudiée [27].

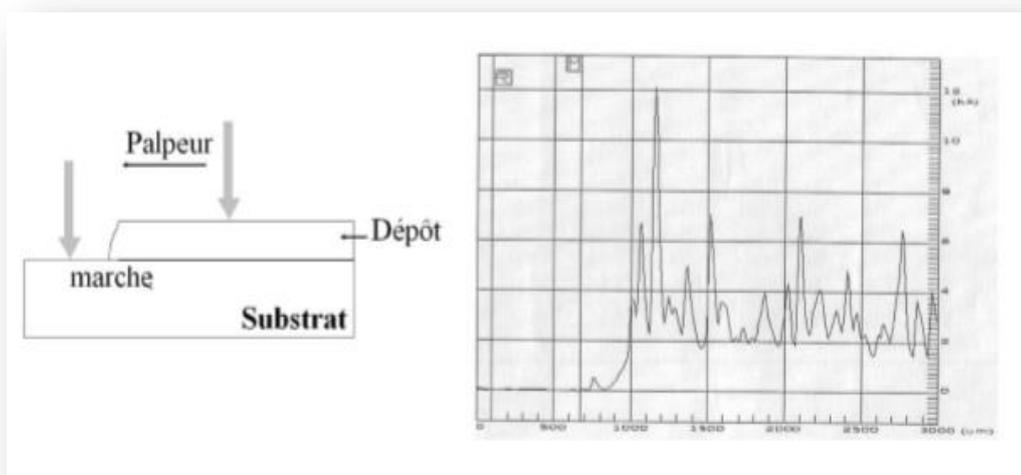


Figure.II.13 : principe de mesure de l'épaisseur par un profilomètre [27].

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

III.3. Caractérisation électrique par la méthode des quatre pointes :

Les mesures de résistivités par la méthode des quatre pointes ont été effectuées sous pointes grâce à une station de mesure équipée d'un microscope et d'appareils de mesures électrique. Le banc de caractérisation sous pointes typique est représenté sur la figure suivante :



Figure.II.14 : Appareil des quatre pointes (laboratoire LEM, Université de Jijel)

Des contacts métalliques sont déposés soit en ligne soit en carré sur la surface de l'échantillon. Quatre pointes sont ensuite posées sur ces contacts. On applique un courant I entre les deux points les plus éloignés l'un de l'autre et on mesure la tension ΔV entre les deux autres points (figure II.15). On utilise cette configuration afin que la mesure ne soit pas gênée par la résistance de contact.

Cette méthode ne fonctionne que si le diamètre de contact entre pointe et échantillon est petit devant la distance entre pointes et si la vitesse de recombinaison à l'interface pointe-échantillon est élevée de sorte que les porteurs injectés se recombinent immédiatement et ont un effet négligeable sur la conductivité du matériau. Elle peut être utilisée pour des échantillons de toutes formes.

La résistivité est donnée par :

$$\rho = R * d \quad (II.5)$$

Avec :

$$R = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{\Delta v}{I} \quad (II.6)$$

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

R : est la résistance carrée.

d : est l'épaisseur de la couche.

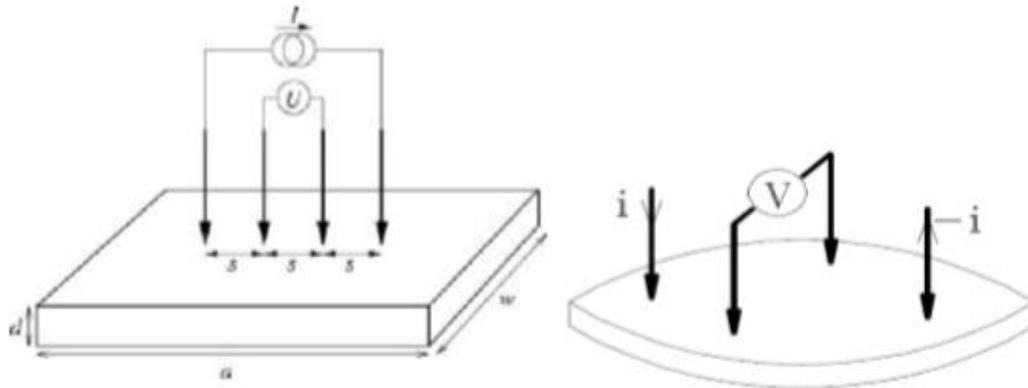


Figure.II.15 : Schéma représentatif de la méthode des quatre pointes [28].

III.4. Spectroscopie UV-Visible :

III.4.1. Principe de fonctionnement :

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour passer d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Les spectres d'absorption optique des échantillons investis dans le cadre de notre travail sont réalisés à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine allant de 200 nm à 800 nm.

A partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap) et les indices optiques. Les courbes expérimentales de transmission et d'absorption sont enregistrées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible SHUMAZU (UV 3101PC) à double faisceau sur la gamme de longueur d'onde allant de 200 jusqu'à 800 nm.

Lorsque le spectre de transmission enregistré présente des ondulations dans le domaine de la lumière visible (figure II.17) qui sont en réalité des franges d'interférence dues aux réflexions

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

multiples à l'intérieur des films transparents analysés. la détermination de l'épaisseur et l'indice de réfraction est rendue possible grâce à la méthode de Swanpoel [29].

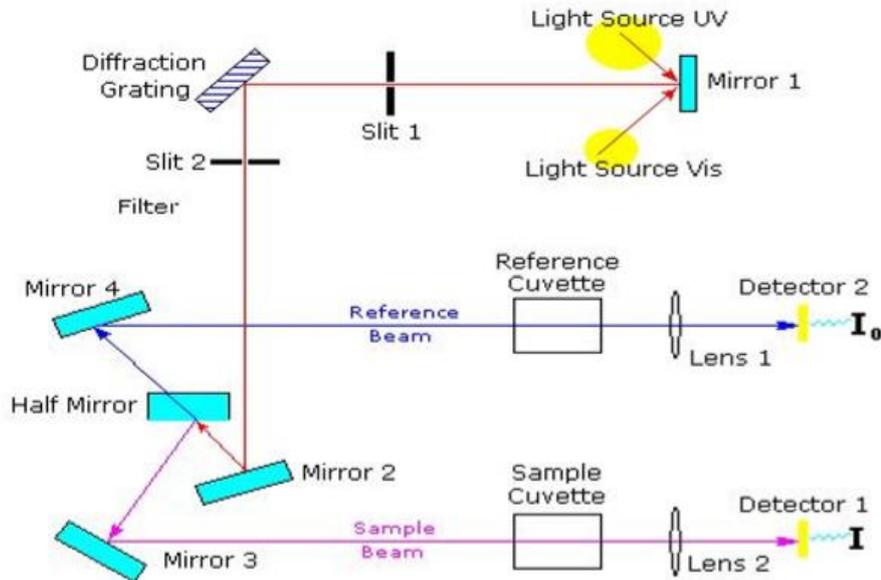


Figure.II.16 : Représentation schématique du spectrophotomètre à double faisceau [21].

III.4.2. Détermination du gap et de l'indice de réfraction:

Lorsque le spectre de transmission enregistré présente des ondulations dans le domaine de la lumière visible (figure II.17) qui sont en réalité des franges d'interférence dues aux réflexions multiples à l'intérieur des films transparents analysés.

La détermination de l'épaisseur et l'indice de réfraction est rendue possible grâce à la méthode de Swanpoel [29].

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

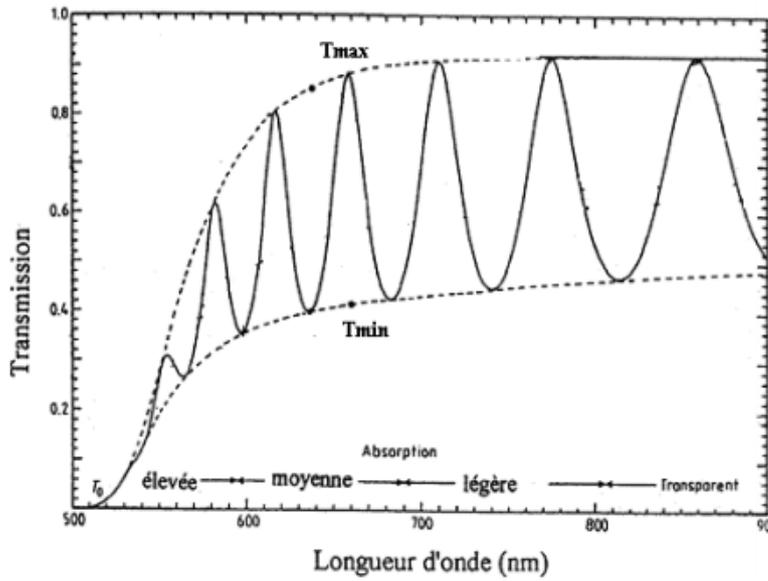


Figure. II.17: spectre de transmission présentant des ondulations dans le visible.

L'indice de réfraction n est calculé à partir de la relation ci-dessous:

$$n = [N + (N^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (\text{II.7})$$

Tel que :

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

Avec:

T_m et T_M : la transmission minimale et maximale pour la même longueur d'onde (figure II.17).

S : désigne l'indice de réfraction du substrat.

La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Tauc [30], où E_g est relié au coefficient d'absorption α par :

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{II.9})$$

α : est le coefficient d'absorption.

$$\alpha = (1/d) \ln (100 / T(\%)) \quad (\text{II.10})$$

Où T : est la transmission.

A : est une constante.

E_g : est le gap optique exprimé en eV.

$h\nu$: est l'énergie photonique en eV.

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

La valeur du gap est déterminée en traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ et en extrapolant la courbe jusqu'à $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$.

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

Références

- [1] M. Ebelmen, Ann. Chim. Phys. 16, pp.129-166 (1846) « Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers »
- [2] H. Schmidt, J. Sol-Gel Sci. Techn. 40, pp.115-130 (2006) « Considerations about the sol-gel process : from the classical sol-gel route to the advanced chemical nanotechnologies »
- [3] C.J. Brinker & G.W. Scherer, Sol-gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-gel processing, Academic Press, San Diego, 1990.
- [4] K. Mouhli, K. Taraft, "élaboration des couches minces de ZnO et ZnO : Al par le procédé sol-gel", mémoire DEA, université de Bejaia (2010).
- [5] P. Innocenzi . (2016), The Sol to Gel Transition, Springer Briefs in Materials, 2016, Springer.
- [6] P. Jenouvrier, Relations entre propriétés spectroscopiques et microstructurales de couches minces de titanates de terres rares élaborées par sol-gel et intégration dans des dispositifs actifs, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (2003).
- [7] Attallah Mourad, "Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel", thèse magister, Constantine (2010).
- [8] S. Rabaste, thèse de doctorat, université Claude Bernard–Lyon 1 (2003).
- [9] T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot, J. Mater. Chem. 7 (1997) 859-860.
- [10] M. Bathat, thèse de doctorat, Lyon (1992).
- [11] G. Westin, Chemical Communications, Stockholm University 4 (1994).
- [12] H. Tayaa, thèse de l'université de Toulouse (1992).
- [13] Ghazzal Mohamed Nawfal, "développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes : application aux couches minces de TiO₂", thèse doctorat, université Paul Verlaine de Metz (2008).
- [14] E.J.A. Pope and J.D. Machinzie: J. of Non-Crystalline Solids 87, 185 (1986).
- [15] Sébastien Rabaste, "Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe", thèse de doctorat, université Claude Bernard – Lyon 1 (2003).
- [16] Benelmadjat Hannane, "élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs", thèse magister, Constantine (2007).
- [17] J. EL GHOUL, "élaboration et caractérisation des nanoparticules ZnO dopées Vanadium", Mémoire master, université de Tunis El MANAR (2007).

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

- [18] I. Wang, these de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I, (2002).
- [19] D. Meyerhofer, J. of Appl. Phys. p 49, 3993, (1978).
- [20] S. A. Furman and A. V. Tikhonravov, Basics of optics of multilayer systems (Edition frontières) (1992).
- [21] L. Herissi, Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semiconductrices et transparentes d'oxyde de zinc : Perfectionnement du système de dépôt, Mémoire de magister, Université Larbi Ben M'hidi - Oum El Bouaghi (2008).
- [22] Saliha Ilicana, Yasemin Caglara, Mujdat Caglara, Fahrettin Yakuphanoglu, physica E 35(2006) 131–138.
- [23] K. T. Ramakrishna Reddy, T.B.S. Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, Surf. And Coat. Techn. 151-152 (2002) 110-113.
- [24] S. Venkatachalam, Y. Kanno, Current Applied Physics 1232–1236, 9 (2009).
- [25] S. Benramache, B. Benhaoua, Superlattices and Microstructures 807-815, 52 (2012).
- [26] - B. Trodi, these de magister, université Mentouri Constantine (2006).
- [27] Hua Wang, Mu-hui Xu, Ji-wen Xu, Ming-fang Ren, Ling Yang, J. Mat. Sci.: Mat. In Electr, (2010), 21(6), (589).
- [28] N.M. Ravindra, V.K. Srivastava, "Variation of electronic polarizability with energy gap in compound semiconductors", J. Infrared Phys, 19, 1979, 605-606.
- [29] .R. Swanepoel; J. Phys. E.16, 1214-1222 (1983).
- [30] .J. Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst. Sol ; 569, 8-10(1972).

1. Introduction:

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre étude, portant sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde d'yttrium pur et dopée en Cérium (Ce), en rappelant que ces couches sont élaborées avec la méthode sol gel et déposées avec la technique spin-coating.

2. Caractérisation structurales des couches d' Y_2O_3 :

2.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

Dans le cadre de cette étude, les rayons x incidents ont été produits à partir d'une source de radiation CuK_{α} , ayant des longueurs d'onde $\lambda_{K\alpha 1}=1.54056 \text{ \AA}$.

Notre étude a pour but de préciser la structure des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle permet aussi d'examiner l'état des contraintes résiduelles.

L'identification des échantillons s'effectue en comparant le diagramme expérimental au diagramme de référence (La fiche JCPDS : 86-1326) :

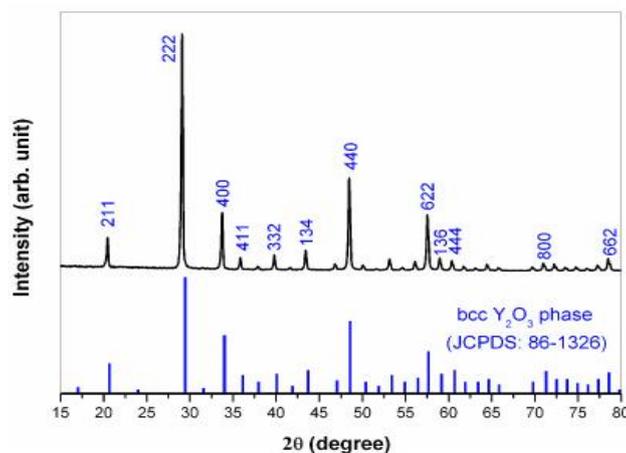


Figure III.1 : Fiche JCPDS : 86-1326.

Les spectres obtenus par la diffraction des rayons X pour les échantillons pure et dopés Ce et recuit à $750^{\circ}C$ pendant 2 heures sont présentés sur les figures suivantes :

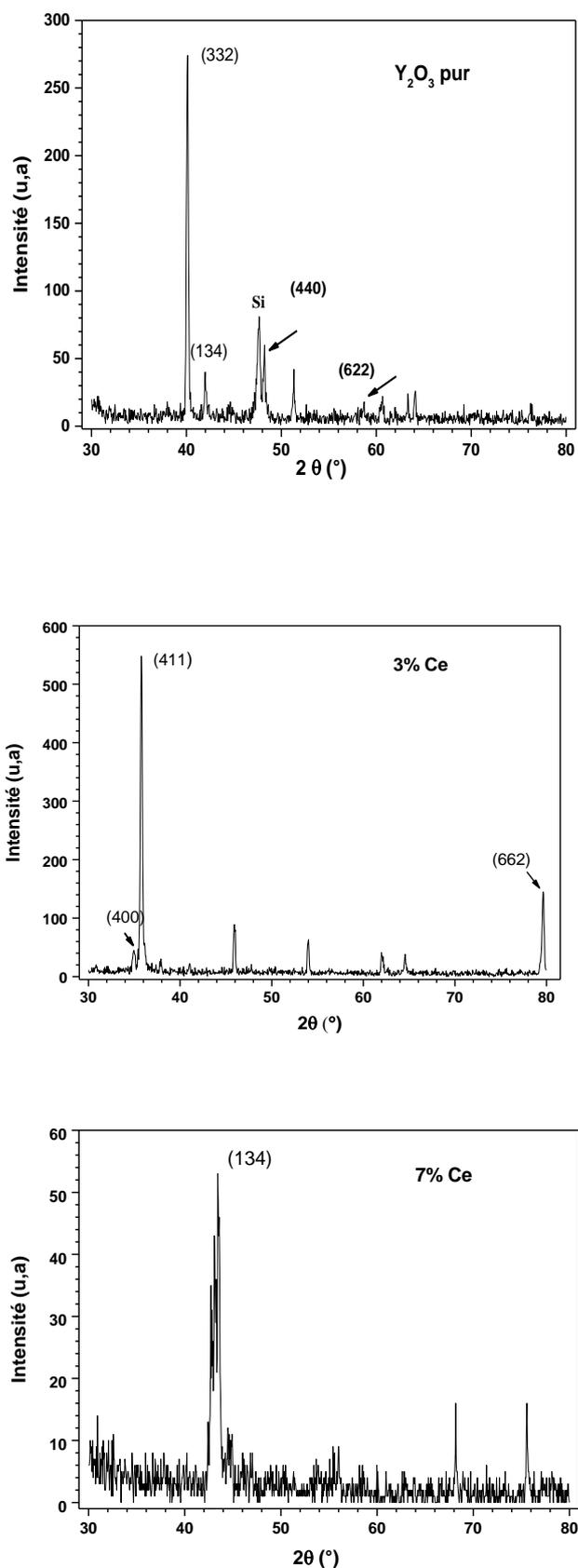


Figure. III.2 : Diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces d' Y_2O_3 .

Les spectres de diffraction des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille des grains « D », la densité des dislocations « δ », le paramètre de maille « a » et les contraintes « ε » dans les couches d'Y₂O₃.

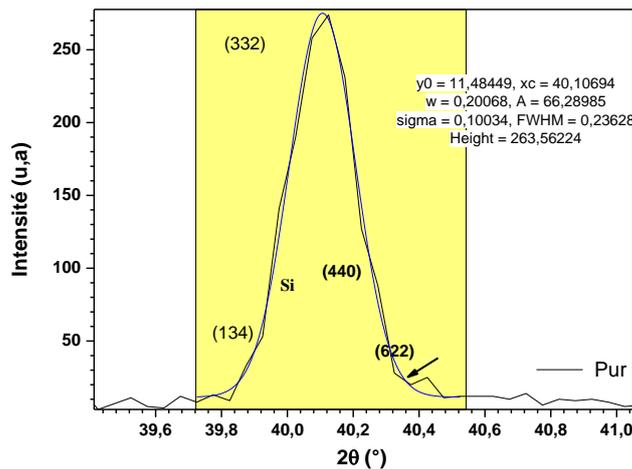
2.2. Taille des grains :

La taille des grains « D » a été calculée en appliquant la formule de Scherrer pour le pic le plus intense [1] :

$$D = 0.9 \lambda / (\beta \cos \theta) \quad (III.1)$$

Ou β, λ et θ sont la largeur à mi-hauteur, la longueur d'onde des rayons X correspond à la raie K_α du Cu, elle vaut 1.54056 Å, et l'angle de diffraction du pic.

La détermination de la largeur à mi-hauteur (β) des raies a été réalisés par fit gaussienne des raies de diffraction en utilisant le logiciel « Origin 2015 » (figure III.3).



2.3. Les contraintes et la densité des dislocations :

La densité de dislocation « δ » et les contraintes « ε » ont calculés par les formules suivantes [2] :

$$\delta = 1/ D^2 \quad (III.2)$$

Ou : D est la taille des grains.

$$\varepsilon = (\beta \cos \theta) / 4 \quad (III.3)$$

Ou : β est la largeur à mi-hauteur du pic et θ l'angle de diffraction du pic.

2.4. Le paramètre de maille :

La valeur du paramètre de maille « a » est mesurée à partir de DRX, en utilisant les deux équations suivant :

$$\text{Sin}^2 \theta = \lambda (h^2 + k^2 + l^2) / 4 a^2 \quad (\text{III.4})$$

Et
$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{III.5})$$

Les paramètres structuraux calculés sont présentés dans le tableau suivant :

Echantillon	2θ(°)	FWHM β(°)	d _{hkl} (Å°)	a (Å°)	D(nm)	δ *10 ⁻⁴ (nm ⁻²)	ε*10 ⁻⁴ (MPa)
0% Ce	40.13	0.2361	1.807	8.48	35.82	7.79	9.67
3% Ce	35.80	0.2344	2.017	8.56	35.71	7.84	9.7
7% Ce	43.54	0.2254	8.53	8.53	37.98	6.93	9.12

Figure III.1 : les paramètres des mailles a, FWHM β, la taille de cristallite D, les contraintes ε et la densité de dislocations δ.

La figure suivante représente la variation de la taille de cristallites et les contraintes en fonction du la concentration de dopage pour les couches de Ce-Y₂O₃ :

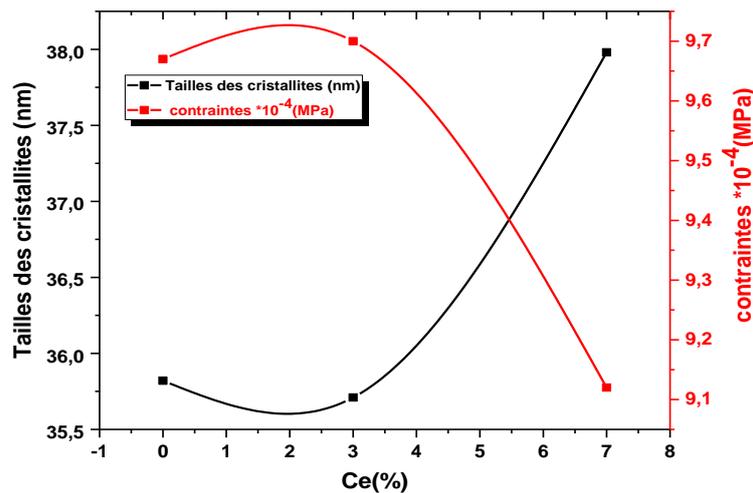


Figure III.3 : variation de la taille de cristallite et les contraintes en fonction du dopage pour les couches d'Y₂O₃.

Sur la figure (III .3) nous avons repporté la variation de la taille de cristallite et les contraintes en fonction du dopage. Pour les échantillons d' Y_2O_3 purs, la taille moyenne de cristallites est environ 35.8 nm, et comme on peut le voir sur la figure (III.3), les échantillons dopés 3% et 7%, la taille des grains augmente jusqu'à la valeur 37.9 nm. Pour les échantillons d' Y_2O_3 purs, les contraintes est environ $9.67 \cdot 10^{-4}$ MPA et avec l'augmentation du dopage diminues. Donc la variation des contraintes est l'inverse de la variation de la taille des grains, est ça est due à l'interface des grains qui diminue avec l'augmentation de la concentration de Cérium induisant la diminution de la surface des joints de grains qui fait diminué les contraintes.

Sur la figure(III.4) nous avons présenté la variation de paramètre des mailles en fonction de la concentration du dopage :

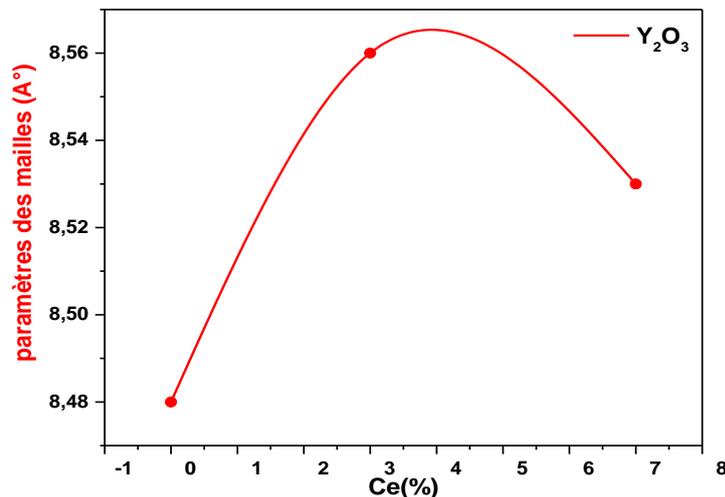


Figure III.4 : variation de paramètre des mailles en fonction du dopage.

Le paramètre de maille augmente avec l'augmentation de la concentration de Ce, ça est due à la différence entre le rayon atomique de Y (0.180 nm) et de Ce (0.185 nm).

3. *Caractérisation par spectroscopie UV-Visible :*

L'étude des propriétés optiques des échantillons permet de déterminer le seuil d'absorption optique et la largeur de la bande interdite.

Les propriétés des couches d' Y_2O_3 ont été caractérisées à l'aide d'un spectrophotomètre de type (UV-3101 PC-SHIMADZU) à double faisceau piloté par ordinateur, travaillant dans la gamme UV-Visible de 200 à 700 nm.

3.1. Transmittance :

Généralement les couches minces d' Y_2O_3 sont transparents quel que soit la méthode de dépôt utilisée. Les spectres de transmission obtenus pour des couches préparées à différentes concentrations de dopage sont présentés respectivement sur la figure (III.5). On peut distinguer deux domaines distincts de transmission selon la longueur d'onde :

- Une région caractérisée par une forte absorption située à $\lambda < 300$. Donc, cette dernière se situe pratiquement dans le domaine Ultra-Violet. Elle est due essentiellement à la transition électronique inter-bande.
- Une région d'une grande transmittance. Elle englobe le domaine d'Ultra-violet proche et le domaine Visible, donc sur une large gamme de longueur d'onde allant de 300 à 700 nm et serait de l'ordre de 65 à 80 % pour l'ensemble des couches. ce qui montre la transparence des échantillons dans ce domaine.

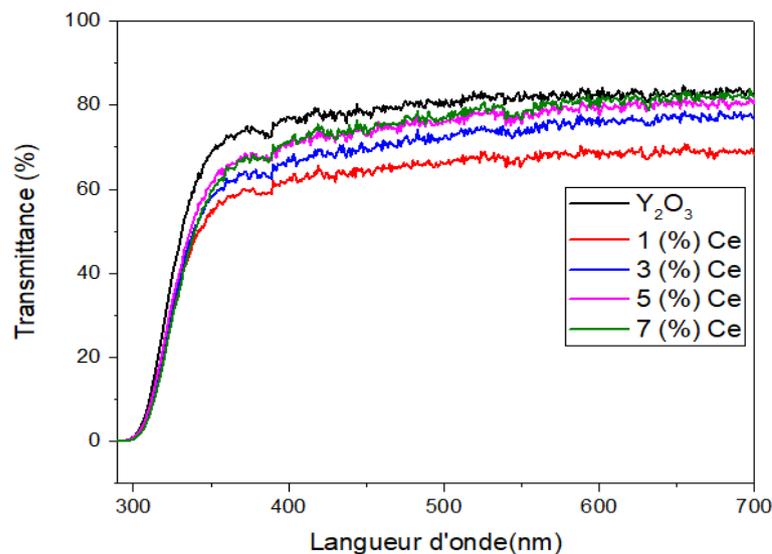


Figure III.5 : Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les couches préparés à différentes concentrations de dopage (0%, 1%, 3%, 5%, 7% Ce).

3.2. Détermination du gap optique :

L'énergie de gap des couches minces d' Y_2O_3 a été obtenue grâce à des mesures d'absorption. A partir des valeurs du coefficient d'absorption α , suivant la relation :

$$\alpha = (1/d) \ln (100/T(\%)) \quad (III.6)$$

d : l'épaisseur qui est égale à 200 nm (les mesures d'épaisseur des couches minces élaborées ont été menées au moyen d'un profilomètre mécanique Dektak 150 à l'université de Bijaia).

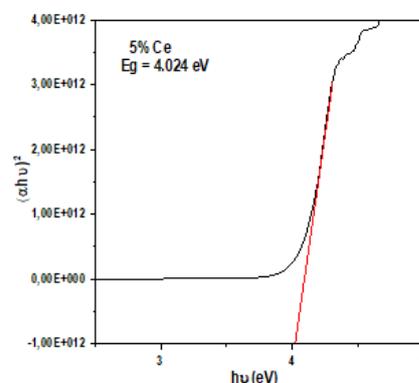
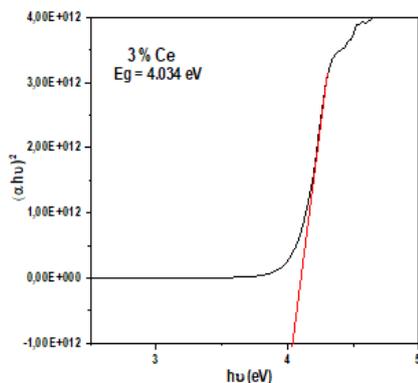
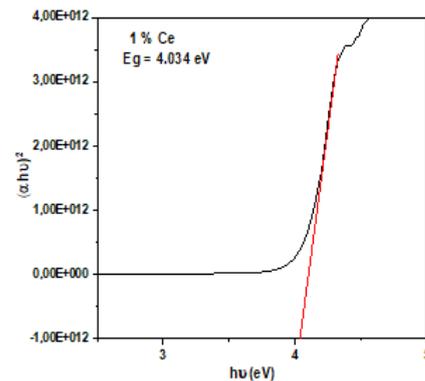
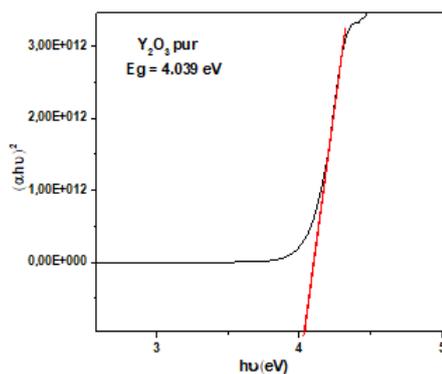
La variation du coefficient d'absorption peut se diviser en deux régions distinctes :

- Une région de forte absorption : cette région correspond aux transitions optiques entre la bande de valence et la bande de conduction. Ces transitions sont responsables du front d'absorption vers $\lambda = 300$ nm.
- Une région de faible absorption dans laquelle l'absorption est due aux défauts et impuretés présents dans la couche.

Dans la région de forte absorption, les variations de α sont reliées au gap du matériau par la relation [3.4] :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{(III.7)}$$

En traçant la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon incident ($E = h\nu$ sachant que : $h\nu(\text{eV}) = (hc/\lambda) = 1241/\lambda(\text{nm})$) et par extrapolation linéaire (intersection de la tangente à la partie linéaire avec l'axe des abscisses) on obtient la valeur de la largeur de la bande interdite ou gap optique (E_g).



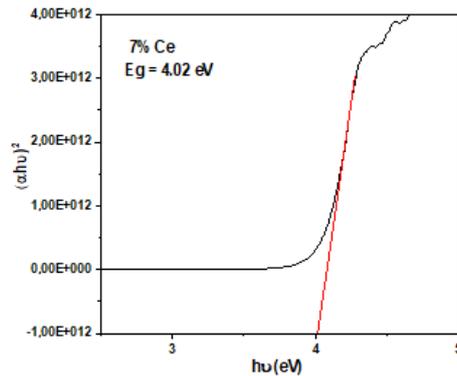


Figure III.6 : Détermination du gap optique des couches minces de Y_2O_3 .

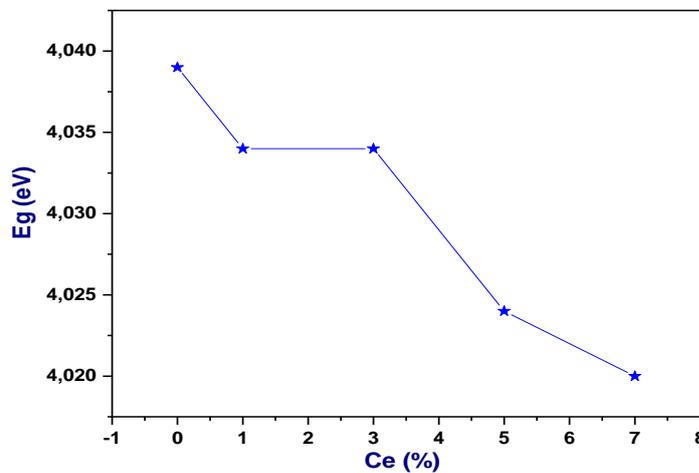


Figure III.7: Variation du gap optique des couches minces d' Y_2O_3 en fonction du dopage.

La figure (III.7) montre l'évolution du gap en fonction de dopage de Y_2O_3 . On remarque que la valeur du gap diminue avec l'augmentation du pourcentage de dopage en cérium, cette variation du gap est due à la création des niveaux par l'introduction de Ce dans la matrice près de E_c , en diminuant le gap optique.

4. Propriétés électrique :

Les mesures électriques par la méthode des quatre pointes s'effectuent dans laboratoire (LEM) à l'université de Jijel.

Les mesures que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension ($I(V)$).

Le calcul de la résistivité électrique dépend de la résistance électrique R , de l'épaisseur e , et d'une constante C .

$$\rho = C.e.R \quad (III.8)$$

Avec : $C = 4,53$, $e = 200$ nm

La figure suivante représente la courbe de variation de la résistivité en fonction des concentrations de dopage par Cérium.

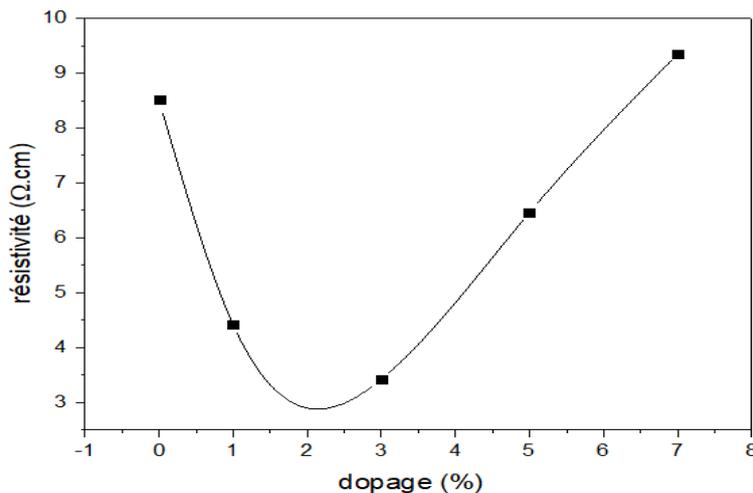


Figure III. : La résistivité électrique des couches d' $Y_2O_3:Ce$ en fonction de la concentration du dopant (Ce).

La figure (III..) montre l'évolution de la résistivité des couches d' $Y_2O_3:Ce$ en fonction de la concentration du dopant (Ce). Cette courbe englobe deux parties :

- La première partie montre que la résistivité des échantillons diminue avec l'augmentation de la concentration du dopant Cérium jusqu'à une valeur minimale de $2,8 \Omega.cm$. Cette diminution de la résistivité peut être interprétée par l'existence des facteurs influents fortement sur la résistivité qui est n (la concentration des porteurs de charge) et μ (la mobilité des porteurs), d'après la relation : $\rho = (1 / (qn \cdot \mu))$ [5]. Dans cette partie c'est la concentration des porteurs de charge (électrons) qui prédominent et par conséquent la résistivité diminue.
- Dans la deuxième partie, on a une augmentation de la résistivité avec l'augmentation de dopage jusqu'à la valeur $9,5 \Omega.cm$. La mobilité est diminuée à cause de la création d'une grande concentration de défaut, en augmentant la résistivité (la mobilité des porteurs (μ) qui prédomine).

Références

- [1] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, USA, 1956.
- [2] A.Vij, R.Kumar, A.K.Chawla, S.P.Lochab,R.Chandra,N.ingh,Opt.Mater.33(2010) 58.
- [3] Y.Aoun, B. Benhaoua, Benramach, B. Gasmi, Effect of Deposition Rate on the Stryctural, Optical and Electrical Properties of Zinc Oxide (ZnO) Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Technique, Opt. Int. Light Electron Opt. 126 (2015) 2481-2484.
- [4] K. Jang, H. Park, S. Jung, N. Van Duy, Y. Kim, J. Cho, H. Choi, T. Kwon, W.Lee, D. Gong, S. Park, J. Yi, D. Kim, H. Kim, Optical and Electrical Properties of 2wt.% Al₂O₃-doped ZnO Films and characteristics of Al-doped ZnO Thin-film Transistors with Ultra-thin Gate Insulators, Thin Solid Films 518 (2010) 2808-2811.
- [5] C.M. Hsu,W.C.Tzou, C.F. Yang, Y.J. Liou, Investigation of the High Mobility IGZO Thin Films by Using Co-sputtering method, materials (Basel) 8 (2015) 2769-2781.

Conclusion

Conclusion générale :

Dans ce travail, on a étudié les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces d'oxyde d'yttrium pur et dopé cérium, élaboré par la méthode spin-coating, et déposées sur des substrats de silicium et de verre.

Nous avons caractérisé les couches minces élaborées par les techniques suivantes :

- ✓ La diffraction des rayons X (DRX).
- ✓ La spectroscopie UV – Visible.
- ✓ La technique des quatre pointes.
- ✓ le profilomètre.

L'étude structurale des couches par DRX montre que :

- l'effet de la concentration de dopage sur les paramètres de maille et la taille de cristallites ont été mis en évidence.
- la taille des cristallites des couches d' Y_2O_3 dopé dépend de taux de dopage, elle augmente avec l'augmentation de dopage.
- Le paramètre de maille augmente entre 0% et 3% (différence entre le rayon atomique de Y et Ce) et diminue entre 3% et 5% (l'incorporation des ions étrangers dans les joints des grains).

L'analyse UV-Visible des couches minces obtenues, montre clairement l'effet du dopage sur la transmittance et nous permet d'estimer la valeur du gap optique.

La caractérisation électrique montre que la résistivité est diminuée à faible concentration 1%, puis augmente, lorsque la concentration de dopage augmente.

Résumé

Dans ce travail, nous avons élaboré et caractérisé des couches minces d'oxyde d'yttrium dopé cérium par la technique sol-gel spin coating. Ces couches minces déposées sur des substrats du silicium et verre sont caractérisées par différentes techniques en matière de : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie UV-Visible, la profilométrie et la méthode quatre pointes.

L'étude par diffraction des rayons X montre que les grains ont des tailles nanométriques.

La spectroscopie UV-Visible permet d'estimer la valeur du gap qui diminue lorsque la concentration du dopage augmente.

La caractérisation électrique montre que la résistivité est diminuée à faible concentration 1%, puis augmente, lorsque la concentration de dopage augmente.

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

Abstract

In this work, we have characterized thin films of cerium-doped yttrium oxide prepared by sol-gel spin coating technique. These thin layers deposited on silicon and glass substrates are characterized by different techniques such as: X-ray diffraction (XRD), UV-Visible spectroscopy, profilometry and the four-point method.

X-ray diffraction study showed that grains have nanometric sizes.

UV-Visible spectroscopy makes it possible to estimate the value of the gap which is decreased when the doping concentration increases.

The electrical resistivity decreased at low concentrations and increases at high concentrations of cerium.

Key words: thin films, yttrium oxide, sol-gel.

ملخص

في هذا العمل قمنا بتحضير طبقات رقيقة لأوكسيد الايتريوم المطعم بالسيريوم باستخدام طريقة سائل-هلام ، استعملنا عدة طرق لدراسة خصائص هذه الطبقات الموضوعة على ركائز من السيليسيوم و الزجاج منها انعراج الاشعة السينية ، التحليل الطيفي للاشعة فوق البنفسجية-المرئية و طريقة الأربع نقاط.

أظهرت الدراسة بواسطة انعراج الاشعة السينية ان الحبيبات لها احجام نانومترية.

سمح التحليل الطيفي للاشعة فوق البنفسجية-المرئية من تقدير عرض الحزمة الممنوعة الذي يتناقص كلما زادت نسبة التطعيم.

المقاومية الكهربائية تنخفض في التراكيز المنخفضة (1%) ثم تزداد بزيادة تركيز التطعيم .

الكلمات المفتاحية : الطبقات الرقيقة ، أكسيد الايتريوم ، سائل-هلام .