

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université de Blida
Faculté des Sciences
Département de Physique



MEMOIRE DE MASTER

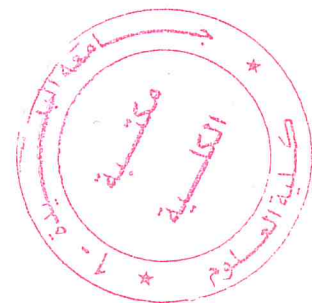
En physique

Option: Matériaux et Composants

ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES ET OPTIQUES DES
COUCHES MINCES YAG:5%Eu³⁺ SYNTHETISEES PAR LA
TECHNIQUE DIP-COATING.

PAR

CHELEF HNIFA

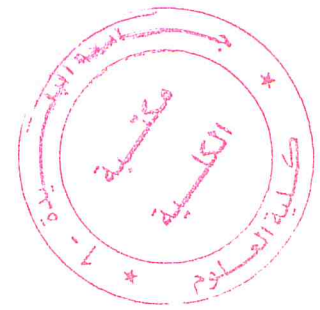


Devant le jury :

Président	Derbal Mourad	Professeur	Université de Blida
Rapporteur	Boukerika Allaoua	MRB	CRNA
Examineur	Rekik Brahim	MCA	Université de Blida

MA-530-155-1

Soutenu publiquement: juin 2017



Remerciment

Le travail présenté a été réalisé au sein du département laser de la Division des Techniques Nucléaires du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) en collaboration avec l'université Saad Dahleb de Blida.

Mes remerciements vont tout premièrement à dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donné pour terminer ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Allaoua Boukerika, maitre de recherche classe B, pour m'avoir encadré durant ces mois. Toutes ses qualités humaines, son efficacité et sa patience m'ont été d'un soutien inestimable. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordée durant cette étude et l'autonomie qu'il m'a laissée pour mener à bien ce sujet.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur Lakhdar Guerbous, directeur de recherche au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA), d'avoir m'intégré au sein de son équipe de recherche.

Je suis très honoré que Monsieur Derbal Mourad, professeur à l'université de Saad Dahleb de Blida d'avoir accepté de présider le jury de mon travail et surtout de m'avoir permit de poursuivre mes études dans son master.

Je remercie Monsieur Rekik Brahim, professeur à l'université de Blida, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Ce travail n'aurait pu être possible sans de nombreuses compétences du centre de recherche Nucléaire d'Alger. Je souhaite donc remercier à cette occasion: Messieurs Zaidi Fouzi ,Boussahoul Fares et Guasmia Sabrina pour les analyses RBS.

Je remercie monsieur youssef Larabeh, chercheur assisstant au CRNA pour les analyses par microscope électronique à balayage.

Je remercie monsieur Menari Abdelhamid, ingénieur au CRTSE, pour les analyses par spectroscopie Uv-Visible.

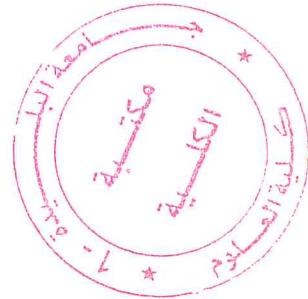
Une partie de ce travail a aussi été accompli au centre de recherche nucléaire de Birine(CRNB) et de Draria (CRND). Pour cela, je tiens à remercier monsieur Sari Ali, chercheur principal à la division des techniques nucléaires au centre de recherche nucléaire de Birine, pour les analyses de diffraction des rayons X (DRX).

Je tiens maintenant à remercier les personnes qui ont permis à ce travail d'aboutir pour cela

J'adresse mes remerciements au chef de département de physique de l'université de Blida madame Ouir Souad et à tous les membres du laboratoire LASICOM, pour leur soutien et leur encouragement et toutes mes condoléances à la famille de Monsieur Demiai Abdelmalek.

Je n'oublie pas mes collègues avec qui j'ai partagé de bons moments.

Enfin, je tiens à remercier tout particulièrement ma famille et mes amis qui ont toujours été présents lorsque j'en ai eu besoin.



MERCI.

في هذه الدراسة، قمنا بتحضير شرائح رقيقة لمركب الومينات الاثريوم المطعم بتركيز خمسة بالمائة من ايونات الاوروبيوم، وذلك من اجل الحصول علي خصائص ضوئية جيدة وذات شفافية عالية باستعمال تقنية الغمس و السحب. قمنا في هذه الدراسة بمناقشة العلاقة بين سمك الشرائح المحضرة و خصائصها البنيوية والضوئية، التحليل بتقنية الاري اس تحصلنا على سمك الشرائح التي تتراوح بين 74 و 803 نم. التحليل بواسطة انعراج الاشعة السينية اوضح تشكل بنية مكعبة خالية من الشوائب لمركب الومينات الاثريوم، وحساب حجم البلورات التي تتراوح بين 25 و 38 نم والتي تتزايد بتزايد سمك الشرائح. ان التحليل بواسطة المجهر الالكتروني الماسح قد اوضح تشكل حبيبات ذات شكل شبه كروي مع وجود تشققات على الشرائح الرقيقة. اما التحليل بواسطة المطيافية الضوئية قد بين تشكل طيف برتقالي ذو كثافة عالية والناجم عن الانتقال بين المستوى المحرض والمستوى القاعدي لايون الاوروبيوم داخل مرصوفة الومينات الاثريوم كما لاحظنا ايضا كثافة انبعاث الطيف البرتقالي تزداد بزيادة سمك الشرائح. واخيرا فان التحليل بواسطة الطيف فوق البنفسجي والمرئي قد اكد تمكننا من تحضير شرائح رقيقة ذات شفافية عالية وبان نسبة هذه الاخيرة تتناقص بازدياد سمك الشرائح. الكلمات المفتاح: الومينات اثريوم؛ اوروبيوم؛ شرائح رقيقة؛ غمس وسحب والفوتوضوئية.

Résumé

Dans cette étude, nous avons élaborés des films minces transparents YAG:5%Eu³⁺ avec de bonne propriété optique par la méthode sol-gel en utilisant la technique dip-coating. Nous avons étudiés et discutés la relation entre les épaisseurs des films et leurs propriétés. La technique de RBS a donne les épaisseurs des films entre 74nm à 803nm. Par la technique DRX, on a confirmé la phase YAG sans la présence de phase parasite YAM ou YAP, avec une structure cubique, la taille des cristallites moyennes qui varie entre 28 à 35nm et croit a la croissance des épaisseurs. la technique MEB a donné la forme quasi- sphériques des cristallites et la présence des fissures dans les couches minces. La photo luminescence montre le pic le plus intense émis dans l'orange qui correspond a la transition dipôle magnétique ⁵D₀-⁷F₁ d'europium dans la matrice hôte, l'intensité d'émission augmente avec l'augmentation des épaisseurs des films. UV-Visible prouve la transparence des films et le pourcentage de la transparence diminue avec l'augmentation d'épaisseur.

Mots-clés: YAG ; Europium; sol-gel ; photoluminescence

Abstract

In this study, transparent YAG:Eu³⁺ thin films with good properties were successfully prepared by the sol-gel method using a dip-coating technique. The relationship between the film thickness and its properties resulting were studied and discussed. RBS analysis shows that the film thicknesses are in the range 74 nm to 803 nm. According to XRD results, phase cubic YAG was formed and no impurities phases appeared. The crystallite size increased with the increase of film thickness. However, the crystallites size increased from 28 to 35 nm with the increase of thickness. FESEM micrographs reveal the spherical shape with formation of crack for all films. All samples presented an intense a strong intense orange emission characteristic of forced magnetic dipole ⁵D₀-⁷F₁ transition of Eu³⁺ ion in YAG host. Also, the emission intensity increases with the increasing of film thickness. The UV-Visible revealed that the films were transparent and the percentage of transparency depended on the film thickness.

Keywords: YAG; Europium; thin films; dip-coating ; Photoluminescence.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	1
-----------------------------	---

CHAPITRE I Etude bibliographique

I.1. Introduction	3
I.2. Propriétés spectroscopiques des ions de terres rares	3
I.2.1. Présentation des terres rares	3
I.2.2. Propriétés optiques des ions lanthanides trivalents	5
I.2.3. Diagramme d'énergie de l'ion Ln^{3+} libre	6
I.2.4. Diagramme d'énergie de l'ion Ln^{3+} dans une matrice cristalline	7
I.3. Processus mis en jeu lors de l'excitation optique d'un ion Ln^{3+}	8
I.3.1. Transitions radiatives	8
I. 3.1.1. L'absorption	8
I. 3.1.2. Emission spontanée	9
I.3.2. Transitions non radiatives	10
I.4. Propriétés des matrices grenat étudiées	10
I.4.1. Structure cristallographique du YAG	10
I.4.2. Diagrammes de phase du système $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$	12
.....	
I.4. 3. Propriétés physiques de la matrice YAG	13
I.4. 4. Propriétés optiques de l'ion Eu^{3+} dans le matrice YAG	14

CHAPITRE II Synthèse et caractérisation des couches minces

II.1. Introduction	15
II.2. Méthodes d'élaboration des films minces	15
II.3. Dépôt en voie liquide par trempage retrait "dip-coating"	16
II.3.1. Principe	16
II.3.2. Dispositif expérimental "dip-coater"	18
II.3.3. Description des étapes d'élaboration des films	19
II.3.3.1. Choix et nettoyage des substrats	20
II.3.3.2. Préparation de la solution mère	20
II.3.3.3. Dépôt de la couche par immersion	22
II.3.3.4. Séchage et recuit thermique	23
II.3.4. Avantages de la synthèse des films par dip-coating	24
II. 4. Techniques de caractérisations des films minces	25
II.4.1. Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)	25
II.4.1.1. Principe de la RBS.....	25
II.4.1.2. Mesure des épaisseurs des couches minces	26
II.4.1.3. Dispositif Expérimental	26

II.4.2. Diffraction des rayons X	27
II.4.2.1. Principe : Loi de Bragg	27
II.4.2.2. Mesure et appareillage	28
II.4.2.3. L'identification structurale	29
II.4.3. Microscope électronique à balayage (MEB)	30
II.4.3.1. Principe de fonctionnement	30
II.4.3.2. Dispositif expérimental	31
II.4.4. Spectroscopie de luminescence	32
II.4.4.1. Définition et principe	32
II.4.4.2. Description du spectromètre	33
II.4.4.3. Méthode de mesure des spectres d'émission et d'excitation de la luminescence	34
II.4.5. Spectrophotométrie UV-Visible	35

CHAPITRE III

Propriétés structurales et optiques des films YAG:5%Eu³⁺

III. 1. Introduction	36
III.2. Effet du nombre de cycles sur les propriétés de films YAG:5%Eu³⁺	36
III.2.1. Analyse par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford: mesures d'épaisseur	36
III.2.2. Analyse structurale des couches minces par diffraction des rayons X	38
III.2.3. Morphologie des couches minces YAG:5%Eu ³⁺	42
III.2.4. Effet d'épaisseur sur la luminescence des films YAG:5%Eu ³⁺	44
III.2.4.1. Spectres d'excitation	44
III.2.4.2. Spectres d'émission	45
III.2.5. Analyse par UV-visible : Transmission des films YAG:5%Eu ³⁺	49
Conclusion générale	50
Références bibliographiques	51

Le but principal de ce travail est la synthèse des matériaux scintillants inorganiques caractérisés par une forte capacité de scintillation par rapport aux matériaux commercialisés actuellement. Par définition, le phénomène de scintillation c'est l'émission des photons (ou lumière) par un matériau sous excitation d'un rayonnement ionisant. Ces matériaux scintillants sont utilisés dans une large gamme d'applications telles que les scintillateurs de suivi des particules alpha [1], les écrans de visualisation des rayons X [2], la tomographie par émission de positron (PET) [3]. L'utilisation pratique de ces matériaux scintillants doit répondre à un certain nombre de paramètres tels que, la densité élevée du matériau scintillateur, un temps de décroissance très rapide d'environ de quelques dizaines de nanoseconde, une grande efficacité de conversion en lumière et une bonne résistance aux rayonnements ionisants. Les scintillateurs classiques les plus connus tels que, NaI, CsI et BGO ne possèdent pas ces critères et surtout lorsqu'ils sont soumis à de fortes doses de rayonnements. Pour répondre à cette problématique et toutes exigences du marché mondial, nous recherchons à développer et synthétiser des matériaux scintillants qui remplissent ses propriétés. Pour cette raison, nous nous sommes limités à une classe spécifique de ces matériaux. Il s'agit des matériaux scintillants inorganiques du type grenats $A_3B_5O_{12}$ ($A = Y, Gd, Lu$ et $B = Al$ ou Ga) dopés aux ions de terres rares.

Dans le cadre de ce travail, un seul composé appartenant à la famille de type grenat va être étudié : le grenat d'aluminium et d'yttrium $Y_3Al_5O_{12}$ dopés aux ions europium ($YAG :Eu^{3+}$). Le choix de ce matériau est justifié par ses nombreux domaines d'applications qu'il couvre, leur excellence propriétés physico-chimiques et ainsi la possibilité de synthétisé ce matériau avec une variété des techniques d'élaboration. De plus, notre défi est de réussir la synthèse de ce type de matériau parce que le YAG est un oxyde mixte avec une stœchiométrie définie, ceci rend la synthèse utilisée pour sa préparation plus complexe par rapport aux oxydes simples tels que Y_2O_3 , Lu_2O_3 et Gd_2O_3 .

L'aluminate d'yttrium sous forme de film mince peut être synthétisé par plusieurs méthodes notamment, le dépôt par l'ablation laser pulsé (PLD) [4], la pulvérisation cathodique radiofréquence [5], dépôt par spray pyrolyse [6], dépôt par MOCVD et la méthode sol-gel en utilisant les technique spin et dip-coating [7, 8]. Les avantages de la préparation des couches minces par la méthode sol-gel sont bien connus. Parmi les avantages inhérents de cette méthode, nous pouvons citer : la grande homogénéité des dépôts, la basse température de synthèse, le faible coût de production, l'utilisation des équipements simples et la possibilité de déposer des couches sur des substrats de géométries complexes.

Généralement, pour synthétiser des matériaux scintillants de très haute efficacité optique avec un rendement satisfaisant, il est important de tenir compte de certaines caractéristiques comme: la matrice hôte du système, la coordination de l'ion activateur, la concentration de l'ion d'activateur, la température du traitement thermique, l'atmosphère du traitement thermique, le pH de la solution et aussi le choix de la méthode de synthèse.

À la lumière de ce fait, l'objective finale de ce travail est d'éclairer l'effet d'épaisseur sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des films YAG:5%Eu³⁺ préparées par la méthode sol-gel en utilisant la technique dip-coating.

Ce travail est constitué de trois chapitres, il est organisé comme suit :

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré dans un premier temps à la présentation des caractéristiques des ions de terres rares et leurs structures électroniques. La suite de cette présentation est relative aux données de la littérature concernant les principes des processus intervenant lors de l'excitation optique d'un ion de terre rare. Nous abordons ensuite les propriétés physico-chimiques de la matrice YAG dopées par les ions Eu³⁺.

Le second chapitre a pour objet de présenter la méthode de dépôt utilisée lors de cette étude. Nous présenterons la méthode de synthèse des couches minces par voie sol-gel en utilisant la technique dip-coating. Après une description du principe et de dispositif expérimental de dip-coating, les étapes d'élaboration des films seront ensuite présentées. Ce chapitre s'intéresse également à la présentation des différentes techniques de caractérisation utilisées, l'analyse par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS), la diffraction de rayons X, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie de luminescence et la spectroscopie UV-Visible.

Le troisième chapitre de ce manuscrit est consacré à la présentation des résultats expérimentaux ainsi qu'à leurs discussion sur les propriétés structurales et optiques de la matrice Y₃Al₅O₁₂:Eu³⁺ (communément appelé YAG : Eu³⁺) en fonction d'épaisseur des films.

En conclusion de ce travail nous ferons un bilan de nos résultats les plus marquants sur l'étude des films du YAG:Eu³⁺ et nous dégagerons les perspectives à développer dans un futur proche.

CHAPITRE I
Etude bibliographique

I.1. Introduction

Pour réaliser des dispositifs optiquement actifs certains matériaux sont dopés avec des ions de transitions, à des teneurs dépassant rarement quelques pourcents atomiques. La nature du dopant fixe bon nombre des paramètres du composant. Les éléments de terre rares sont très utilisés en raison de leurs grands nombres de transitions, couvrant un domaine spectral s'étendant du proche ultraviolet à l'infrarouge. Ils possèdent de plus une surprenante insensibilité spectrale à la matrice hôte dans laquelle ils sont introduits. Au cours de ce premier chapitre, nous présenterons d'abord les éléments de terre rares et nous nous intéresserons plus particulièrement à leur structure électronique. De cette structure particulière résulte la quasi-totalité de leurs propriétés, notamment leurs propriétés optiques. Nous présenterons ensuite les propriétés structurales, physiques et optiques de la matrice d'aluminate d'yttrium que nous avons étudié au cours de ce travail.

I.2. Propriétés spectroscopiques des ions de terres rares

I.2.1. Présentation des 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 (figure I.1), auquel on ajoute, du fait de propriétés chimiques voisines, l'yttrium ($Y = 39$) et le scandium ($Sc = 21$).

H																	He	
Li	Be	Terres rares										B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg								
		Z = 57	Lanthanides												Z = 71			
		↙	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	↘
			** Actinides															
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Figure I.1. Classification périodique des éléments. La famille des terres rares correspond aux éléments compris entre le La et Lu.

Les lanthanides se caractérisent par le remplissage progressif de la couche interne 4f, après celui des couches externes 5s, 5p et 6s, contrairement aux autres atomes répertoriés. Ces

atomes ont la même structure électronique des couches extérieures $5s^2 5p^6 6s^2$ qui sont pleines, et présentent donc des propriétés chimiques analogues. Leurs propriétés optiques sont déterminées par le nombre d'électrons occupant la couche interne 4f : de 0 pour le lanthane à 14 pour le lutécium ainsi que la couche 5d pour le Gadolinium et le Lutécium. Les lanthanides s'ionisent généralement sous forme trivalente avec la perte des deux électrons de la couche 6s et son électron 5d (ou un électron 4f s'il ne possède pas d'électron 5d). La configuration électronique dans l'état trivalent correspond à celle du Xénon au repos (tableau I. 1), à laquelle viennent s'ajouter de 0 à 14 électrons sur la couche 4f.

Tableau I.1. Structure électronique des terres rares et des ions III + correspondants [9,10].

Z	Elément	Symbole	Configuration électronique		r (Å°)
			atome	ion (3+)	
21	Scandium	Sc	[Ar] 3d ¹ 4s ²	[Ar]	0,73
39	Yttrium	Y	[Kr] 4d ¹ 5s ²	[Kr]	0,892
57	Lanthane	La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]	1,061
58	Cérium	Ce	[Xe] 4f ² 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹	1,034
59	Praséodyme	Pr	[Xe] 4f ³ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ²	1,013
60	Néodyme	Nd	[Xe] 4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ³	0,998
61	Prométhium	Pm	[Xe] 4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁴	0,979
62	Samarium	Sm	[Xe] 4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁵	0,964
63	Europium	Eu	[Xe] 4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁶	0,95
64	Gadolinium	Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷	0,938
65	Terbium	Tb	[Xe] 4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁸	0,923
66	Dysprosium	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹	0,906
67	Holmium	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰	0,894
68	Erbium	Er	[Xe] 4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹¹	0,881
69	Thulium	Th	[Xe] 4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹²	0,869
70	Ytterbium	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹³	0,858
71	Lutécium	Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴	0,848

La figure I.2 représente les densités de probabilité de présence radiale des électrons des couches 4f, 5s, 5p et 6s pour l'ion monovalent Gd⁺. Nous remarquons que la bande

correspondant aux électrons 4f est plus proche du noyau que les bandes 5s et 5p. Ces dernières étant remplies, les électrons présents sur l'orbitale 4f se trouvent écrantés vis-à-vis des interactions avec l'extérieur. Cette propriété est remarquable. En effet comme nous le verrons par la suite, les interactions entre électrons induisent une séparation des orbitales 4f en différents niveaux énergétiques. Les transitions optiques dans le visible et l'infrarouge se produisent majoritairement entre ces niveaux. L'écrantage de ces niveaux signifie que les raies d'émission d'une terre rare seront très peu différentes, qu'elle soit incluse dans un composé ou dans un autre.

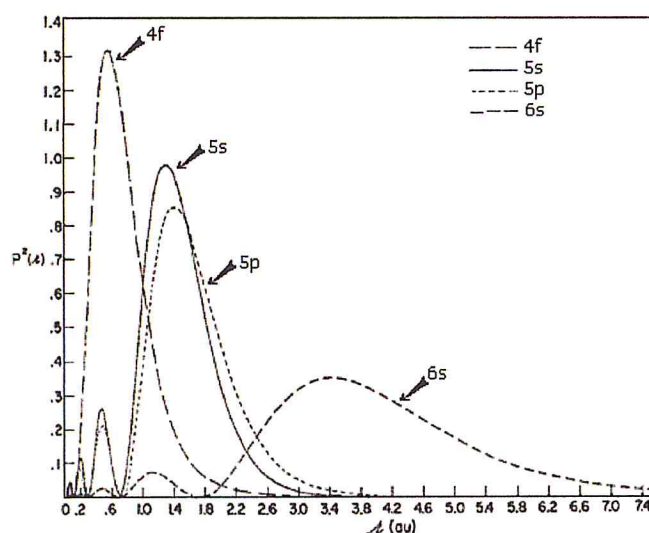


Figure I.2. Densité de probabilité radiale des électrons des couches 4f, 5s, 5p et 6s de l'ion monovalent Gd^+ [11].

I.2.2. Propriétés optiques des ions lanthanides trivalents

Les structures électroniques des ions lanthanides ne diffèrent donc que par le nombre d'électrons 4f, ce qui leur confère des propriétés physico-chimiques communes. Et ce sont les électrons 4f qui jouent le rôle primordial dans les propriétés optiques de ces éléments dits de « transition interne ». En effet, les couches pleines $5s^2$ et $5p^2$ entourent la couche 4f qui sera donc une couche interne relativement abritée. Elles lui font écran par rapport aux différentes perturbations venant de l'environnement extérieur et notamment du champ cristallin [12]. Les ions trivalents des lanthanides (Ln^{3+}) peuvent exister dans une matrice cristalline sous deux formes :

- ❖ Soit comme un constituant de la matrice non luminescent, lorsque l'ion Ln^{3+} présente une couche $4f^n$ vide (La^{3+}), saturée (Lu^{3+}) ou à moitié remplie (Gd^{3+}). Les

configurations $4f^0$ (La^{3+}) et $4f^{14}$ (Lu^{3+}) sont particulièrement stables et ne permettent que des transitions inter-configurationnelles $4f \rightarrow 5d$ d'énergie supérieure à 5 eV. Par ailleurs, le premier niveau excité ${}^6P_{7/2}$ de l'ion Gd^{3+} (configuration $4f^7$) est situé à environ 6,2 eV du fondamental et n'absorbe que dans le domaine ultraviolet, des radiations de longueur d'onde inférieure à 308 nm.

- ❖ Soit comme un centre optiquement actif si la configuration $4f^n$ est différente ($n \neq 0, 7, 14$). Dans ce cas, les ions trivalents sont très fortement fluorescents lorsqu'on les soumet à une excitation ultraviolette, le retour à l'état fondamental étant accompagné de l'émission d'un rayonnement quasi-monochromatique.

Dans ce qui suit, nous exposons un aperçu théorique tiré de la littérature [13] sur les diagrammes énergétiques des ions de terres rares, les transitions permises entre les niveaux $4f$ de l'ion Ln^{3+} dans une matrice cristalline et les règles de sélection satisfaites par ces transitions.

I.2.3. Diagramme d'énergie de l'ion Ln^{3+} libre

En première approximation, les niveaux d'énergie de la configuration fondamentale $4f^n$ de l'ion Ln^{3+} peuvent être supposés comme indépendants de l'environnement cristallin, du fait que les interactions entre les électrons $4f$ et les ligands sont faibles. On peut donc introduire un hamiltonien, dit de l'ion libre, pour décrire les interactions autres que celles résultant du champ cristallin. L'expression de cet hamiltonien, noté H_0 dans ce qui suit, comporte trois termes principaux :

$$H_0 = H_{\text{conf}} + H_e + H_{SO} \quad (I. 1)$$

H_{conf} représente l'hamiltonien de configuration et correspond à la somme des énergies cinétiques et potentielles des n électrons. En d'autres termes il traduit les interactions électron-noyau. Il sépare le niveau de la configuration $4f^n$ de celui de la configuration $4f^{n-1}$ d'une énergie de l'ordre de 10^5 cm^{-1} .

H_e représente l'interaction électrostatique traduite par la répulsion coulombienne des électrons de la couche $4f$ entre eux (10^4 cm^{-1}). Les moments orbitaux s'ajoutent pour donner le moment orbital résultant $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ de même les moments cinétiques de spin donnent $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$. La configuration $4f$ est ainsi décomposée en différents termes spectraux ${}^{2S+1}L$, ou L est un

nombre entier égal à 0, 1, 2, 3, ... auquel on fait correspondre respectivement les lettres S, P, D, F, S est un nombre entier ou demi-entier. Le nombre $2S+1$ traduit la multiplicité du terme ^{2S+1}L . Chaque état caractérisé par L et S est $(2S+1)(2L+1)$ fois dégénéré.

H_{so} traduit l'interaction magnétique entre le moment orbital \vec{L} et le moment cinétique de spin \vec{S} . L'interaction spin-orbite est représentée par le moment angulaire total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ et vérifie $|L - S| \leq J \leq |L + S|$. Ce couplage dit $L-S$ ou de Russel-Saunders décompose chaque terme spectral ^{2S+1}L en $2S+1$ ou $2L+1$ (selon que $S < L$ ou $L < S$) niveaux notés $^{2S+1}L_J$.

I. 2.4. Diagramme d'énergie de l'ion Ln^{3+} dans une matrice cristalline

Lorsque l'ion Ln^{3+} est incorporé dans une matrice cristalline, il est soumis de la part des ions qui l'entourent, à un champ électrique appelé champ cristallin traduit par l'hamiltonien H_c . L'hamiltonien correspondant à l'énergie de l'ion au sein du cristal s'écrit [14]:

$$H = H_0 + H_c \quad (I. 2)$$

Les électrons 4f sont faiblement perturbés par l'environnement de l'ion Ln^{3+} , du fait de l'effet d'écran dû aux couches complètes 5s et 5p. Ainsi, on se situe dans le cas d'un champ cristallin faible où H_c est beaucoup plus petit que H_e et H_{so} . Sous l'effet du champ cristallin, les niveaux $^{2S+1}L_J$ sont décomposés en sous niveaux énergétiques ; c'est l'effet Stark. Cette décomposition dépend de la symétrie du champ cristallin qui est similaire à celle du site occupé par l'ion Ln^{3+} dans le cristal.

En effet, une fois l'ion Ln^{3+} introduit dans la matrice cristalline, sa symétrie est réduite de la symétrie sphérique à la symétrie du site cristallographique occupé par l'ion. La levée de dégénérescence des niveaux $^{2S+1}L_J$ peut être partielle ou totale suivant le taux d'abaissement de la symétrie. La dégénérescence maximale des niveaux $^{2S+1}L_J$ est de $(2J+1)$ si n est pair et de $(J + \frac{1}{2})$ si n est impair, n étant le nombre d'électrons de la couche 4f.

La figure I. 3 présente l'effet de différentes interactions sur la décomposition des niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$ des ions de terres rares.

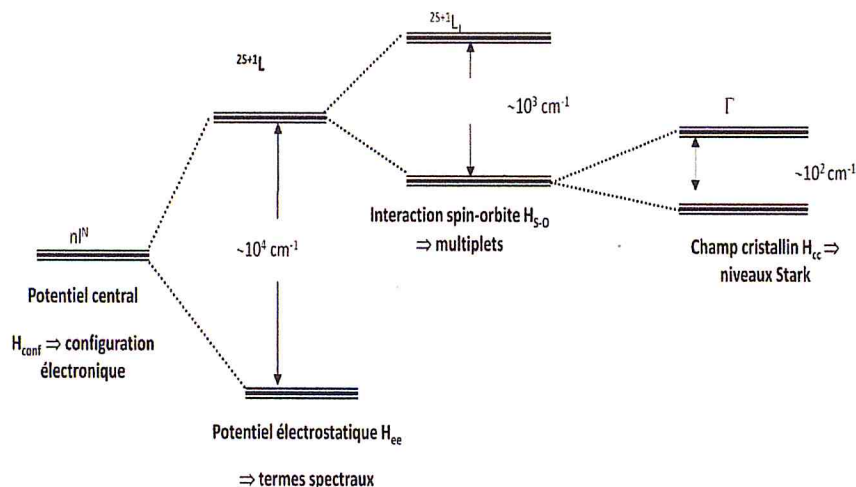


Figure I.3. Ordre de grandeur des principaux hamiltoniens responsables de l'éclatement de la configuration $4f^n$ de l'ion Ln^{3+} .

Nous rappelons brièvement dans ce qui suit les principes des processus intervenant lors de l'excitation optique d'un ion Ln^{3+} et de la relaxation qui s'ensuit, en nous limitant à ceux qui joueront un rôle lors de l'interprétation de nos résultats [15].

I. 3. Processus mis en jeu lors de l'excitation optique d'un ion Ln^{3+}

I. 3.1. Transitions radiatives

I. 3.1.1. L'absorption

Lorsqu'un ion de terres rares est soumis à un rayonnement électromagnétique de fréquence ν , il peut absorber un photon qui le fait passer de son état fondamental E_1 vers un état de plus haute énergie E_2 , appelé état excité, l'écart énergétique $E_2 - E_1$ étant égal à l'énergie $h\nu$ du photon absorbé (Figure I.4).

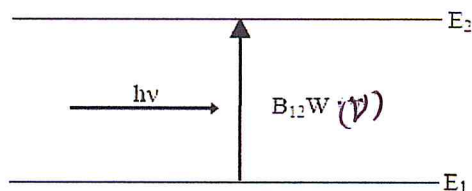


Figure I.4. Processus d'absorption.

Si $N_1(t)$ et $N_2(t)$ représentent les populations respectives des niveaux fondamental (énergie E_1) et excité (énergie E_2), la variation de $N_1(t)$ du fait du seul mécanisme d'absorption est régie par :

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{12} W N_1(t) \quad (I. 3)$$

Où B_{12} est le coefficient d'Einstein pour l'absorption, W désignant la densité d'énergie du rayonnement exciteur.

I. 3.1.2. Emission spontanée

Lorsque l'ion se trouve dans un état excité d'énergie E_2 , il peut retourner spontanément dans son état fondamental d'énergie E_1 en émettant un photon d'énergie $h\nu = E_2 - E_1$ (Figure I.5).

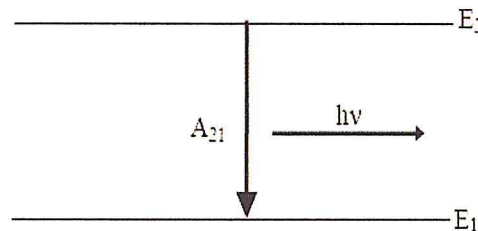


Figure I.5. Emission spontanée.

Dans ce processus, les photons sont émis dans toutes les directions de l'espace, sans aucune cohérence entre eux, puisque la désexcitation des ions s'effectue au hasard. Dans le cas d'un ion incorporé dans une matrice cristalline, ce rayonnement, appelé luminescence, est souvent caractéristique du composé étudié. La contribution du processus d'émission spontanée à la variation de la population $N_2(t)$ du niveau d'énergie E_2 est donnée par :

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21} N_2(t) \quad (I. 4)$$

Où A_{21} (s^{-1}) est le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée.

Il est à noter que le coefficient A_{21} ne dépend pas de la puissance transportée par le faisceau exciteur. La désexcitation par émission spontanée peut donc se produire une fois que ce dernier a été coupé.

I. 3.2. Transitions non radiatives

Un ion de terres rares dans un état excité peut se désexciter en transférant directement son énergie au réseau cristallin dont les atomes se mettent alors à vibrer avec des amplitudes plus grandes. Il y a création de phonons dans ce cas. Si l'énergie à transférer au réseau est plus importante que l'énergie maximum des phonons dans la matrice considérée, plusieurs phonons seront créés simultanément. C'est ce qu'on appelle une relaxation multiphonon. Ce processus rentre en compétition avec la désexcitation radiative. Dans le cas où sa probabilité est grande par rapport à celle du processus radiatif, la transition entre les états considérés se fera sans émission de photon. On parle alors de transition non radiative.

I.4. Propriétés des matrices grenat étudiées

Cette deuxième partie de chapitre sera consacrée à l'étude bibliographique des propriétés structurales et optiques des matrices grenat dopées ou non par des ions de terres rares. Dans ce travail de recherche, nous avons étudiées le Grenat d'Aluminium et d'Yttrium notée par la suite *YAG* (en anglais Yttrium Aluminium Garnet) de formulation $Y_3Al_5O_{12}$.

I.4.1. Structure cristallographique du YAG

Les nombreuses études menées sur la structure du YAG [16] dopé ou non ou sur la famille des grenats [17-19] ont montré que cette matrice appartient au groupe d'espace $Ia\bar{3}d$ et cristallise dans un système cubique avec un paramètre de maille de 12 Å [19,20].

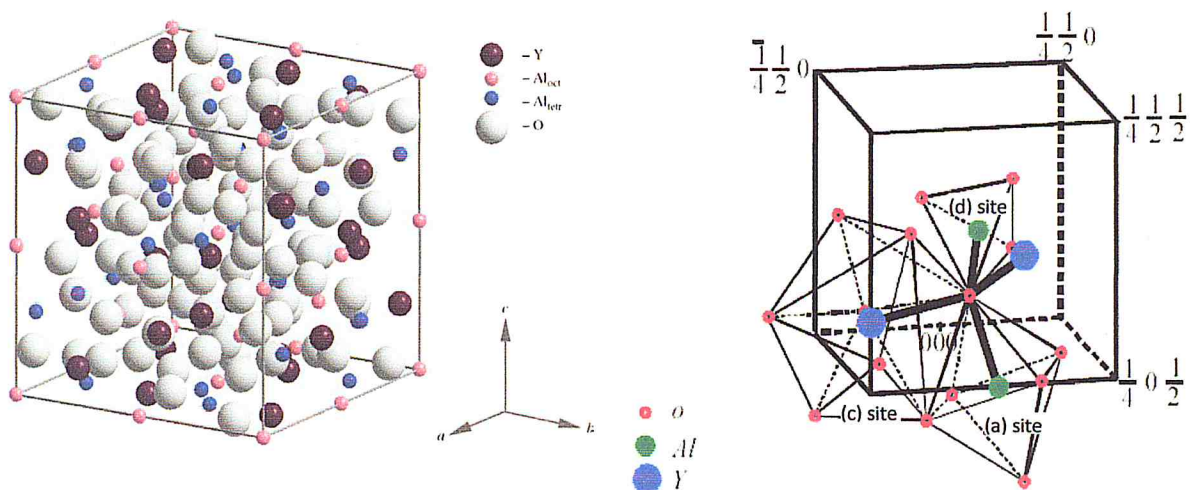


Figure I.6. Schéma d'une maille cubique du YAG avec représentation des différents polyèdres de coordination : (a) site octaédrique, (c) site dodécédrique et (d) site tétraédrique.

La maille cubique élémentaire d'aluminate d'yttrium est schématisée sur la Figure I.6, elle contient huit motifs formulaires (160 atomes) [19]. Dans cette structure cubique tous les oxygènes sont identiques au nombre de 96 atomes par maille élémentaire. L'yttrium occupe les positions dodécaédriques (24 atomes par maille élémentaire) tandis que les ions aluminium se trouvent dans deux sites différents octaédriques (16 atomes par maille élémentaire) et tétraédriques (24 atomes par maille élémentaire) dans le réseau [19].

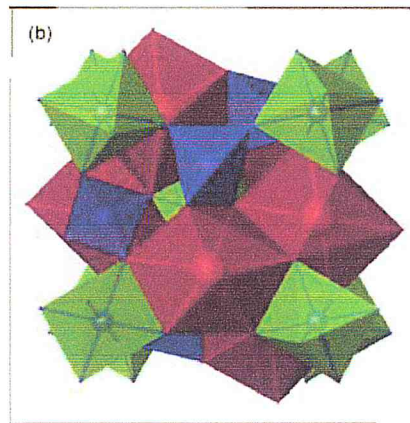


Figure I.7. Polyèdre de coordination rencontré dans la matrice YAG : rouge site dodécaédrique, vert site octaédrique et bleu site tétraédrique [21].

Les oxygènes forment en effet un réseau tridimensionnel dans lequel on trouve trois types de sites : dodécaédriques, tétraédriques et octaédriques de symétries D_2 , S_4 et C_{3i} respectivement [20-22]. Ces polyèdres sont distordus: les octaèdres sont allongés alors que les tétraèdres sont comprimés (voir la figure I.7.), Tandis que les ions yttrium occupent les sites dodécaédriques (c), possédant ainsi huit voisins, les ions aluminium se partagent les deux autres types de site. Ainsi, 60% des ions aluminium occupent les sites tétraédriques alors que les 40% restants se trouvent dans les sites octaédriques [22-25]. Le tableau suivant regroupe les caractéristiques des différents sites atomiques du YAG

Tableau I. 2. Caractéristiques des sites atomiques de la matrice $Y_3Al_5O_{12}$

Atome	Positions atomiques	Symétrie du site	coordinatio n
O	(-0,02985 ; 0,05056 ; 0,14878) (-0,3042 ; 0,5095 ; 0,1495)	C1	
Al _{octa}	(0 ; 0 ; 0)	Octaédrique ; C_{3i}	6
Al _{tétra}	(3/8 ; 0 ; 1/4)	Tétraédrique ; S_4	4
Y	(1/8 ; 0 ; 1/4)	Dodécaédrique ; D_2	8

Il existe un site préférentiel pour l'ion dopant Eu^{3+} , il s'agit des sites dodécaédriques en substitution des ions Y^{3+} . Les principaux paramètres structuraux de ce type de grenat est donné au tableau I. 3 [20].

Tableau I. 3. Données cristallographiques concernant la matrice YAG [20].

Formule	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)
Groupe d'espace	1a3d
A	12.0017 Å
Z	8
V	1732 Å ³
d (Y-Y)	3.67 Å

I.4.2. Diagrammes de phase du système $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

La matrice $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ est l'une des trois phases cristallines issues du système pseudo-binaire $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ [26], les deux autres phases étant YAlO_3 et $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, voir le diagramme binaire établi par Abell et ses collaborateurs [27] représenté sur la figure I.8.

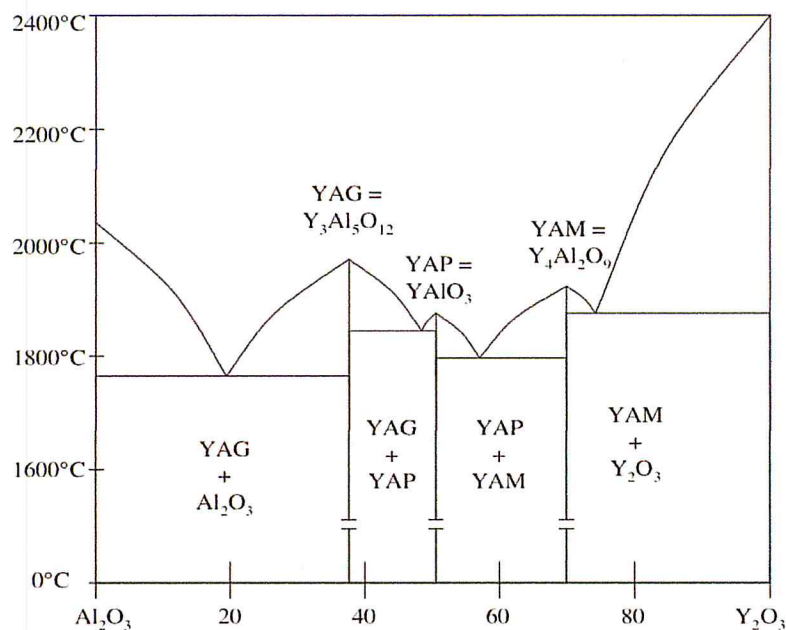


Figure I.8. Diagramme binaire du système $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$

Ces trois phases sont respectivement appelées YAG, YAP et YAM du fait de leurs structures grenat cubique (ou garnet en anglais), perovskite et monoclinique. Les études

portant sur les conditions de stabilité de ces phases dans le système $Y_2O_3-Al_2O_3$, rapportées par Cockayne [28] et par Warshaw et Roy [29], ont montré que les phases YAG et YAM sont stables tandis que la phase YAP est métastable.

I.4. 3. Propriétés physiques de la matrice YAG

La matrice d'aluminate d'yttrium qui a fait l'objet de cette étude, communément appelée YAG est largement étudiée car elle possède des propriétés physiques lui permettant d'être utilisable dans un grand nombre d'applications dans les domaines de l'éclairage, de la visualisation ou de l'optique. Cette matrice présente en particulier une importante résistance mécanique (l'une des plus importantes résistances au fluage pour les oxydes) et reste stable à haute température ($T_F \sim 1970^\circ C$ [30]), et même dans des conditions extrêmes d'irradiations telles qu'une excitation par des sources très énergétiques. D'autre part, il est possible d'incorporer dans cette matrice des concentrations d'ions lanthanidiques relativement importantes sans en changer la structure ni provoquer l'extinction de luminescence par auto-concentration [31]; les concentrations maximales dépendent fortement de la différence de rayons ioniques entre l'ion de terre rare (dans notre cas l'yttrium) et l'ion substitué (l'ion dopant Eu^{3+}).

Le tableau suivant rassemble les principales caractéristiques physico-chimiques de la matrice d'aluminate d'yttrium étudiée dans le cadre de ce travail.

Tableau I. 4. Caractéristiques physiques de la matrice d'aluminate d'yttrium (YAG).

Caractéristiques physiques	YAG	Ref
Formule chimique	$Y_3Al_5O_{12}$	
Structure cristalline- groupe d'espace	Cubique-Ia3d (O_{10}^h)	[32]
Paramètre de maille (Å)	12, 0017	[33]
Indice de réfraction à 1 μm	1.823	[20]
Densité (g/cm^3)	4,56	[34]
Point de fusion ($^\circ C$)	1970	[35]
Conductivité thermique (W/m/K)	14	[20]
Chaleur spécifique J/(kg \cdot K)	590	[20]
Dilatation thermique (K^{-1})	$7.3 \cdot 10^{-6}$	[20]

I.4. 4. Propriétés optiques de l'ion Eu^{3+} dans le matrice YAG

Les propriétés de luminescence de l'ion Eu^{3+} dans la matrice grenat sont particulières en raison de l'influence du champ cristallin. En effet, l'ion europium présente une configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^6$. L'état excité peut être généré à travers de transitions intra-sites ($f \rightarrow f$ ou $f \rightarrow d$) et par transfert de charge ligand $\rightarrow \text{Eu}^{3+}$. L'émission de l'ion Eu^{3+} consiste en raies fines associées à une désexcitation radiative du niveau $^5\text{D}_0$ vers les niveaux $^7\text{F}_J$. Les caractéristiques des émissions dépendent de la symétrie du site. Ainsi, dans le cas de l'existence d'un centre de symétrie, les transitions $f \rightarrow f$ dipolaires électriques sont strictement interdites. Seules les transitions magnétiques sont autorisées. Dans le cas d'un site non centro-symétrique, les transitions dipolaires électriques sont partiellement autorisées eu égard à des interactions entre orbitales $4f$ et $5d$ (hybridation). De par leur hypersensibilité à ce phénomène, les transitions à $J = 2$ sont alors très intenses. Dès lors, toutes les émissions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ de Eu^{3+} sont visibles. Le matériau présente alors une fluorescence rouge alors que celle-ci tend vers l'orange dans le cas d'un site centro-symétrique. Le diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+} dans la matrice YAG est présentée à la figure I.9.

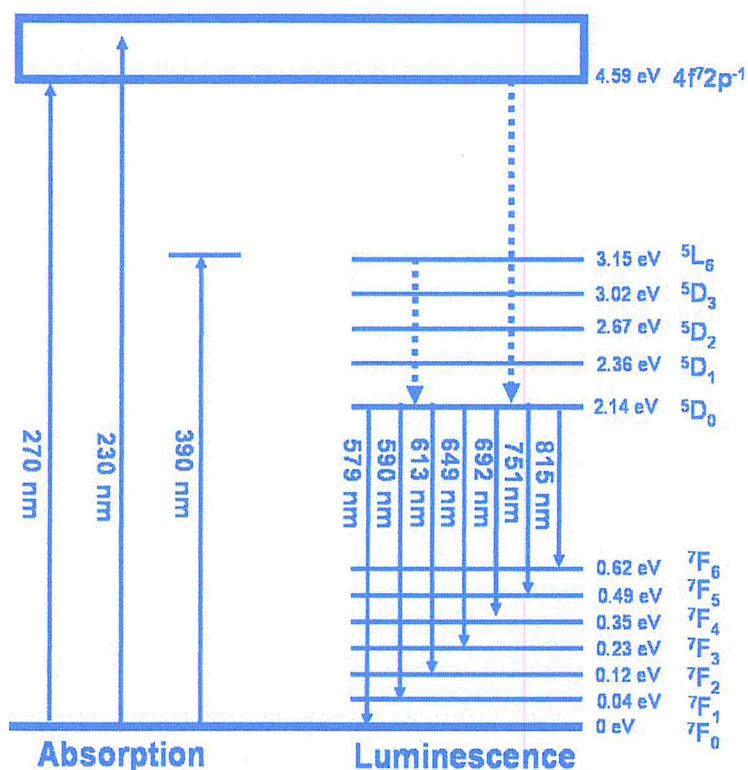


Figure I.9. Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+} et les transitions dipolaires électriques possibles dans la matrice YAG [36].

CHAPITRE II

Synthèse et caractérisation des couches minces

II.1. Introduction

Dans ce chapitre nous mentionnons les méthodes d'élaboration et de caractérisation des couches minces. Dans un premier lieu, nous citons les méthodes d'élaboration des couches minces par voie physique et chimique, puis nous présentons le principe, le dispositif expérimental ainsi que les étapes de synthèse des films minces $Y_3Al_5O_{12}: Eu^{3+}$ par voie sol-gel en utilisant la technique de trempage retrait dite dip-coating. En suite nous décrirons les techniques de caractérisation utilisées lors de cette étude tels que, RBS, DRX, MEB, PL/ PLE et UV-Vis.

II.2. Méthodes d'élaboration des films minces

Les couches minces luminescentes telles que le YAG dopé par des ions de terres-rares ont suscité beaucoup d'attention ces dernières années en raison de leurs avantages vis-à-vis des poudres. Ils possèdent généralement une conductivité thermique supérieure et présentent une grande homogénéité de composition et une épaisseur uniforme avec une surface lisse. Ces caractéristiques sont particulièrement appréciées dans le domaine d'optique. Plusieurs méthodes de dépôt ont donc été développées, que ce soit par voie chimique ou par voie physique. Nous présentons ci-dessous les principales techniques employées dans la synthèse des films minces :

1. Le dépôt physique en phase vapeur (ou PVD pour Physical Vapor Deposition) qui regroupent le dépôt par évaporation (obtention de la vapeur métallique par effet thermique), la pulvérisation cathodique (obtention de la vapeur métallique par effet mécanique), l'ablation laser (PLD) [37,38].
2. Le dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour Chemical Vapor Deposition): des précurseurs gazeux sont mis en contact avec un substrat chaud à la surface duquel ils réagissent de façon à former une couche mince. Nous citons à titre d'exemple la technique LPCVD et MOCVD [39].
3. Les dépôts en phase liquide qui peuvent être divisé en deux catégories:
 - a. Le matériau à déposer est mis en contact à l'état liquide (une solution qui contenant le matériau à déposer) avec le substrat : technique de trempage-retrait communément appelé dip-coating [40] et technique d'enduction centrifuge (ou spin coating [41]).
 - b. Le matériau est pulvérisé sur le substrat à l'aide d'un nébuliseur à ultrasons qui possède la capacité de créer un brouillard de microgouttelettes de taille très fine appelé également la technique de spray [42].

La technique d'élaboration des couches minces utilisées lors de cette étude est la technique de trempage-retrait "dip-coating", c'est pourquoi nous décrirons plus en détails cette technique dans les paragraphes suivants.

II.3. Dépôt en voie liquide par trempage retrait "dip-coating"

II.3.1. Principe

Le principe fondamental du dip-coating est relativement simple. Il consiste à tremper un substrat (quartz, silicium, verre, ...) dans une solution stable homogène et transparent, puis à le retirer verticalement à vitesse constante ce qui permet de déposer sur les deux faces du substrat une fine couche de la solution. Le principe de base de dépôt par cette technique est schématisé sur la figure II.1.

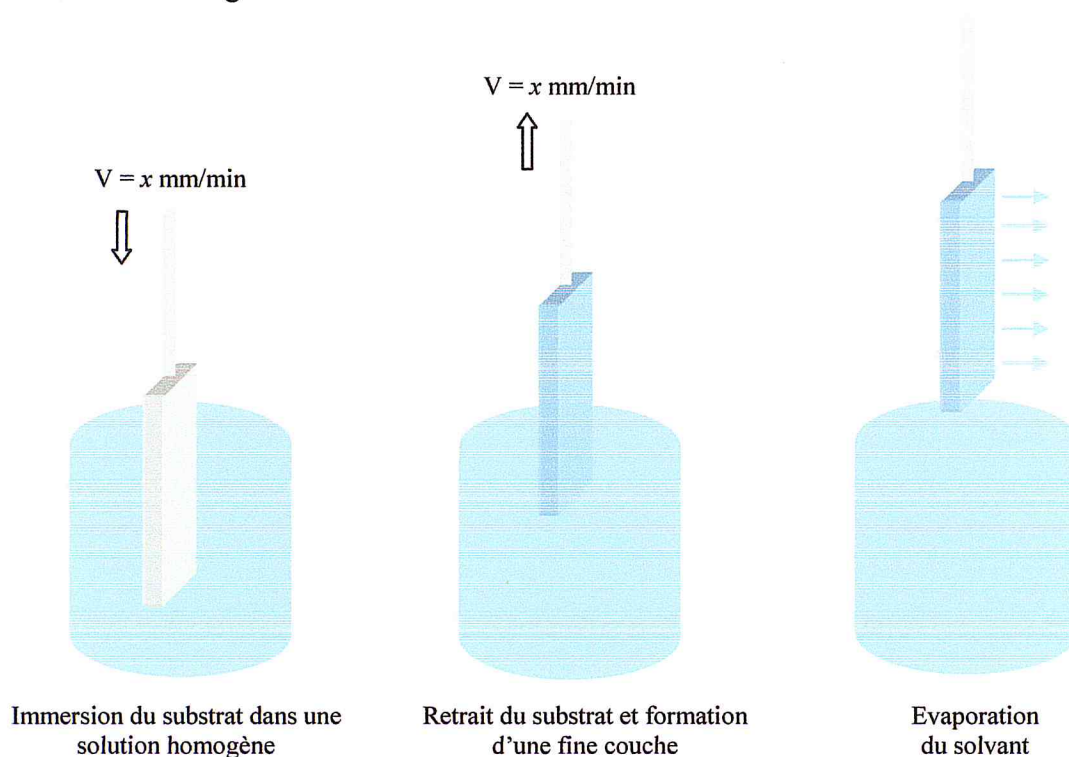


Figure II.1. Schéma du principe de dépôt par la technique trempage-retrait.

Dans ce qui suit de ce manuscrit nous allons décrire brièvement les paramètres qui rentrent en jeu et se cachent derrière ce principe simple, c'est-à-dire les paramètres qu'il faut maîtriser pour obtenir des films minces homogènes [43].

- Régime de vitesse de retrait (régime capillaire ou drainant).
- Concentration de la solution en précurseurs.

- Température d'évaporation lors du séchage.
- Composition de l'atmosphère de séchage (air, Ar, N₂ ou mélange).
- Nature du solvant volatil.

La physique du procédé de "dip-coating" a fait l'objet de diverses études [44,45]. Les mécanismes et forces mis en jeu lors du dépôt de la solution sur le substrat sont multiples et complexes. La figure II.2 schématisée les principaux aspects.

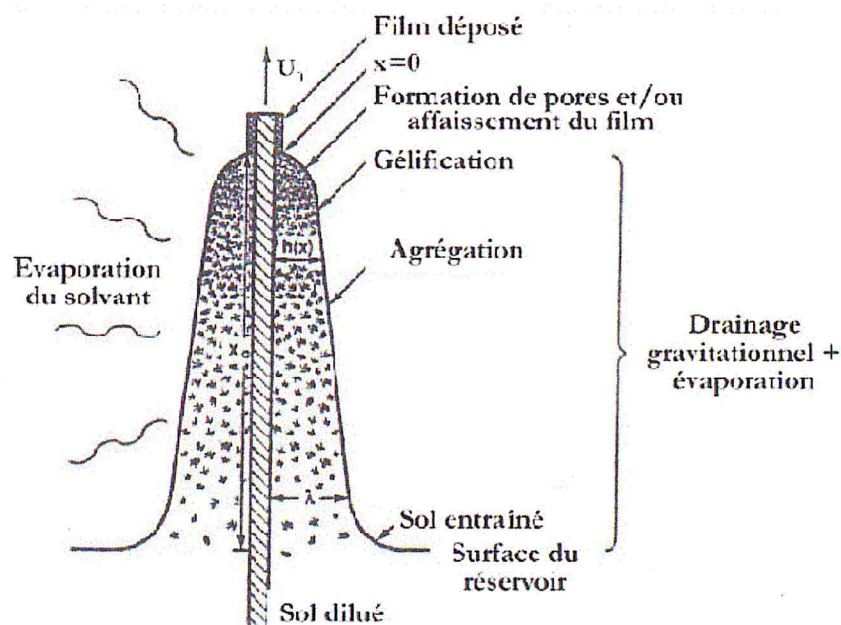


Figure II.2. Processus de formation d'un film par trempage-retrait [46].

Le substrat en mouvement entraîne une partie du sol au sein duquel les molécules de précurseurs sont diluées. Ces molécules se concentrent alors à la surface du substrat par drainage gravitationnel mais aussi par évaporation du solvant au contact de l'air. Le processus de polymérisation s'amorce alors et l'on a élaboration d'un réseau tridimensionnel en surface : un dépôt a été réalisé. La dernière étape consiste à réaliser un traitement thermique de cette couche mince. Ce traitement est indispensable à l'obtention d'un film de bonne qualité : il conduit à la densification complète du matériau et permet d'établir les liaisons entre le dépôt et le substrat $-M-O-M'-$ où M et M' sont les ions métalliques du film et du substrat respectivement.

L'épaisseur du film déposé est régie par la compétition existant entre les forces gravitationnelles, la tension superficielle et la viscosité du sol. Si la vitesse de retrait du substrat et la viscosité sont faibles (ce qui est généralement le cas), l'épaisseur h du dépôt peut être calculée à l'aide de l'équation de Landau- Lifchtz [46]:

$$h=0,94 \times (\eta U_0)^{2/3} / [\gamma_{LV}^{1/6} \times (\rho g)^{1/2}] \quad (II.1)$$

avec U_0 : vitesse de retrait ; η : viscosité du sol ; γ_{LV} : tension de surface ; ρ :densité du sol et g :gravité

Le tableau ci-dessous résume les principaux paramètres qui affectent l'épaisseur du dépôt par trempage-retrait.

Tableau II.1. Paramètres qui affectent l'épaisseur des films par "dip-coating".

Paramètre à contrôler	L'épaisseur s'accroît, si :
Viscosité de la solution	La viscosité du sol augmente
Vitesse du dépôt	La vitesse de tirage augmente
Concentration de la solution	La concentration en oxyde dans le sol augmente
Température et temps de recuit	La température et temps de recuit des films diminuent

Il existe une épaisseur critique au-delà de laquelle les contraintes mécaniques engendrées par le recuit sont trop fortes et conduisent à une détérioration du film. La valeur de cette épaisseur dépend principalement de la nature des précurseurs utilisés. Il est possible d'augmenter cette valeur critique ou de diminuer le risque de craquelures sur le film grâce à l'utilisation de modificateurs chimiques, notamment des agents chélatants tels que l'acétylacétone [47].

II.3.2. Dispositif expérimental "dip-coater"

Le laboratoire laser du centre de recherche nucléaire d'Alger est équipé d'un dispositif expérimental de "dip-coating" de haute performance permet de réaliser des films de haute qualité optique comme en atteste déjà dans les travaux effectués dans le projet fédérateur sur l'oxyde d'yttrium dopé aux ions d'euporium. Le dip-coater est installé dans une hotte pour des raisons de sécurité de l'expérimentateur, vue la grande toxicité des solvants et précurseurs utilisés dans la préparation des solutions mères. Le dispositif utilisé est composé d'un béccher en téflon contenant la solution à déposer et d'un moteur commandé par une carte électronique qui permet l'immersion du substrat dans la solution et le retirer à vitesse constante. Cette carte permet aussi de gérer les différents paramètres de dépôt cités ci-dessous:

- Intervalle des vitesses de trempage-retrait: varie de 1 à 255 mm/min
- Position initiale : 1 cm, Position finale : 15 cm
- Durée d'immersion : varie de 1 seconde à 999 secondes
- Nombre de cycle : varie de N =1 jusqu' à N = 999

Une photographie du dispositif expérimental de la technique dip-coating utilise pour l'élaboration des couches minces fabrique au niveau du département laser de la division des techniques nucléaire est représenté sur la figure II.3.

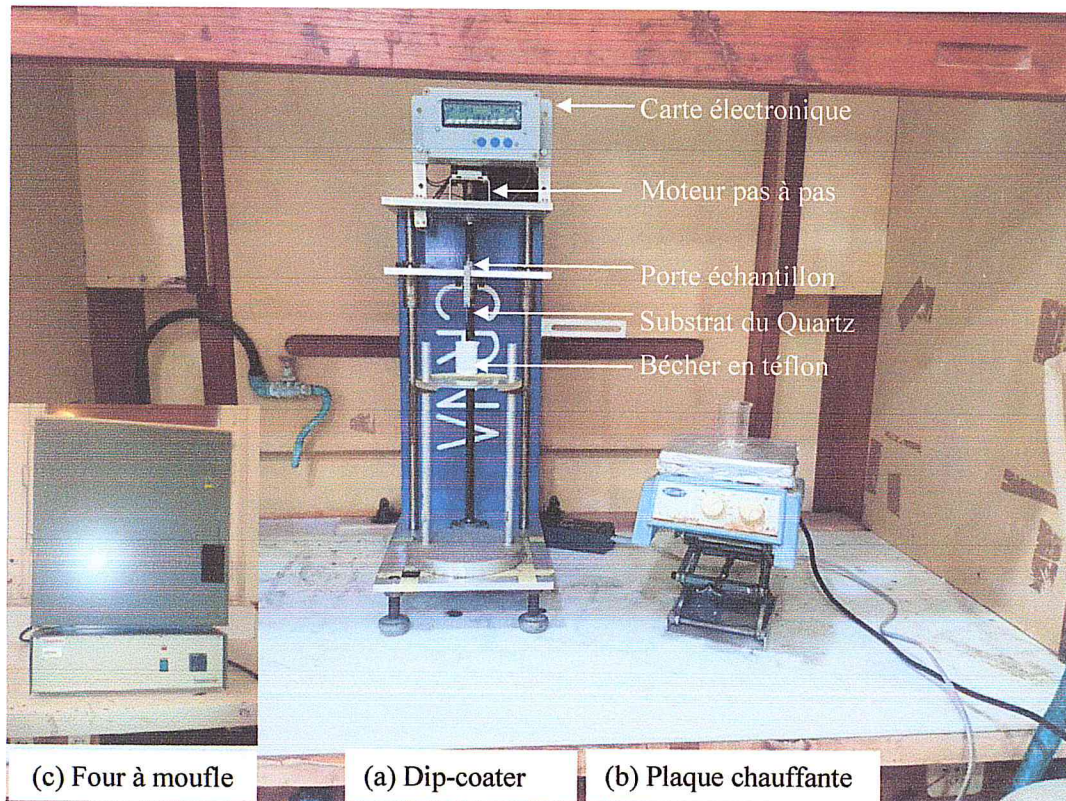


Figure II.3. Matériel utilisé dans la préparation des films par dip-coating, (a) dispositif expérimental (dip-coater), (b) plaque chauffante et (c) four à moufle.

La bonne qualité des dépôts dépend de la stabilité de l'ensemble Moteur/Bêcher. Donc, l'ensemble doit être dépourvu de toute vibration de façon à ce que la surface de la solution reste immobile durant le dépôt. La plus légère perturbation pendant cette étape va provoquer la formation des gouttelettes à la surface du substrat et par conséquent un film de mauvais qualité.

II.3.3. Description des étapes d'élaboration des films

L'élaboration des couches minces du YAG:5\%Eu^{3+} par la technique de trempage retrait s'effectue principalement en quatre étapes :

1. Nettoyage des substrats
2. Préparation de la solution mère
3. Dépôt de la couche par immersion

4. Séchage et traitement thermique.

Chacune de ces étapes est décrite ci-dessous.

II.3.3.1. Choix et nettoyage des substrats

Pour réaliser des films de haute qualité optique, le substrat doit également posséder un indice de réfraction inférieur à celui du matériau que l'on souhaite déposer [48]. Son coefficient de dilatation doit être comparable à celui du matériau à déposer afin de limiter les effets de contraintes lors des traitements thermiques qui suivront les dépôts et ainsi éviter les craquelures voire la délamination si les films sont épais [49]. Tout d'abord, il est nécessaire de réaliser les dépôts sur un substrat de qualité, adapté aux manipulations envisagées. Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé des substrats de quartz découpé sous forme de plaques rectangulaires de format 2,5 cm × 1.2 cm et d'épaisseur égale à 1 mm.

Afin de garantir un dépôt sans impureté, sans poussière, d'épaisseur uniforme et dont l'adhérence sera la meilleure possible, il est indispensable de nettoyer les substrats du quartz avec grande précaution. On doit également s'assurer que la surface du substrat ne présente aucune rayure ni aspérité néfastes à l'utilisation des dépôts dans des applications optiques ou électroniques. Pour ce faire, les substrats ont été soumis à un protocole de nettoyage de trois étapes :

1. Nettoyage des substrats à l'aide de produit de lavage adapté.
2. Immersion des substrats dans un bain de l'éthanol (99,9 %) pendant 5 min afin d'éliminer le plus gros des impuretés se trouvant à la surface de substrat.
3. Immersion des substrats dans un bain de l'acétone (99,8 %) pendant 5 min afin de dégraisser la surface.

Entre chaque étape, un rinçage abondant du substrat à l'eau desionisée est effectué.

II.3.3.2. Préparation de la solution mère

Dans ce paragraphe, nous présentons le protocole expérimental de préparation de la solution mère utilisée pour l'élaboration des films minces du YAG:5%Eu³⁺. Dans ce cas, les précurseurs les plus couramment utilisés dans la littérature sont les nitrates [50], les acétates [51], les chlorures [52] et les oxydes [53] qui après dissolution dans un solvant (Eau, 2-méthoxyéthanol, éthanol,...), sont hydrolysés et ainsi permettent d'obtenir un sol. Le précurseur d'yttrium, d'aluminium et d'euporium ainsi que le solvant et l'agent chélatant utilisés pour la préparation de la solution mère d'aluminate d'yttrium sont présentés dans le tableau II. 2.

Tableau II.2. Produits chimiques utilisés dans la préparation de la solution mère.

Produit	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)
Nitrates d'yttrium (III) hexa-hydratées	$Y(NO_3)_3, 6H_2O$	383.01
Nitrate d'Aluminium nano-hydratée	$Al(NO_3)_3, 9H_2O$	375.13
Nitrates d'euporium(III) penta-hydratées	$Eu(NO_3)_3, 5H_2O$	428.06
Ethanol	C_2H_5OH	46.07
Acide acétique	CH_3COOH	65.05
Acétylacétone	$C_5H_8O_2$	100.12

La procédure utilisée pour la préparation de la solution mère d'aluminate d'yttrium est décrite comme suite : Dans une première étape, une proportion stœchiométrique de nitrate d'yttrium (III) hexa-hydratée et de nitrate d'Aluminium nano-hydratée avec un rapport molaire Y: Al, de 03:05 sont dissous dans 25 ml d'éthanol absolu, est agité à 60-65 °C pendant 1 h afin de former une solution homogène et transparente. Dans la deuxième étape, nous rajoutons les nitrates d'euporium penta-hydratées $Eu(NO_3)_3, 5H_2O$ à la solution avec une proportion stœchiométrique correspondant au dopage désiré (5% Eu^{3+}). Par la suite, une quantité d'acétylacétone (acacH) avec un rapport molaire acacH: M^{3+} ($M^{3+}: Y^{3+}+Al^{3+}+Eu^{3+}$), de 1:1, est rajoutée à la solution est maintenue sous agitation pendant 2 heures. On obtient une solution homogène et transparente de couleur marron clair. Finalement, la solution est filtrée en utilisant un papier filtre de porosité de 1.4 μm pour éliminer toute impureté et poussière. Puis elle est placée dans un bécher en téflon. Cette dernière est prête à l'utilisation pour la préparation des couches minces par la technique trempage-retrait (voir la figure II.4).

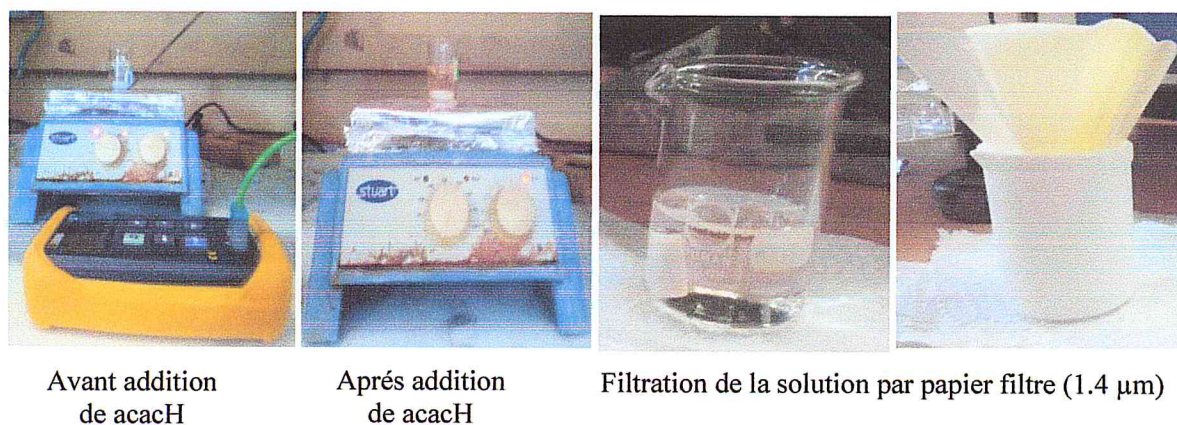


Figure II.4. Préparation et filtrage de la solution mère d'aluminate d'yttrium dopée europium

II.3.3.3. Dépôt de la couche par immersion

Après le nettoyage de substrat et la mise en place sur le porte-échantillon, le substrat de quartz est immergé dans la solution préalablement filtré avec une vitesse de trempage-retrait de 250 mm/min. Après, le dépôt est séché à 100 °C pendant 5 min à l'air libre sur une plaque chauffante afin d'éliminer les résidus organiques les plus volatils puis subit un recuit à 500 °C pendant 10 min afin d'assurer une adhérence entre les dépôts intermédiaires (voir Figure II-6). Les cycles d'immersion-séchage-pré-recuit sont répétés entre 1 et 12 fois. Les dépôts de revêtements par immersion sont effectués à température ambiante. Enfin, les échantillons sont recuits à 1000 °C pendant 120 min avec une vitesse de rampe de 5 °C / min dans un four à moufle.

Dans le cadre de cette étude nous avons élaboré 5 échantillons à différents nombre de cycles immersion-séchage-pré-recuit c'est-à-dire pour $n = 1, 3, 6, 9$ et 12 cycles. Une photographie de nos échantillons avant et après excitation par une lampe UV ($\lambda_{\text{ex}} = 250 \text{ nm}$) est présentée sur la figure II.5.

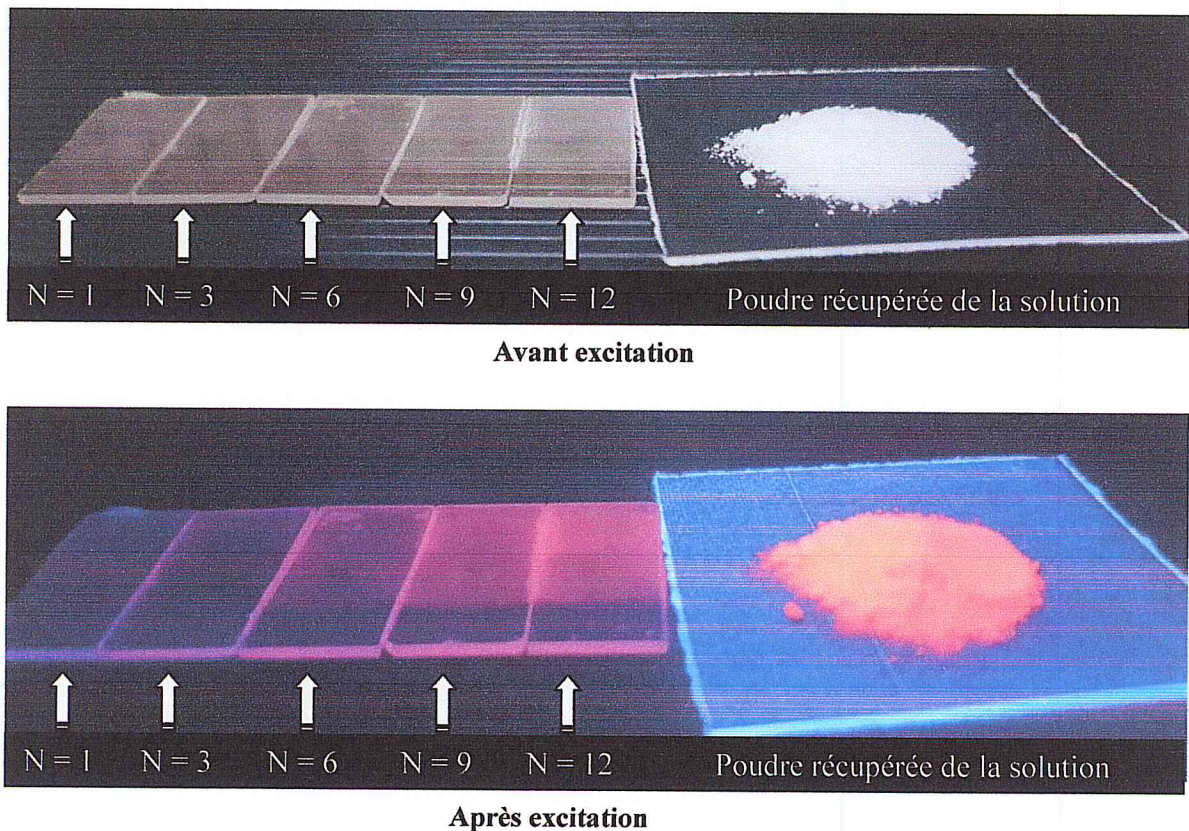


Figure II.5. Photographie des films YAG:5%Eu³⁺ à différents cycles (épaisseurs) et la poudre récupéré de la solution mère avant et après excitation par une lampe UV.

Dans ce travail de recherche, il est important de noter la réussite de préparation des couches minces transparentes du YAG:5%Eu³⁺/Quartz par la technique de trempage retrait, comme il est bien indiqué sur image de la figure II.5. (a). Après excitation par une lampe UV, nous observons l'apparition d'une couleur orange caractéristique de l'émission des ions d'euporium dans la matrice YAG (figure II.5.(b)). Nous remarquons aussi que l'intensité lumineuse augmente lorsque le nombre de cycle (épaisseur) croît. De plus, afin de récupérer la poudre du YAG:Eu³⁺, nous avons séché la solution mère à 100°C, puis calciné le xérogel à 1000°C pendant 2h. La poudre du YAG:Eu³⁺ possède une couleur blanche et orange sous excitation de 250 nm.

II.3.3.4. Séchage et recuit thermique

Le séchage des couches minces est une étape très importante car elle correspond à l'évaporation des composants les plus volatils contenus dans les pores. Il s'effectue sur une plaque chauffante. Nous nous sommes basé sur les études bibliographiques pour choisir la température et le temps de séchage adéquat [54,55]. Ainsi, les échantillons ont été séchés à 100 °C pendant une durée de 5 min.

Le recuit thermique des couches minces a une importance primordiale car il permet d'éliminer les espèces carbonées. Il permet également de densifier le matériau et éventuellement de le cristalliser dans la phase désirée. Le recuit des couches minces du YAG:Eu³⁺ à 1000°C est justifié par les travaux menés par A. Boukerika et ses collaborateurs [56]. Ils ont montré que la cristallisation de la matrice YAG est déclenchée à partir d'une température de 900°C.

Le protocole de préparation des films minces par la technique dip-coating est schématisé sur la figure II.6.

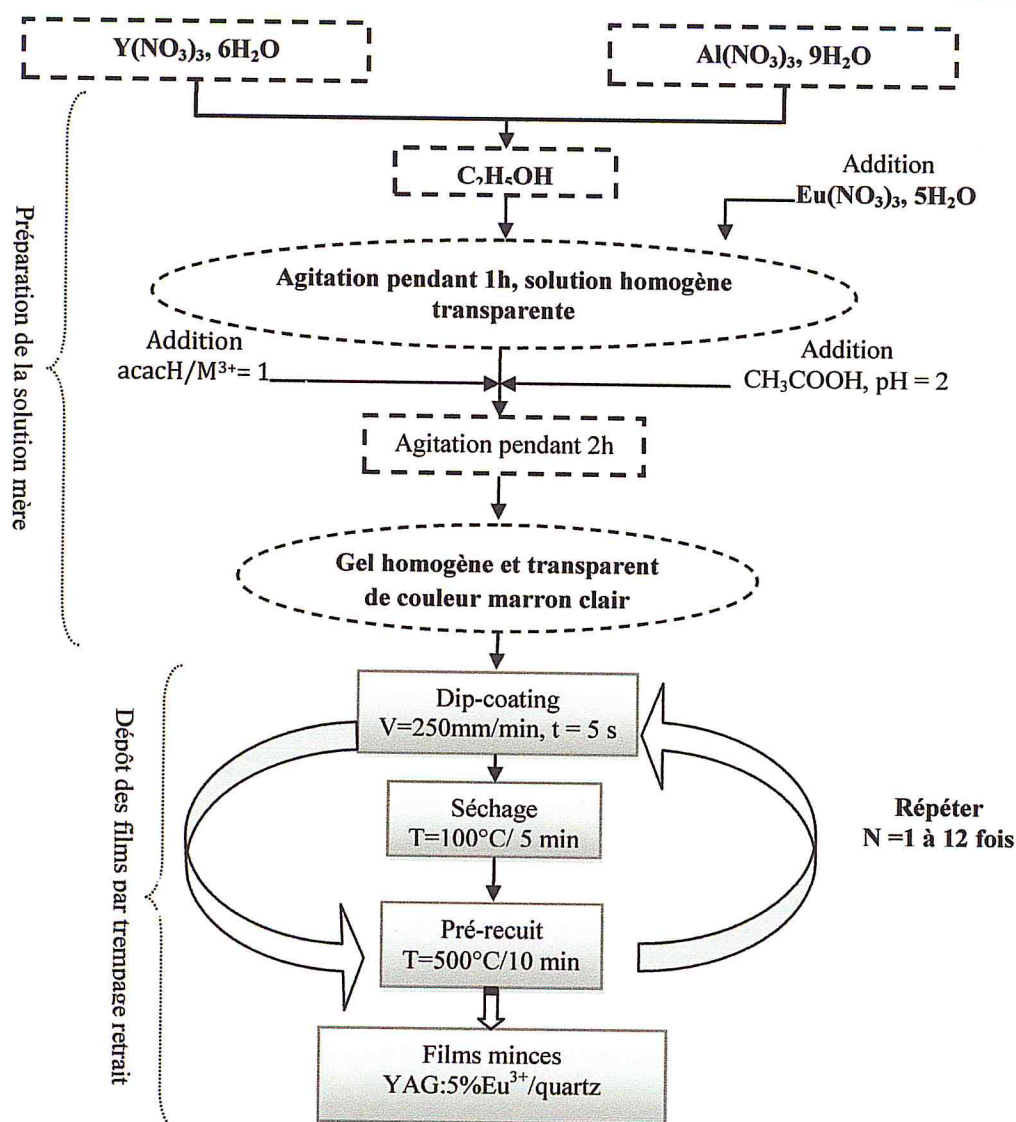


Figure II.6. Protocole d'élaboration des films minces YAG:Eu³⁺ par dip-coating

II.3.4. Avantages de la synthèse des films par dip-coating

Les avantages de la préparation des films minces par la technique de trempage retrait sont nombreux, parmi lesquels nous pouvons citer [47]:

- Simplicité du procédé et rapidité d'exécution.
- Formation de dépôt sur les deux faces du substrat en une seule opération.
- Température de synthèse beaucoup plus basse que celle requise par autre les techniques

- L'obtention d'un matériau final d'une grande pureté et au sein duquel les éléments constitutifs de la matrice sont répartis de façon homogène : ceci s'explique par l'utilisation de précurseurs moléculaires en solution.
- Un contrôle des processus de germination-croissance au cours des phases d'hydrolyse et de condensation, notamment grâce à l'utilisation de modificateurs chimiques, ce qui conduit à des matériaux de morphologie contrôlée.
- Dépôt de films de composition et d'épaisseur différentes et l'utilisation de substrats de nature diverse, de taille et de géométrie complexe.

C'est pour l'ensemble de ces avantages que nous avons choisi d'utiliser le procédé de dépôt par trempage retrait afin de synthétiser la matrice YAG dopé aux ions d'euporium étudiés lors de ce travail.

II. 4. Techniques de caractérisations des films minces

Nous présenterons dans cette partie les principales techniques de caractérisation mises en œuvre lors de ce travail de recherche. Nous verrons les méthodes dédiées aux caractérisations structurales telles que la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS), la diffraction des rayons X (DRX) et le microscope électronique à balayage. Nous terminerons par la caractérisation optique des films mince du YAG:5%Eu³⁺ en utilisant la spectroscopie de luminescence et spectroscopie Uv-Visible.

II.4.1. Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)

La technique de la rétrodiffusion de Rutherford (RBS) est une méthode de caractérisation physico-chimique. Cette technique nous permet de déterminer les épaisseurs des couches minces avec une précision suffisante. Soulignons que l'épaisseur d'une couche mince est un facteur important dans l'étude des propriétés physiques des couches minces.

II.4.1.1. Principe de la RBS

RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) est l'une des techniques les plus utilisées pour les analyses quantitatives de la composition des régions proches de la surface de la couche mince ou des solides [57]. La technique RBS est une méthode d'analyse qui consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau de particules chargées (He⁺⁺ ou H⁺) délivrées par un accélérateur d'ions. Ces particules interagissent avec la cible de telle sorte qu'elles sont

diffusées élastiquement par les atomes du matériau analysé; cette méthode permet de séparer les éléments en fonction de leurs masses atomiques et déterminer leurs distributions en profondeur.

II.4.1.2. Mesure des épaisseurs des couches minces

La rétrodiffusion de Rutherford (RBS) est basée sur les collisions des projectiles (α) avec les noyaux des atomes de la cible. Elle permet de mesurer les épaisseurs des films minces par la mesure de la perte d'énergie des ions projectiles dans ces films. Rappelons que le but d'utiliser cette technique est de mesurer les épaisseurs, les vitesses de dépôt et voir l'état de surface et d'interface de nos couches minces. À partir des spectres RBS, on peut déduire l'épaisseur de la couche, en évaluant la largeur à mi-hauteur FWHM du pic de matériau dont on veut mesurer l'épaisseur. FWHM est donnée par [20]:

$$\text{FWHM} = \Delta E = KE_0 - E_1' = \epsilon Nt \quad (\text{II.2}).$$

où :

FWHM (Full Width at Half Maximum) est la largeur à mi-hauteur du pic; elle est donnée en fonction de l'énergie des projectiles rétrodiffusés.

ϵ : pouvoir d'arrêt du matériau considéré.

N: la concentration atomique du matériau considéré.

K est un facteur cinématique. Il est égal au rapport de l'énergie des particules chargées avant et après la collision

KE_0 : l'énergie rétrodiffusée à la surface du film.

E_1' : l'énergie des projectiles chargés rétrodiffusés en profondeur d'épaisseur t.

Les profondeurs typiques d'analyses sont moins de 2000 nm, mais l'utilisation des protons, plutôt que l'hélium, comme particules incidentes peuvent augmenter l'ordre de grandeur de la profondeur [57].

II.4.1.3. Dispositif Expérimental

Le dispositif de la technique RBS est constitué d'une source d'ions, d'un accélérateur de particules, d'une chambre d'analyse et du système d'acquisition et de traitement des données, (Fig. II.7). Une source d'ions donne un faisceau de particules chargées (4He^{++}), qui passe par un accélérateur de particules du type Van de Graaff. Une chambre d'analyse de forme cylindrique, dans laquelle on peut réaliser un vide secondaire de 10^{-6} mbar. Elle est constituée d'un porte échantillon fixé sur un goniomètre qui est placé perpendiculairement à la face inférieure de la chambre d'analyse. Ce goniomètre peut effectuer des rotations et des

translations des échantillons. Le porte échantillon comporte sept (7) positions pour fixer les échantillons, et avec une rotation de 180° on peut analyser sept échantillons différents dans les mêmes conditions opératoires. Le système d'acquisition et de traitement des données est constitué d'un détecteur en silicium qui permet de détecter les particules rétrodiffusées avec une résolution de 25 KeV, d'un préamplificateur, d'un amplificateur et d'un analyseur multi-canal

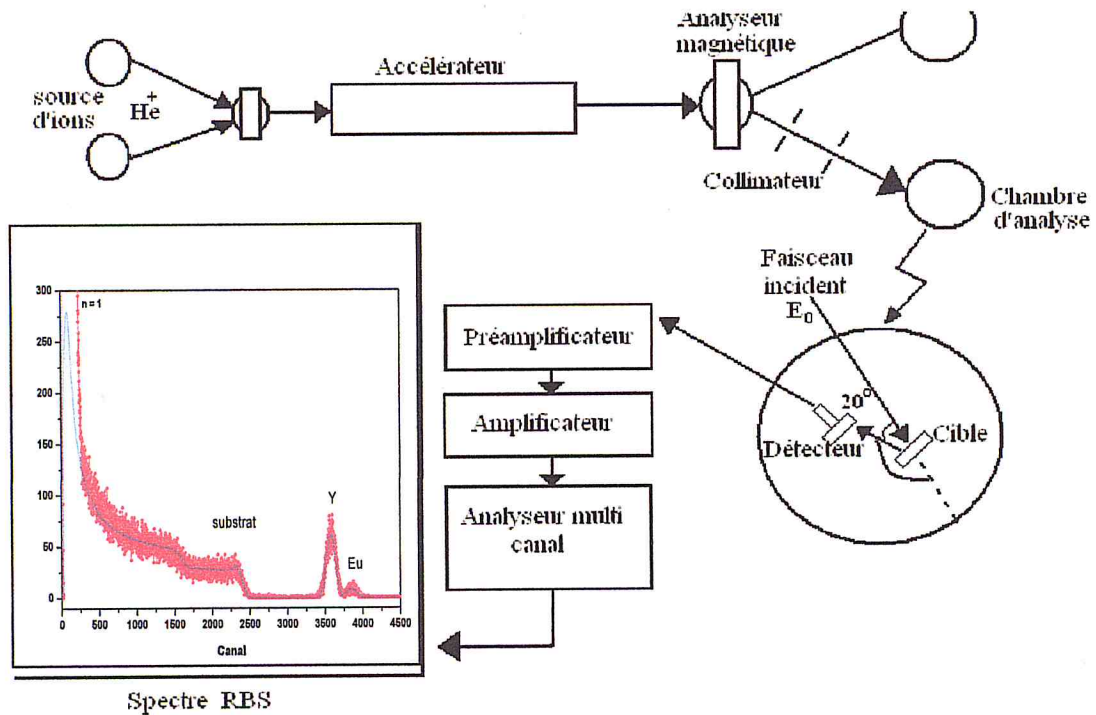


Figure II.7. Dispositif expérimental de l'appareillage de la technique RBS.

II. 4. 2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive, très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle permet la détermination des structures élaborées et d'identifier les phases cristallisées présentes en comparaison avec des bases de donnée JCPDS. Elle permet également d'estimer les tailles des cristallites et les contraintes présentes dans l'échantillon à analyser

II.4.2.1. Principe : Loi de Bragg

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsqu'un faisceau de RX incident interagit avec le nuage électronique de l'échantillon à

analyser [48]. Il peut y avoir un phénomène de diffraction si l'échantillon présente une structure ordonnée et lorsque les ondes associées aux rayons X sont en phase, ce qui arrive lorsque la condition de Bragg (voir la figure II.8.) [58] est satisfaite :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.3})$$

Tel que:

d_{hkl} représente la distance inter réticulaire du réseau cristallin.

λ est la longueur d'onde du faisceau incident.

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

θ représente l'angle d'incidence des RX par rapport a la surface de l'échantillon.

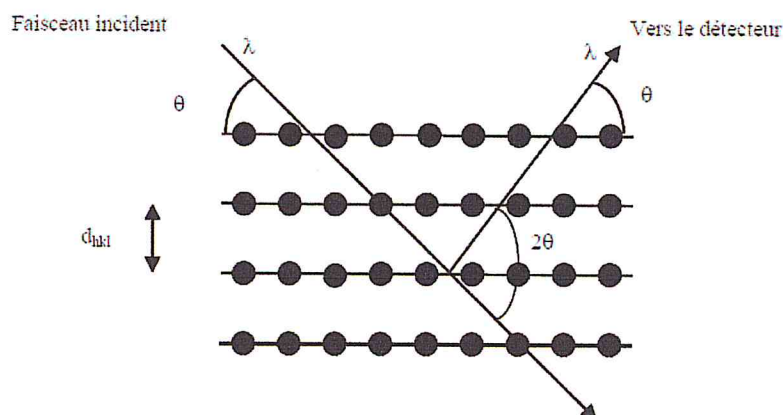


Figure II.8. Schéma illustrant d'une réflexion de Bragg sur une famille de plans cristallins (hkl).

II.4.2.2. Mesure et appareillage

L'instrument d'analyse utilisé dans cette étude est un diffractomètre de rayons X type Philips X'Pert Pro, en configuration θ - 2θ de Bragg-Brentano, avec $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ pour la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre voir la figure II.9. Dans la configuration dite « θ - 2θ », l'échantillon est horizontal et immobile, le tube RX est fixe et le détecteur de rayons X bouge. Un balayage des angles est alors effectuée. 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.

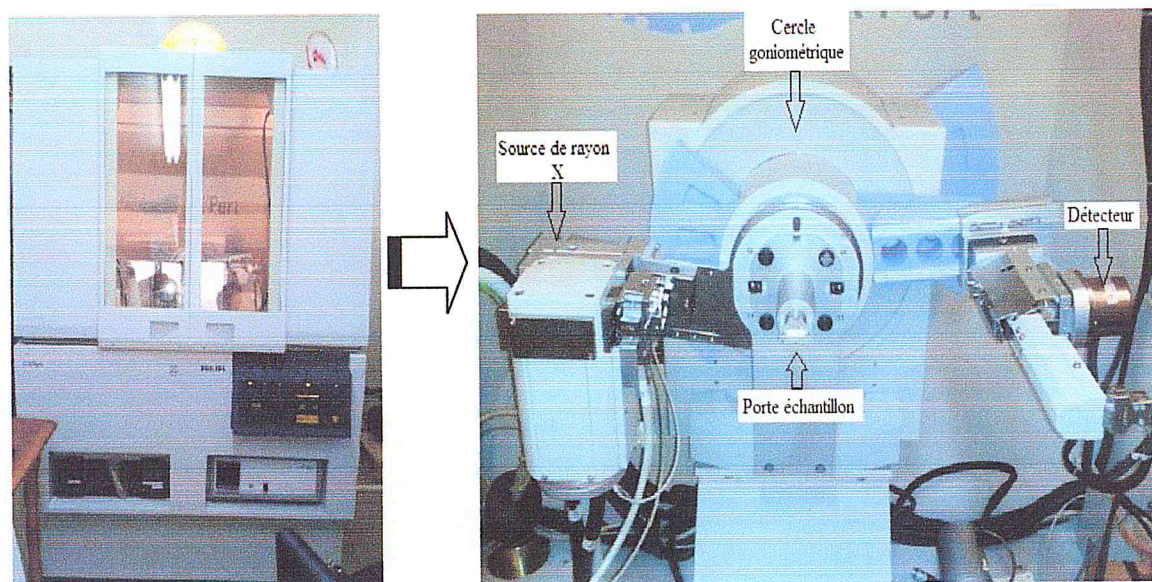


Figure II.9. Photographie du diffractomètre de type Philips X'Pert Pro en configuration θ / θ de Bragg-Brentan.

Les enregistrements des diffractogrammes X ont été effectués dans les conditions suivantes :

1. Les tubes sont alimentés par une tension de 30 kV et un courant de 40 mA.
2. Le balayage compris entre 10° et 90° en 2θ par pas de 0.02° .

II.4.2.3. L'identification structurale

L'application la plus fréquente de la méthode des poudres est l'identification de l'espèce cristalline étudiée. La recherche des pics de diffraction est effectuée automatiquement à partir des données mises en mémoire dans le ordinateur connecté au diffractomètre, par un logiciel (high score plus) qui lisse le spectre, soustrait le fond continu, soustrait également la contribution de la radiation $K\alpha_2$ ($\lambda = 1,54439 \text{ \AA}$), quand celle-ci n'est pas éliminée par le monochromateur ainsi corrigé la position des maxima d'intensité.

Par comparaison avec une base de données (fiches JCPDS dans lesquels sont répertoriés tous les composés connus avec leur caractéristiques), en utilisant les raies (pics) de diffraction les plus intenses, le logiciel High score plus identifie le composé concerné. En général, la composition chimique de l'échantillon n'est pas totalement inconnue, parfois on connaît le réseau cristallin, et on peut guider le logiciel en lui indiquant les éléments ou les renseignements structuraux déjà connus.

La figure II.10 présente un diagramme expérimentale de DRX obtenu sur un films YAG :5%Eu³⁺ préparé avec un nombre de cycle est égal à 12 et recuit à 1000°C pendant 2h, traitée par le logiciel high score plus pour identifier la structure et faire comparée avec la base de données JCPDS. Ensuite, nous avons analysé le spectre pour enlever la valeur de la largeur à mi hauteur de chaque pic de diffraction, le groupe d'espace du composé étudié, le paramètre de maille ainsi que le volume de la maille.

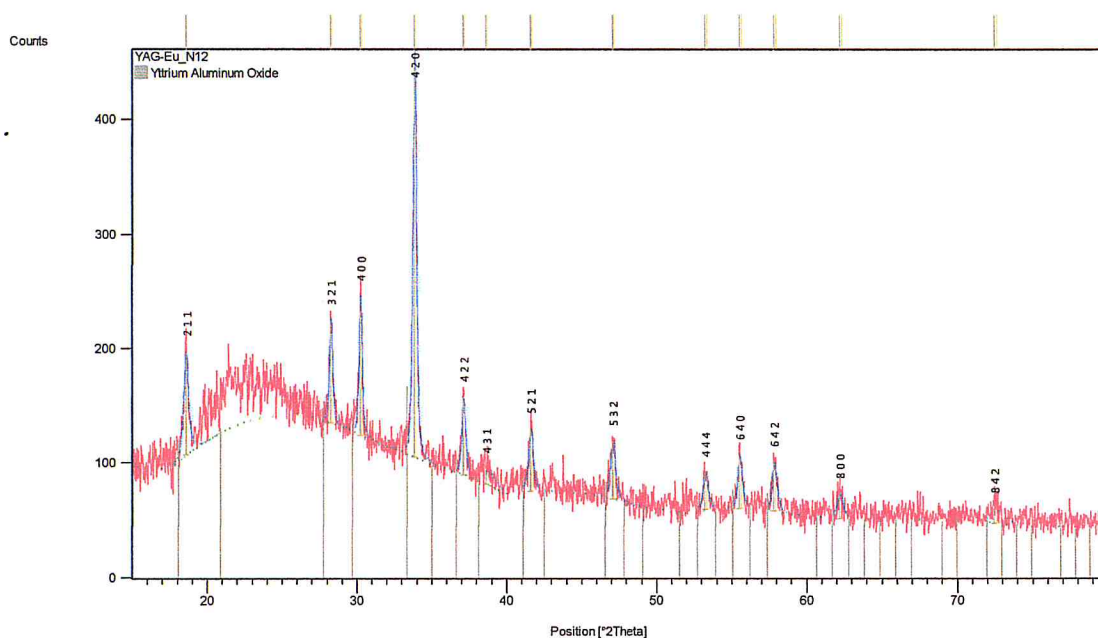


Figure II. 10. Exemple d'un traitement du spectre DRX de couche minse du YAG :Eu³⁺ par logiciel high scor plus

II. 4.3. Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique de l'échantillon.

II. 4. 3. 1. Principe de fonctionnement

Le principe du MEB consiste à balayer ligne par ligne la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons, puis à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec le faisceau électronique incident. L'interaction du faisceau incident d'électrons (dit faisceau d'électrons primaires) avec la surface de l'échantillon à analyser va provoquer plusieurs phénomènes comme la production des RX, la diffusion élastique et inélastique des électrons ainsi que la transmission d'électrons [59]. A

cote de ces phénomènes, il est également à noter la production d'électrons Auger, secondaires et rétrodiffusés (voir la figure II.11).

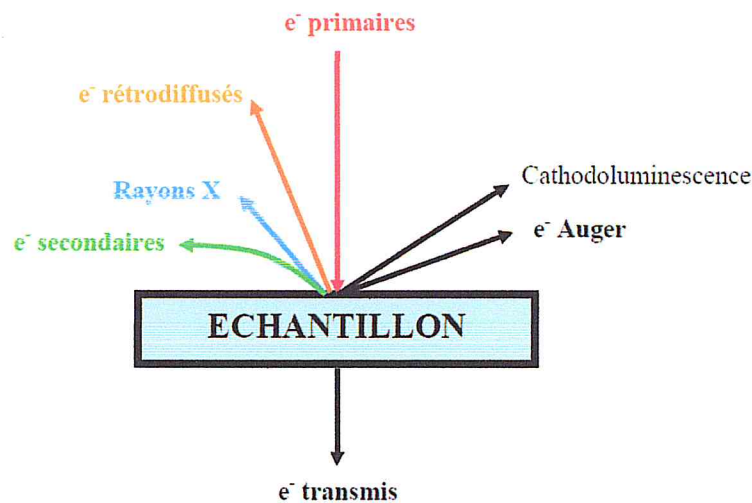


Figure II.11. Signaux produits par interaction d'un électron primaire avec l'échantillon.

Un électron primaire qui passe au voisinage d'un atome cède une partie de son énergie cinétique à l'atome de l'échantillon, provoquant son ionisation par éjection d'un électron dit 'secondaire'. Un électron primaire peut aussi interagir avec un atome par collision, il sera de ce fait dispersé ou 'rétrodiffuse' avec une profondeur généralement supérieure à celle des électrons secondaires. Ainsi, ils vont donc contribuer beaucoup plus à la création de contraste contrairement aux électrons secondaires qui sont destinés à l'imagerie. Les électrons rétrodiffusés et secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique.

II.4.3.2. Dispositif expérimental

Le microscope électronique à balayage que nous avons utilisé dans le cadre de ce travail est de type Philips XL 30 FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) présenté sur la figure II.12. Il est constitué d'une enceinte sous vide secondaire 10^{-5} mbar où les électrons sont émis par un filament de tungstène porté à une température de l'ordre de 1700°C dans un canon à effet de champ. Dans ce canon les électrons sont accélérés par une tension de l'ordre de 0.5 à 30 keV. Le flux d'électrons est ensuite focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide de lentille

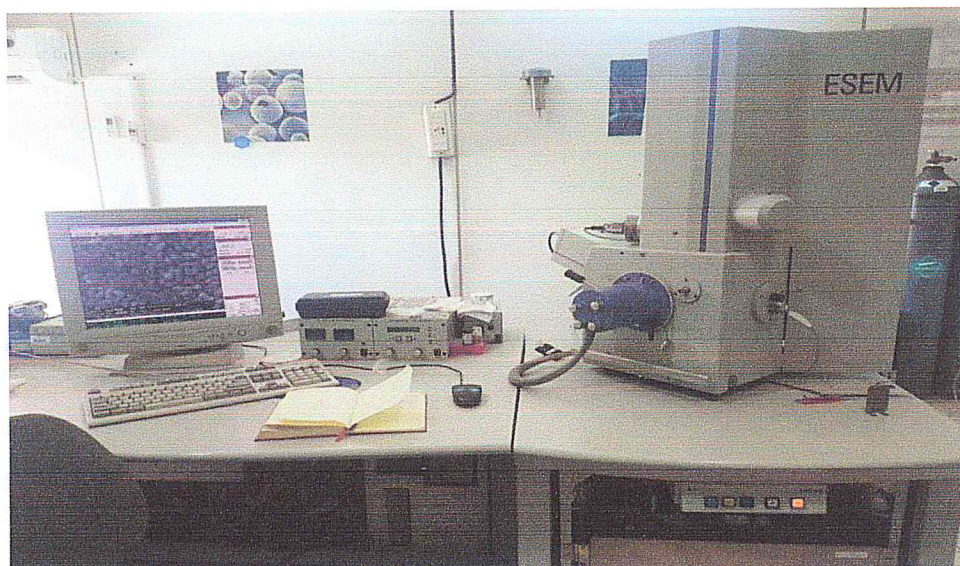


Figure II. 12. Photographie du MEB type Philips XL 30.

II. 4.4. Spectroscopie de luminescence

La spectroscopie de luminescence consiste principalement à mesurer les spectres d'excitation et d'émission de luminescence. Ces mesures ont été faites à l'aide du spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50 B, piloté par un ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé FL WinLab. Nous avons effectué ces expériences au laboratoire laser du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA).

II.4.4.1. Définition et principe

On appelle luminescence l'émission de tout rayonnement électromagnétique visible, ultraviolet ou infrarouge, qui n'est pas d'origine purement thermique. Elle peut être provoquée de différentes façons, notamment en irradiant le matériau considéré avec des photons (photoluminescence), des rayons X (roentgénoluminescence ou luminescence X), des électrons accélérés (cathodoluminescence), des particules α, β (radioluminescence) ou encore par application d'un champ électrique (électroluminescence). Le phénomène de luminescence se décompose toujours au moins en deux phases: L'excitation du système électronique de la substance et sa désexcitation au cours de laquelle l'émission lumineuse se produit. Excitation et émission peuvent être séparées par des phases intermédiaires, ce qui conduit en particulier à distinguer deux types d'émission lumineuse: la fluorescence lorsque l'émission suit presque instantanément l'excitation (τ de l'ordre de 10^{-8} s) et la phosphorescence quand l'émission

persiste au bout d'un temps plus long (τ pouvant aller de la fraction de seconde à plusieurs jours)[60-62].

II.4.4.2. Description du spectromètre

Les spectres d'émission et d'excitation ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50 B. Cet appareil est une installation spectroscopique entièrement automatisée qui se compose de deux parties interdépendantes: l'unité optique et l'unité de contrôle des mesures et de traitement des données.

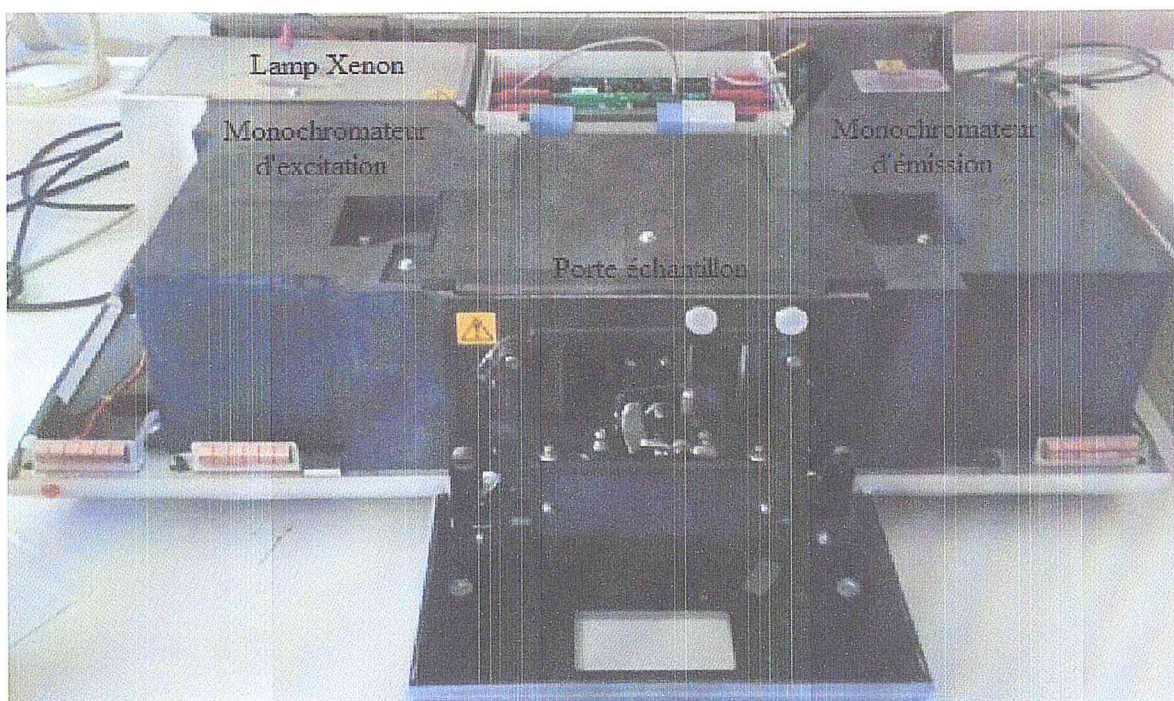


Figure II. 13. Photographie du spectromètre de photoluminescence Perkin Elmer LS 50B.

Le schéma optique de l'appareil est illustré sur la figure II.13. La source lumineuse est une lampe à Xénon de puissance 150 W. Le faisceau lumineux émis par la lampe est focalisé sur la fente d'entrée du monochromateur d'excitation dont le rôle est de sélectionner la longueur d'onde d'excitation de l'échantillon. Une partie du faisceau sortant est dirigée vers un détecteur de contrôle (photodiode de référence) au moyen d'une lame semi-transparente (beam splitter). Le rayonnement de luminescence émis par l'échantillon est dirigé vers le monochromateur d'émission. Après la sélection de la longueur d'onde d'émission, l'intensité correspondante est mesurée par le photomultiplicateur.

L'intensité du faisceau exciteur, nécessaire à la détermination du rendement quantique η , est mesurée à l'aide de la photodiode de référence. Le signal électrique analogique des

photomultiplicateurs est transformé en signal digital. Des circuits électroniques spécifiques assurent la connexion entre la partie optique de l'appareil et le micro-ordinateur. Les différentes mesures sont dirigées depuis le micro-ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé FL Winlab (voir la figure II. 15).

Avant d'effectuer les mesures, les paramètres tels que l'ouverture des fentes des deux monochromateurs, la vitesse de balayage du spectre et le temps de réponse de l'appareillage sont ajuster. La résolution spectrale dépend de la largeur des fentes. Elle augmente lorsque la largeur des fentes diminue. Cependant, pour des fentes très étroites, une faible quantité d'énergie atteint le photomultiplicateur et le bruit peut altérer la qualité spectrale.

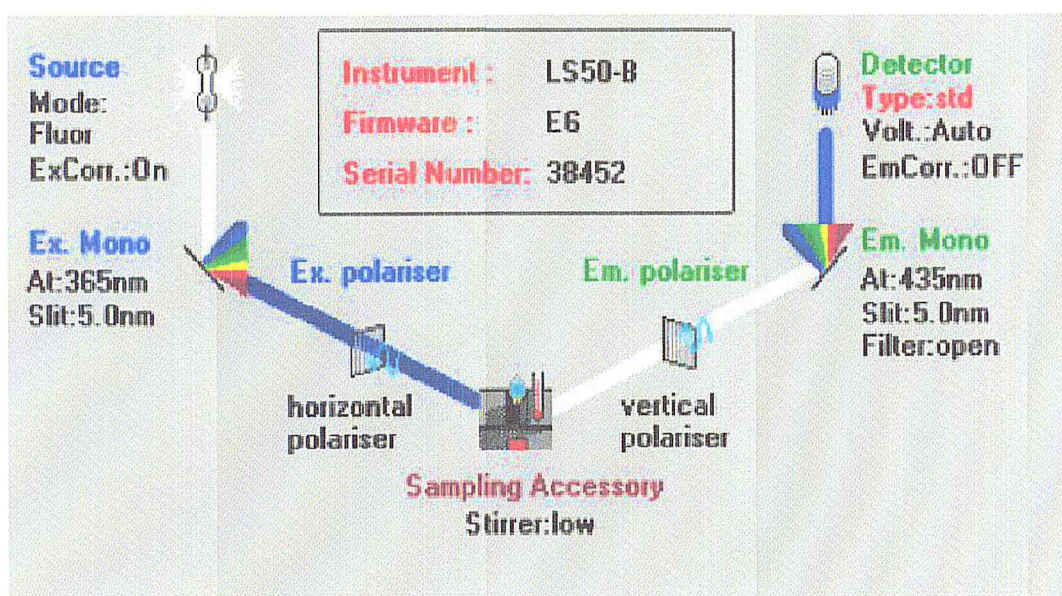


Figure II. 14. Les différentes icônes de commande des paramètres expérimentaux de mesure des spectres par le logiciel FL Winlab.

II.4.4.3. Méthode de mesure des spectres d'émission et d'excitation de la luminescence

On appelle spectre d'émission (ou spectre de luminescence) la variation de l'intensité de l'émission (contenue dans un intervalle unitaire de longueur d'onde) en fonction de la longueur d'onde de cette émission. Lors de la mesure de ce spectre, la longueur d'onde du rayonnement excitateur doit être fixe. Pour mesurer le spectre d'émission, on commence par fixer la longueur d'onde excitatrice désirée à l'aide du monochromateur d'excitation et on effectue un balayage dans le domaine spectral qui nous intéresse au moyen du monochromateur d'émission. On mesure le spectre d'excitation en fixant la longueur d'onde d'émission et en effectuant un balayage à l'aide du monochromateur d'excitation.

L'appareil utilisé permet de couvrir un domaine spectral large s'étendant de 200 nm à 900 nm. Le logiciel de fonctionnement de l'appareil permet de régler de nombreux paramètres intervenant lors des mesures: la vitesse de balayage, les largeurs des fentes des monochromateurs (2.5, 5, 10 nm) et la tension du photomultiplicateur etc. Ce spectromètre est doté d'un accessoire qui nous a permis de mesurer les spectres de luminescence d'échantillons de formes diverses (poudres, monocristallin, couches minces).

II.3.5 Spectrophotométrie UV-Visible

La Spectrophotométrie UV-Visible est une technique de caractérisation optique non destructive qui permet de travailler sur de faibles quantités de substances. Elle s'applique à un très grand nombre de dosages. Elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et des tailles des cristallites, elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques.



Figure II.15. Photographie du spectromètre UV-visible

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise 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, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm [64].

CHAPITRE III

Propriétés structurales et optiques des films YAG:5%Eu³⁺

III. 1. Introduction

Ce chapitre est consacré aux résultats expérimentaux ainsi qu'à leurs discussions sur les propriétés structurales et spectroscopiques des couches minces d'aluminates d'yttrium dopées aux ions d'euporium élaborées par la technique de trempage retrait dite dip-coating. Dans un premier temps, nous présenterons l'effet d'épaisseurs sur propriétés structurales (phase, taille et orientation des grains, contraintes) et morphologiques. Nous terminerons ce chapitre par une étude approfondie sur les propriétés optiques des films minces, en mettant en évidence l'effet d'épaisseur sur la luminescence et la transparence.

III.2. Effet du nombre de cycles sur les propriétés de films YAG:5%Eu³⁺

III.2.1. Analyse par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford: mesures d'épaisseur

Dans ce travail, les épaisseurs des échantillons ont été déterminées par la technique de Spectroscopie par Rétrodiffusion de Rutherford RBS. Les spectres RBS ont été réalisés au niveau de département accélérateur VDG avec les conditions de mesures suivantes:

- un faisceau de particules α , avec une incidence normale à la surface de l'échantillon ($\alpha = 0^\circ$)
- Energie de faisceau α de 2 MeV.
- Angle de diffusion est $\theta=160^\circ$.

Après l'acquisition des spectres RBS, nous avons utilisé le code SIMNRA (version teste disponible gratuit sur net) pour simuler les spectres et calculés les épaisseurs de nos échantillons.

La figure III.1 représente deux exemples de spectres d'énergie obtenus par la technique (RBS), pour la couche la plus mince de YAG:Eu³⁺ avec un nombre de cycle est égale 1 ($\epsilon = 74$ nm), et la couche la plus épaisse préparée avec un nombre de cycle est égale à 12 ($\epsilon = 803$ nm) déposées sur des substrats de quartz.

D'après la figure III.1, on peut diviser les spectres RBS en deux régions, une région constituée par des pics correspondant aux différents composants de la couche mince du YAG:Eu³⁺, et une autre région sous forme d'un plateau très large correspondant au substrat de quartz. Pour la couche mince préparée avec un nombre de cycle est égale 1 (74 nm), le spectre RBS de la couche mince du YAG:Eu³⁺ présente deux pics bien séparés, un pic intense attribué à l'Yttrium ($Y \sim 1.6$ Mev), et un autre pic de très faible intensité correspondant aux ions

d'europium (Eu) [64, 65]. Cette différence dans les intensités des pics est due principalement à la concentration de ces éléments dans la couche.

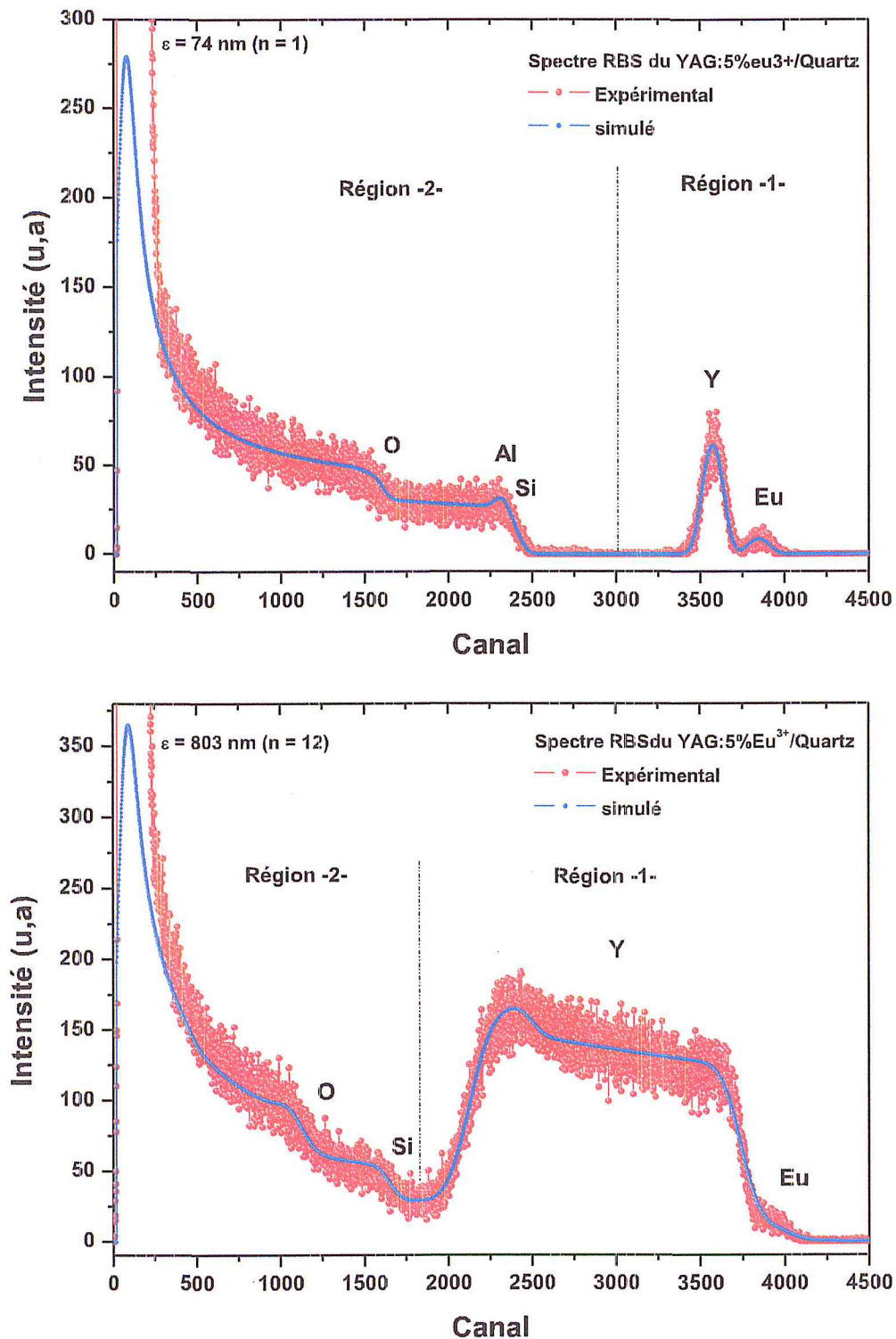


Figure III.1. Spectres RBS, expérimental et simulé, des films minces YAG :5%Eu³⁺/quartz préparées avec un nombre de cycle $n = 1$ et 12.

De plus, on remarque aussi que le pic caractéristique d'aluminium est chevauché avec celle de silicium (substrat) en raison de la masse atomique proche de ces deux éléments (26 pour Al et 28 pour Si). Aussi, lorsqu'on passe de la couche préparée avec un nombre de cycle 1 à celle synthétisée avec $n = 12$ c'est-à-dire l'épaisseur devient plus grande, on voit que les deux pics caractéristiques d'Y et Eu commencent à chevaucher au fur et à mesure que l'épaisseur augmente ($n = 3, 6$ et 9 non montrée ici), et le chevauchement devient presque total pour la couche mince la plus épaisse ($n = 12$ ou $\epsilon = 803$ nm). Les valeurs d'épaisseurs des couches minces du YAG :5%Eu³⁺/Quartz calculés à partir de la simulation des spectres RBS par SIMNRA sont récapitulées sur la tableau III.1.

Tableau III.1. Epaisseurs des couches minces YAG :5%Eu³⁺ obtenues après simulation des spectres RBS.

Couches minces YAG : 5%Eu ³⁺ /Quartz					
Nombre de cycles	$n = 1$	$n = 3$	$n = 6$	$n = 9$	$n = 12$
Epaisseurs ϵ (nm)	74	163	386	530	803

III.2.2. Analyse structurale des couches minces par diffraction des rayons X

La figure III.2 présente les diffractogrammes des rayons X enregistrés à température ambiante sur des couches minces du YAG:5%Eu³⁺ préparées à différents épaisseurs et calcinées à 1000 °C pendant 2h.

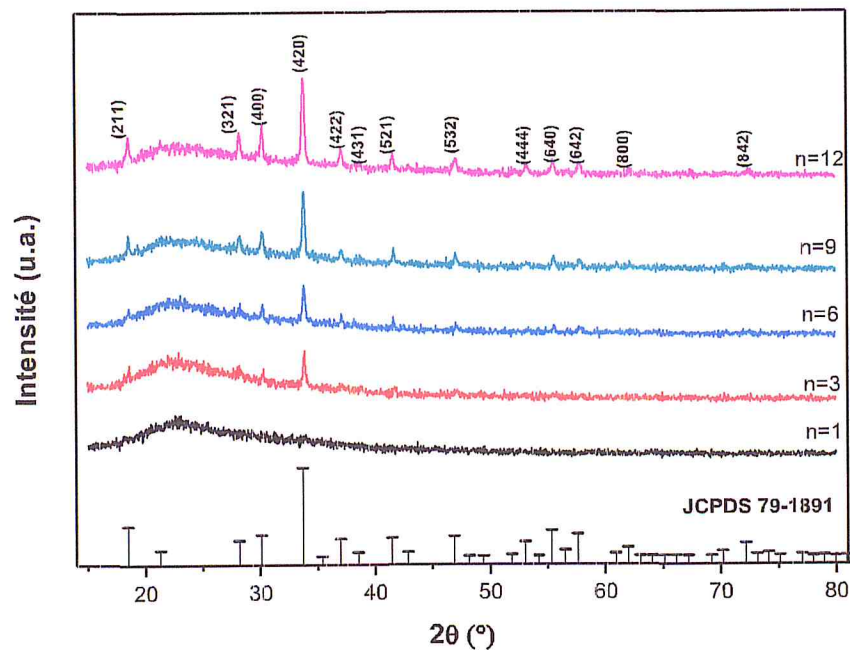


Figure III.2. Spectres DRX des couches minces YAG:5%Eu³⁺/Quartz élaborées par la technique de trempage-retrait.

A la vue de ces diffractogrammes X, on voit que, quelle que soit la valeur d'épaisseur de la couche, tous les pics de diffraction observés peuvent être indexés selon la carte JC-PDS 79-1891 caractéristique de la structure cubique des grenat d'aluminium et d'yttrium de groupe d'espace Ia3d. Aussi, aucune phase parasite (YAM ou YAP) n'est observée ce qui confirme la réussite de synthèse d'une phase YAG pur. Ce résultat expérimental indique que les ions europium (Eu³⁺) sont introduits dans le réseau cristallin de la matrice Y₃Al₅O₁₂, et n'entraînent pas des modifications dans la structure cubique.

Sur le spectre DRX relatif à la couche d'épaisseur 74 nm, on soupçonne la naissance d'un pic autour de 33° correspondant au plan de diffraction (420) de la matrice YAG. Lorsque l'épaisseur augmente, on remarque l'apparition d'autres pics de diffraction relatifs à la phase YAG pure, ces pics sont devenus intense, plus étroits et mieux définis au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche passe de 163 nm (n=3) à 803 nm (n=12). De plus, l'amélioration de la cristallisation de la phase YAG qui se traduit sur les diffractogrammes X par une augmentation de l'intensité des raies diffractées, cette amélioration de la cristallinité est..S liée directement à l'augmentation des épaisseurs des couches minces.

La taille des grains (D) des films minces du YAG :5%Eu³⁺ élaborées à différents épaisseurs a été calculée à partir des spectres de diffraction des rayons X en utilisant la formule de Debby-Scherrer (eq III.1) [66, 67]. Les calculs de D_{Sch} ont été réalisés à partir du pic de diffraction correspondant au plan (420) du YAG en raison de sa forte intensité et parce qu'il est bien isolé.

$$D_{Sch} = \frac{0.9 \times \lambda}{\beta_{ech} \cos \theta} \quad (III. 1)$$

Avec :

D_{Sch}: taille des cristallites en nm,

λ: Longueur d'onde des rayons X en nm,

β_{ech}: largeur intégrale vraie $\beta_{ech} = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{ins}^2}$ β_{exp} (observée) est la largeur intégrale calculée directement à partir du pic de diffraction du plan (420) et β_{ins} (instrumentale) représente la contribution de l'instrument à la largeur observée.

θ: angle de diffraction, K: constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des grains.

Aussi, le paramètre de maille est un facteur important, il permet de nous renseigner sur l'état des contraintes exercées sur la couche mince. La différence entre la valeur du paramètre de maille du massif et la valeur mesurée par la diffraction des rayons X de la couche nous donne une information sur les contraintes ε [57] :

$$\varepsilon_{hkl} = \frac{a_{mesure} - a_{mass}}{a_{mass}} \quad (\text{III. 2})$$

Il peut prendre trois types de valeurs : positif, nul ou négatif.

- $\varepsilon > 0$: le film est soumis à des contraintes de dilatation.
- $\varepsilon < 0$: le film est soumis à des contraintes de compression.
- $\varepsilon = 0$: absence complète de contraintes.

Le tableau III.2 regroupe les valeurs de la taille moyenne des grains, contrainte, paramètre de maille et du volume de la maille calculées après traitement des spectres DRX par High score plus pour les films préparées à différents épaisseurs.

Tableau III.2. Variation de la taille des grains, paramètre et volume de la maille en fonction d'épaisseur.

Epaisseurs des couches minces YAG :5%Eu ³⁺ /Quartz						
	74nm	163nm	386nm	530nm	803nm	JCPDS 79-1891
D _{Sch} (nm)	---	28,34	28,85	35,26	34,72	---
a (Å)	---	11,860	11,900	11,920	11,924	12,016
E	---	- 0,0129	- 0,0096	- 0,0079	- 0,0076	
V (Å ³)	---	1668,849	1685,851	1692,704	1695,471	1734,92

Selon les valeurs de ce tableau, l'évolution de la taille moyenne des grains des films de YAG :5%Eu³⁺ présente une augmentation monotone en fonction de l'épaisseur. La plus faible valeur de D = 28.34 nm est enregistrée pour une épaisseur $\varepsilon = 163$ nm. Alors que la plus grande valeur de la taille moyenne des grains est égale à 35.26 nm correspond à une épaisseur de $\varepsilon = 530$ nm. Néanmoins, nous avons observé une légère diminution de la taille des grains pour le film d'épaisseur de $\varepsilon = 803$ nm. L'augmentation de la taille moyenne des grains en fonction de l'épaisseur de la couche du YAG est probablement due à l'accumulation et la coalescence des grains avec l'augmentation de l'épaisseur [68].

Aussi, nous pouvons observer que le paramètre de maille augmente progressivement avec l'épaisseur du film. Si on fait une comparaison avec la valeur de la fiche JCPDS 79-1891 (a = 12,016 Å), la plus faible valeur de a est observé pour le film d'épaisseur 163 nm. Alors que la plus grande valeur de a est enregistrée pour le film d'épaisseur 803 nm. Cette augmentation du paramètre de maille est probablement attribuée à une relaxation des contraintes (comme il est bien indiqué sur la figure III.3) lorsque l'épaisseur du film augmente.

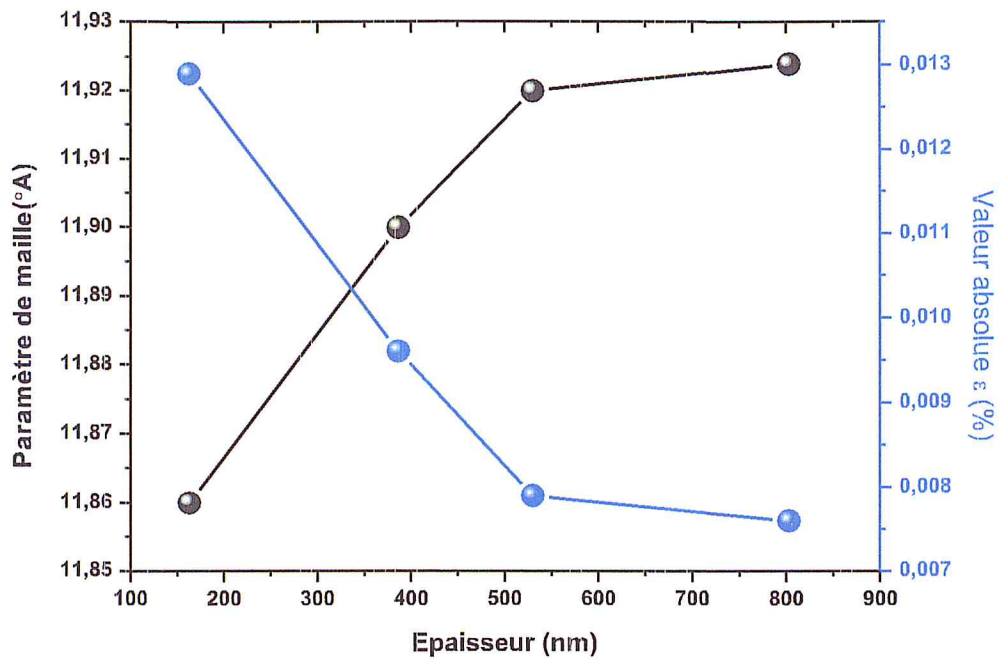
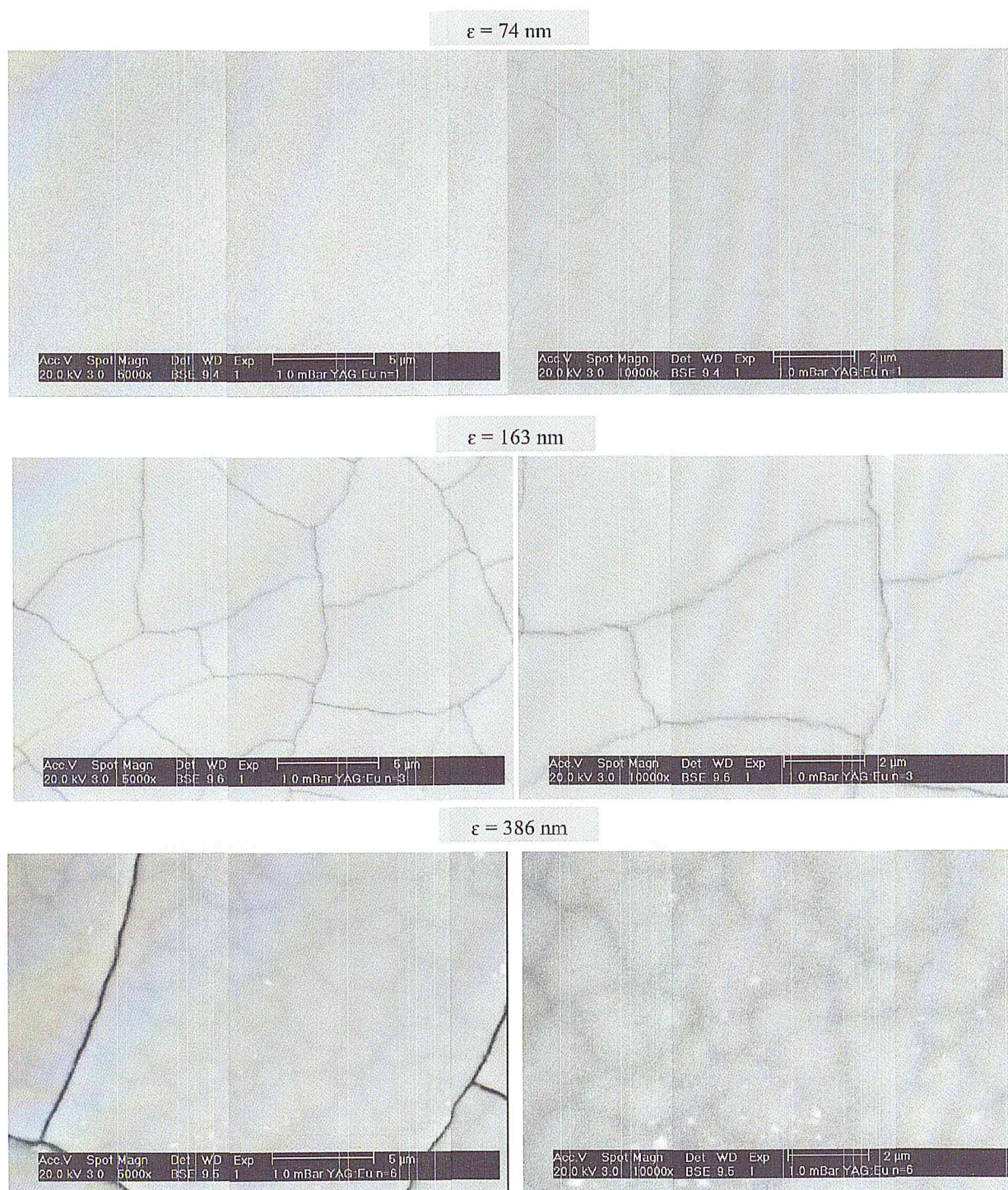


Figure III.3. Evolution du paramètre de maille et déformation en fonction d'épaisseur de film

D'après le tableau III.2, nous avons remarqué que les valeurs de la déformation sont inférieures à zéro (0 %) ce qui confirme que le réseau est soumis à des contraintes de compression. Aussi, les valeurs de la déformation diminuent (en valeur absolue) progressivement avec l'augmentation de l'épaisseur de film, ceci est exprimé par le relâchement des contraintes de compression au fur et à mesure que l'épaisseur augmente (voir la figure III.3).

III.2.3. Morphologie des couches minces YAG:5%Eu³⁺

Il est bien connu que la morphologie et la taille des particules à un impact significatif sur les propriétés optiques et en particulier sur l'efficacité de luminescence et aussi sur la brillance des films minces. La figure III.4 illustre les images par MEB des couches minces YAG: 5% Eu³⁺ déposées sur un substrat du quartz à différentes épaisseurs. A partir des micrographies MEB, nous avons constaté que la morphologie de surface est fortement dépendante des conditions de préparation des films.



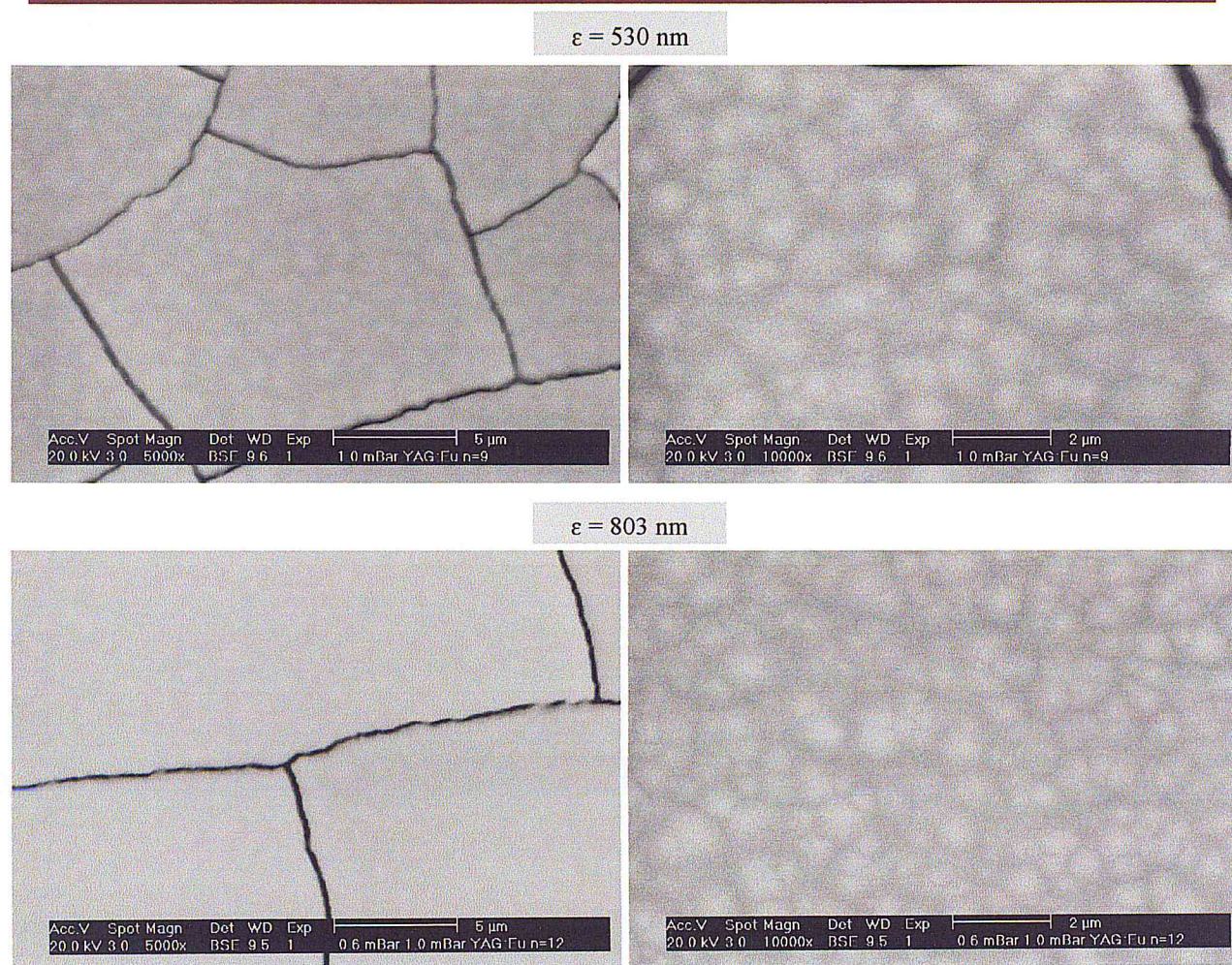


Figure III. 4. Images par MEB des couches minces YAG: 5% Eu³⁺/Quartz préparées à différentes épaisseurs par la technique dip-coating.

La vue en plane de la surface des films d'épaisseurs 74 et 153nm, montre une morphologie de particules de forme quasiment circulaire de taille très faible avec une surface très homogène comme il est bien indiqué sur la figure III.4 à des grossissements de 5 μm . De plus, un grossissement de 2 μm montre la formation des fissures à la surface. Lorsque l'épaisseur de la couche augmente on voit une augmentation de la taille des particules (images des épaisseurs 386, 530 et 803 nm) qui s'accompagne par un élargissement du diamètre des fissures. Les origines de ces fissures peuvent être multiples, parmi les paramètres les plus importants sont la viscosité de la solution mère et la vitesse de chauffage. Qingfeng Liu et ses collaborateurs [69] ont étudié l'effet de la viscosité et du taux de chauffage sur l'apparition des fissures pour des films minces $\text{Ln}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Lu}$) déposés sur des substrats du saphirs et Si préparés par dip-coating. Ils ont observé des morphologies des films sans fissures pour des viscosités supérieures à 30 cP et un taux de chauffage de 2,5 $^\circ\text{C} / \text{min}$. Aussi, un taux de chauffage de 5 $^\circ\text{C} / \text{min}$ avec une viscosité de 30 cP conduit à l'apparition des fissures dans

le film. De plus, un autre paramètre qui peut provoquer l'apparition des fissures est l'épaisseur du film. Simoes [70] a signalé l'existence d'une épaisseur critique pour élaborer des films sans fissures qui est de l'ordre de 350 nm. Ce résultat est contradictoire avec les travaux de Qingfeng Liu qu'il réussit l'élaboration des films sans fissures avec une épaisseur de 920 nm.

Dans le cadre de cette étude, nous n'avons pas pris en compte la valeur de la viscosité en raison de l'absence de viscosimètre dans notre laboratoire. Donc, il est plausible d'avoir des fissures dans nos films.

III.2.4. Effet d'épaisseur sur la luminescence des films YAG:5%Eu³⁺

III.2.4.1. Spectres d'excitation

La figure III.5 montre les spectres d'excitation à température ambiante des couches minces du YAG:5%Eu³⁺/Quartz à différentes épaisseurs, synthétisées avec une vitesse de trempage-retrait de 250 mm/min et recuites à 1000 °C pendant 2 h. Les spectres d'excitation des films ont été mesurés en fixant la longueur d'onde d'émission orange de la transition ⁵D₀ → ⁷F₁ à 594 nm.

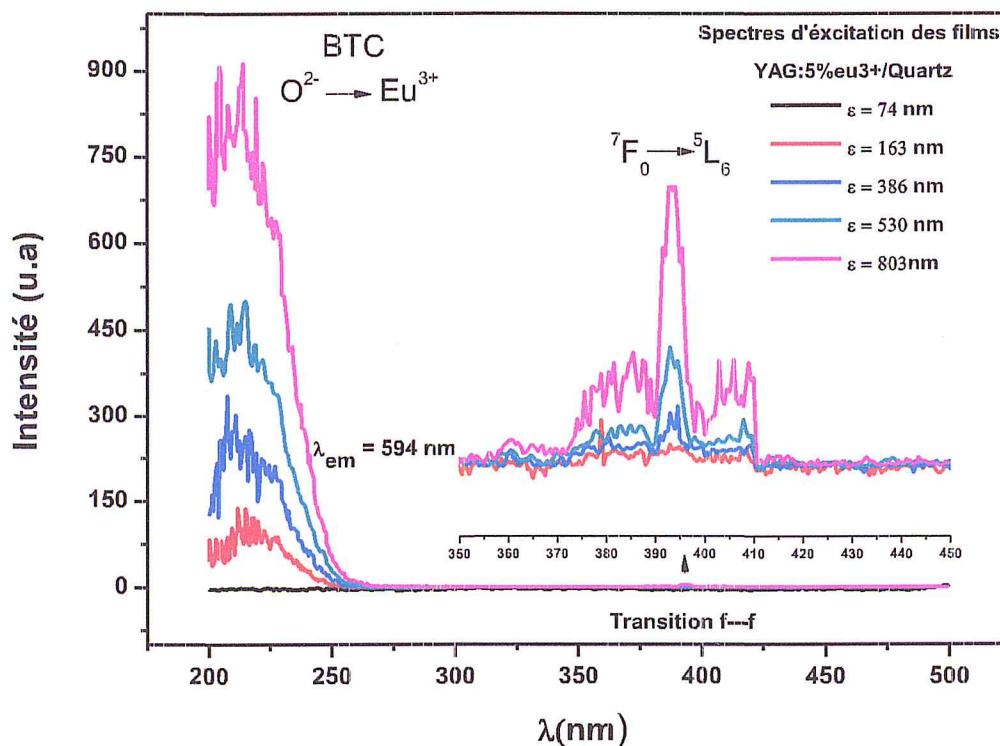


Figure III.5. Spectres d'excitation des couches minces YAG:5% Eu³⁺/Quartz préparées à différentes épaisseurs par la technique de trempage-retrait

A partir de la figure III.5, nous avons remarqué l'apparition de deux bandes qui peuvent être divisées en deux régions. La première région est présente comme une bande large localisée à environ de 230 nm attribuée à la bande de transfert de charge (BTC), qui correspond à la transition électronique entre l'orbital 2p de O²⁻ (bande de valence) vers l'orbital 4f de l'ion Eu³⁺ (transition O²⁻ → Eu³⁺) [71]. De plus, nous avons observé aussi que l'intensité de la bande BTC augmente lorsque l'épaisseur de la couche croît, ceci est probablement lié à l'étendue des processus non radiatifs. La deuxième région est située dans la plage de 350-450 nm, dans cette étude, des pics d'excitation caractéristique aux transitions intraconfigurationnelles 4f⁶-4f⁶ de l'ion Eu³⁺ sont observés. Ces transitions ont été observées dans nos travaux antérieurs réalisés sur des poudres Y₂O₃:5%Eu³⁺ préparées par procédé sol-gel [72].

III.2.4.2. Spectres d'émission

Les spectres d'émission des films minces YAG dopés 5% Eu³⁺ enregistrés à température ambiante pour différentes épaisseurs et sous excitation UV (230 nm) qui correspondent à l'énergie de la bande de transfert de charge sont illustrés sur la figure III.6.

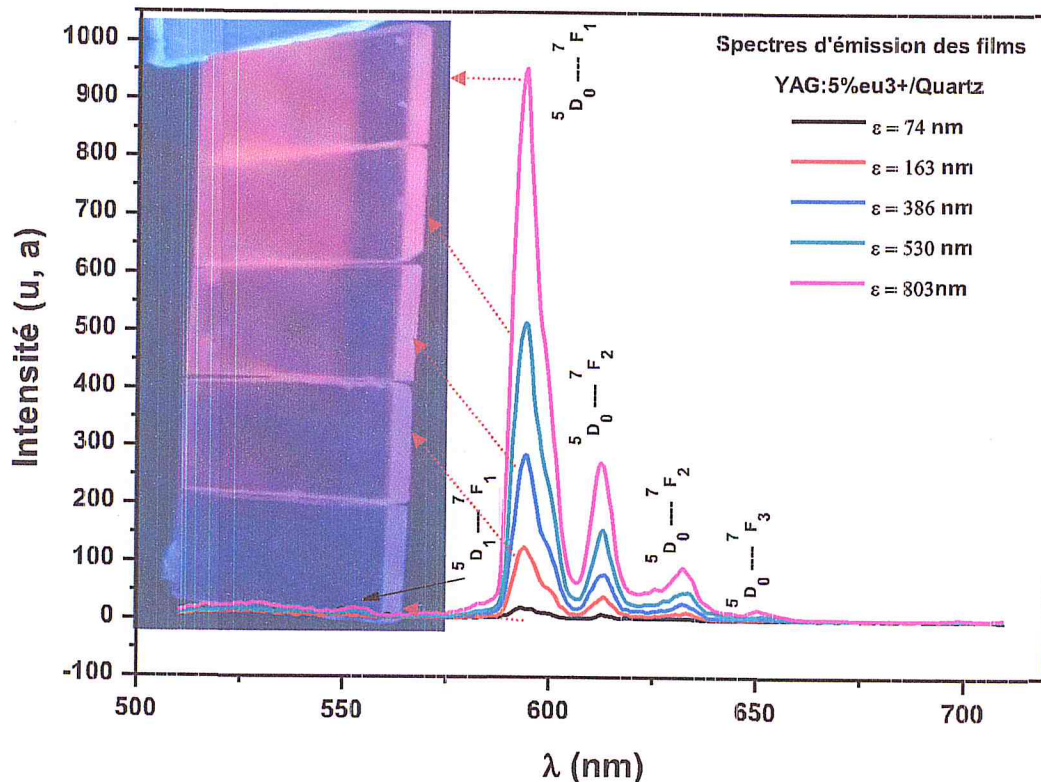


Figure III.6. Spectres d'émission des films minces YAG:5%Eu³⁺/Quartz préparés à différents épaisseurs et calcinés à 1000 °C.

Tous les pics observés sur les spectres d'émission correspondent aux transitions entre le niveau excité 5D_0 vers les niveaux fondamentaux 7F_J ($J = 1, 2, 3$) caractéristique de l'émission de l'ion Eu^{3+} dans la matrice hôte du YAG. Les longueurs d'ondes caractéristiques à ces transitions sont récapitulées sur le tableau III.3. L'émission orange la plus intense située à 594 nm est attribuée à la transition dipolaire magnétique $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ de l'ion Eu^{3+} [73, 74].

Tableau III.3. Raies d'émission observées dans les couches minces YAG:5%Eu³⁺.

Transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$	Longueur d'onde λ (nm)
$^5D_1 \rightarrow ^7F_1$	553
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	594
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	613, 630
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	650

À partir de la figure III.6, nous avons constaté que l'émission rouge observée à environ 614 nm due à la transition dipolaire électrique forcé $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ est de très faible intensité dans cette matrice. Dans la maille élémentaire de la structure grenat, il existe 24 atomes d'Al situés sur le site tétraédrique (Al est coordonné par 4 atomes O), 16 atomes d'Al au site octaédrique (Al coordonné par 6 atomes O) et 24 atomes d'Y au site dodécaédrique (Y est coordonné par 8 atomes d'oxygène avec une symétrie D_2) [71]. Après le dopage, l'ion Eu^{3+} est substitué à la place de l'ion Y^{3+} et a également une symétrie de point D_2 . Cependant, la symétrie locale exacte n'est qu'une faible distorsion de la symétrie de points D_{2h} centrosymétrique (avec centre d'inversion). De ce fait, l'émission la plus intense est devenue principalement sur la transition dipolaire magnétique $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (594 nm) plutôt que sur la transition dipolaire électrique forcée $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (614 nm) [71]. D. Ravichandran et ses collaborateurs [75] ont étudié les propriétés des films minces du YAG dopées aux ions Eu^{3+} préparées par la méthode spin-coating sur différents substrats. Ils ont trouvé un comportement similaire dans lequel la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ correspond à l'émission la plus intense par rapport à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. D'autres résultats similaires ont été observés sur la même famille des grenats et spécialement les travaux menés par Xian-zhong Zhu et ses collaborateurs [76] sur les couches minces LuMG (avec $M = Al, Ga$) élaborées par la technique de spray pyrolysis. Contrairement aux travaux trouvés dans la littérature, Prashant K. Sharma et ses collaborateurs [77] ont observé une intense émission rouge de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ par rapport à celle de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (orange). L'absence de la transition

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ est une autre preuve que les ions d'Eu³⁺ occupent un site centrosymétrique dans la matrice hôte du YAG [73].

La valeur du rapport d'intensité de la transition rouge/orange (R/O) dépend fortement de la symétrie locale du centre luminescent (Eu³⁺) [78]. La variation du rapport R/O en fonction d'épaisseur du film, calculé à partir de la figure III.5 est montré sur le tableau III.4.

Tableau III.4. Variation du rapport R/O en fonction d'épaisseur de film

Epaisseur (nm)	74	163	386	530	803
Rapport R/O	0.34	0.32	0.30	0.28	0.28

D'après le tableau, nous avons constaté que la valeur du rapport R/O est presque la même pour tous les films. Ceci suggère que l'ion d'euporium garde son environnement chimique et sa symétrie locale (D_{2h}) dans la matrice YAG quelle que soit la valeur d'épaisseur de la couche mince.

De plus, un résultat très intéressante a été observé sur les spectres d'émission de nos films minces du YAG:5%Eu³⁺ qui est l'émission d'un niveau supérieur au 5D_0 , principalement le niveau 5D_1 représenté par la transition ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$ à environ de 553 nm. La désexcitation du niveau 5D_1 se produit généralement par des processus multi-phonon. Ce résultat est en bon accord avec celui-ci présenté par D. Hreniak et ses collaborateurs [79] qui fournissent des spectres d'émission similaires pour la matrice YAG:Eu³⁺ élaborée par la méthode Pechini.

Généralement, l'ion Eu³⁺ occupe le site dodécaédrique dans la matrice YAG comme nous avons déjà vu précédemment. La probabilité de présence de cet ion dans un site d'Aluminium de symétrie S_6 a été rapportée par plusieurs auteurs [79,80]. Cependant, cette possibilité n'est pas très plausible surtout lors des traitements thermiques plus élevées en raison de la différence énorme dans les rayons ioniques entre Al³⁺ et Eu³⁺ [81], ce dernier étant deux fois plus grand. Les ions Eu³⁺ peuvent substituer un site Al³⁺ déformé seulement dans les premières étapes de synthèse en raison de la structure incomplète ou ouverte des nanocristaux de YAG. Le recuit des couches minces à 1000 C permet au réseau d'assurer un arrangement normal des ions, sans aucune anomalies structurales comme il est déjà indiqué par DRX.

Nous avons tracé sur la figure III.7, l'évolution de l'intensité lumineuse en fonction d'épaisseurs des couches minces du YAG:5%Eu³⁺.

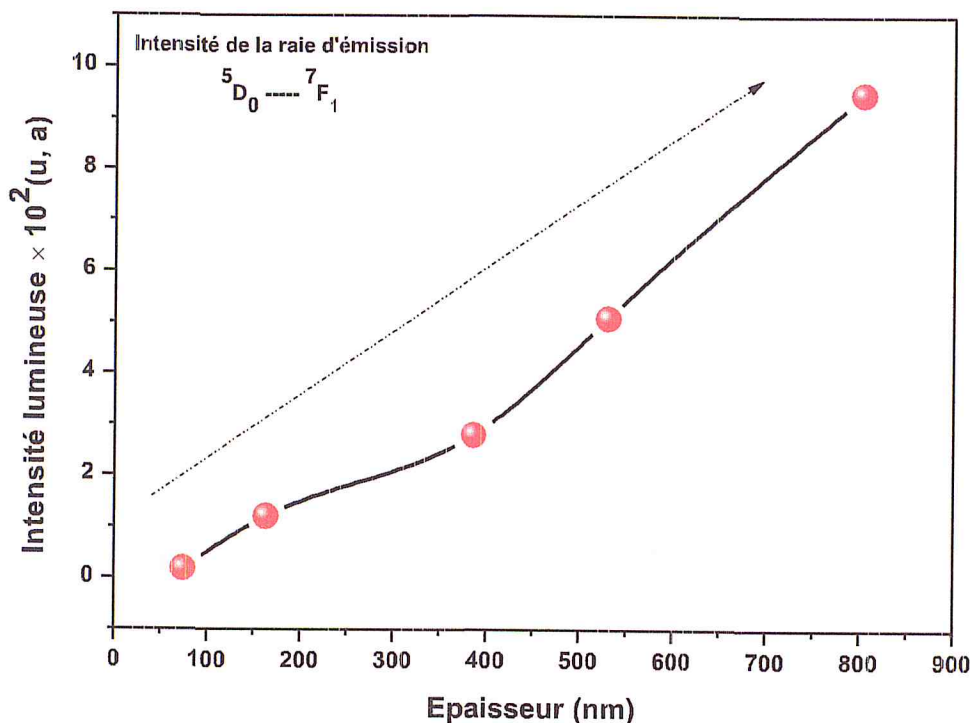


Figure III.7. Evolution de l'intensité lumineuse des couches minces YAG:5%Eu³⁺ en fonction d'épaisseur.

Pour le spectre d'émission de la couche d'épaisseur 74 nm, l'intensité de la raie d'émission est très faible, ce qui s'explique par la finesse de la couche (faible quantité de matière) et par conséquent un nombre limité des sites émetteur d'Eu³⁺. A partir de cette épaisseur, la raie correspondant à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ caractéristique de l'émission de l'ion Eu³⁺ commence à s'affiner. Nous avons constaté que l'intensité d'émission de nos films augmente progressivement avec l'épaisseur. Ce phénomène est expliqué, d'une part par l'augmentation des sites émetteurs dans la couche et l'amélioration du degré de cristallisation (cristallinité). D'autre part, à des faibles épaisseurs le réseau cristallin est soumis à des fortes contraintes (réseau assez désordonné) et dans ce cas les centres des piégées de la lumière sont relativement importantes, ce qui conduit à un affaiblissement de l'émission.

III.2.5. Analyse par UV-visible : Transmission des films YAG:5%Eu³⁺

L'analyse par UV-visible en mode de transmission nous permet d'évaluer le degré de transparence de nos films. La figure III. 8 montre les spectres de transmission des films YAG: Eu³⁺ déposés sur un substrat de quartz.

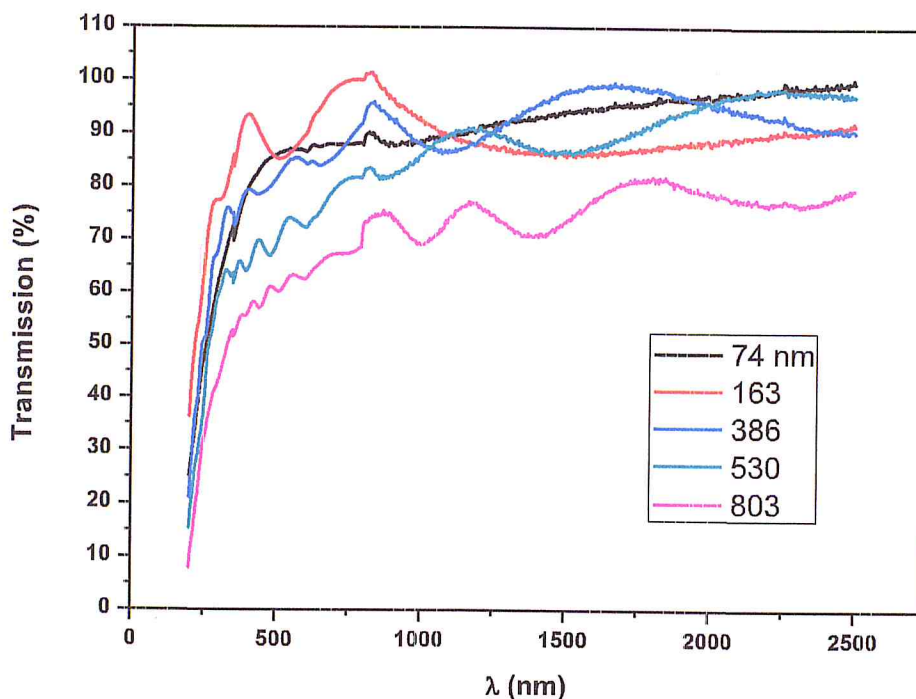


Figure III.8. Spectres de transmission des films YAG:5%Eu³⁺ déposés sur un substrat du quartz à différents épaisseurs.

Les films sont transparents pour des longueurs d'ondes supérieures à 280 nm, mais pas en dessous de cette valeur. Le pourcentage de transparence dépend de l'épaisseur de film: le film d'épaisseur 74 nm présentait 99% de transparence, tandis que la transparence a diminué à 90, 79 % pour les films d'épaisseurs 386 et 803, respectivement.

Ce travail de mémoire a permis de s'intéresser de façon plus approfondie à la synthèse et l'étude des propriétés structurales et optiques du grenat d'aluminium et d'yttrium (YAG) dopés aux ions europium. Notre travail consiste à étudier l'effet de l'épaisseur et son influence sur la structure de notre matériaux (phase formé, taille et la forme des cristallites, contrainte, paramètre de maille,...) et optique (émissions sous excitation UV, la transparence,...). La matrice YAG étudiée au cours de ce travail a été principalement élaborée par un protocole de synthèse basé sur le procédé sol-gel. Ce dernier a permis la préparation avec succès des films luminophores du YAG:Eu³⁺ en utilisant la technique dip-coating.

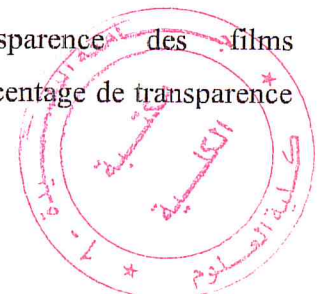
Les caractéristiques structurales de ces films luminophores ont été étudiées en utilisant l'analyse par la rétrodiffusion de Rutherford RBS, la diffraction des rayons X (DRX) et le Microscope électronique à balayage (MEB). La spectroscopie de luminescence et UV-Visible ont été employées pour étudier les propriétés optiques de ces films luminophores.

L'analyse par la Spectroscopie Rétrodiffusion de Rutherford RBS a donné les épaisseurs des couches minces étudiées qui varie de 74 nm (n=1) à 803nm (n=12). L'analyse par DRX de la matrice YAG dopé europium préparée à différentes épaisseurs révèle que les couches minces YAG se cristallisent dans la structure cubique de groupe d'espace Ia₃d et présentent une orientation préférentielle selon le plan (420). Aucune phase intermédiaire (ou parasite) YAM ou YAP n'a été détectée. Aussi, nous avons constaté que la taille des grains augmente avec l'épaisseur du film.

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a montré que la forme des cristallites est quasiment sphérique avec l'apparition des fissures à la surface des films qui due probablement à la viscosité de la solution et le taux de chauffage.

Une attention particulière a été accordée aux propriétés de luminescence des films minces du YAG :5%Eu³⁺. Tous les films étudiés présentent des raies d'émission dans la gamme de 550 à 700 nm avec une émission orange intense localisée à 594 nm, caractéristique à la transition du dipôle magnétique ⁵D₀ → ⁷F₁ de l'ion Eu³⁺ dans la matrice YAG. Aussi, l'intensité d'émission des films luminophores augmente progressivement avec l'épaisseur. De plus, l'épaisseur qui offre une meilleure intensité lumineuse est celle de ε=803nm.

L'analyse par UV-Visible montre la bonne transparence des films YAG :5%Eu³⁺ préparés par la technique de trempage-retrait et le pourcentage de transparence diminue avec l'augmentation de l'épaisseur.



- [1] Y. Zorenko, B. Pavlyk, R. Turchak, T. Zorenko, V. Gorbenko, I. Konstankevych, V. Savchyn, T. Voznyak, *Influence of thermal treatment and γ -radiation on absorption, luminescence and scintillation properties of $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ single crystalline films*, Radiat. Meas. 42 (2007) 557–560.
- [2] I. Kandarakis et al, *On the response of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (YAG:Ce) powder scintillating screens to medical imaging X-rays*, Nucl. Instrum. Meth A. 538 (2005) 615-630.
- [3] M.V. Derdzian, K.L.Ovanesyan, A. G. Petrosyan, A. Belsky, C. Dujardin, C. Pedrini, E. Auffray, P. Lecoq, M. Lucchini, K. Pauwels, *Radiation hardness of LuAG:Ce and LuAG:Pr scintillator crystals*, J. Cryst. Growth. 361 (2012) 212–216.
- [4] F. Gontad, A. Lorusso, L. Solombrino, I. Koutselas, N. Vainos, A. Perrone, *Characterization of $\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ thin films grown on various substrates by Laser Deposition*, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 2977.
- [5] A. M. Chinie, S. Georgescu, A. Mateescu, A. Stefan, *Thin films of YAG:Er*, Rom. Journ. Phys, 51(2006) 827–831.
- [6] X-Z.Zhu, C-I Chu, P.K.Chu, *Luminescence properties of $\text{Lu}_3\text{M}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$) and effects of Bi^{3+} co-dopant*, J Sol-Gel Sci Technol. 76 (2015) 43–49,
- [7] Y.Y.Zhao, H.R.Xu, X. Y. Zhang, G. S. Zhu, Y. Yao and S. Q. Lu, *Luminescent properties of Eu^{3+} -doped yttrium aluminium garnet films achieved by sol–gel technique*, Materials Research Innovations 19 (2015) 1-413.
- [8] E. Garskaite, M. Lindgren, M-A. Einarsrud, T. Grande, *Luminescent properties of rare earth (Er, Yb) doped yttrium aluminium garnet thin films and bulk samples synthesised by an aqueous sol–gel technique Luminescent*, J. Eur. Ceram. Soc, 30 (2010) 1707–1715.
- [9] 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, 21 Octobre 2003.
- [10] L. Pidol, *Scintillateurs denses et rapides pour la détection de rayonnement gamme monocristaux à base de silicates de lutécium dopés Ce^{3+}* , Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-ParisVI, (2004).
- [11] R. Salhi, *Effet 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, Université de Grenoble, (2006).
- [12] J. Blok, D.A. Shirley, *Systematic Variation of Quadrupole Crystal-Field Shielding in Rare-Earth Ethyl Sulfates*, Phys. Rev. 143 (1966) 278–283.

- [13] P. Caro, *Structure électronique des éléments de transition : l'atome dans le cristal* », P. U. F, Paris, (1976).
- [14] R. Bazzi, *nanoparticules luminescentes d'oxydes de terres rares synthèse et caractérisation de colloïdes ultrafins de sesquioxides d'yttrium et de gadolinium dopés (Eu, Tb, Nd)*, Thèse de Doctorat, Université de Claude Bernard-Lyon 1(2002).
- [15] G. Blasse, B. C. Grabmier, *Luminescent Materials*, Berlin, (1994).
- [16] L. Yang, T. Lu, H. Xu, N. Wei, *Synthesis of YAG powder by the modified sol-gel combustion method*, J. Alloy Compd. 484 (2009) 449–451.
- [17] P. Dorenbos, *Electronic structure and optical properties of the lanthanide activated $RE_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}$ ($RE = Gd, Y, Lu$) garnet compounds*, J. Lumin. 134 (2013) 310–318.
- [18] C. R. Stanek, K. J. McClellan, M. R. Levy, C. Milanese, R.W. Grimes, *The effect of intrinsic defects on $RE_3Al_5O_{12}$ garnet scintillator performance*, Nucl. Instrum. Meth A. 579 (2007) 27–30.
- [19] L. Gao, F. Gao, *Chemical bond properties and hardness estimation of rare earth garnets*, Mater. Chem. Phys. 113 (2009) 145–149.
- [20] E. C. Crespo, *Propriétés spectroscopiques de l'ion Yb^{3+} dans les familles d'oxydes de molybdates $K_5Bi(MO_4)_4$, de grenats $Y_3Al_5O_{12}$, $Gd_3Ga_5O_{12}$, $Lu_3Al_5O_{12}$ et de perovskites $YAlO_3$. Analyse de mécanismes d'extinction par concentration et évaluation de l'émission laser*, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, (2002).
- [21] S. Ye, F. Xiao, Y. X. Pan, Y. Y. Ma, Q. Y. Zhang, *Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties*, Mater. Sci. Eng R. 71 (2010) 1–34.
- [22] V. Lupei, A. Lupei, A. Ikesue, *Single crystal and transparent ceramic Nd-doped oxide laser materials: a comparative spectroscopic investigation*, J. Alloy Compd. 380 (2004) 61.
- [23] M. G. Shelyapina, V. S. Kasperovich, P. Wolfers, *Electronic structure and electric-field-gradients distribution in $Y_3Al_5O_{12}$: An ab initio study*, J. Phys. Chem. Solids. 67 (2006) 720.
- [24] N. Pradal, *Synthèses, mise en forme et caractérisations de luminophores nanostructurés pour une nouvelle génération de dispositifs d'éclairage sans mercure*, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, (2012).
- [25] M. Szachowicz, *Réalisation et études spectroscopiques de guides d'ondes monocristallins de $Y_3Al_5O_{12}$ et $YAlO_3$ dopés terres rares pour la conversion de fréquence*, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, (2002).

- [26] S-K. Ruan, J-G. Zhou, A-M. Zhong, J-F. Duan, X-B. Yang, M-Z. Su, *Synthesis of $Y_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$ phosphor by sol-gel method and its luminescence behavior*, J. Alloy Compd. 275–277 (1998) 72–75.
- [27] J. S. Abell, I. R. Harris, B. Cockayne & B. Lent, *An investigation of phase stability in the $Y_2O_3-Al_2O_3$ system*, J. Mater. Sci. 9 (1974) 527-537.
- [28] B. Cockayne, *the uses and enigmas of the $Al_2O_3-Y_2O_3$ phase system*, J. Less-Common Met, 114 (1985) 199–206.
- [29] I. Warshaw & R. Roy, *Stable and metastable equilibria in the systems $Y_2O_3-Al_2O_3$, and $Gd_2O_3-Fe_2O_3$* , J. Amer. Ceram. Soc. 42 (1959) 434-438.
- [30] A. K. Pradhan, K. Zhang, G. B. Loutts, *Synthesis of neodymium-doped yttrium aluminum garnet (YAG) nanocrystalline powders leading to transparent ceramics*, Mater. Res. Bull. 39 (2004) 1291–1298.
- [31] D. J. Robbins, B. Cockayne, B. Lent, C. N. Duckworth & J. L. Glasper, *Investigation on recombination processes in rare-earth activated garnet phosphors*, Phys. Rev B. 19 (1979) 1254-1269.
- [32] D. Sangla, N. Aubry, A. Nehari, A. Brenier, O. Tillement, K. Lebbou, F. Balembois, P. Georges, D. Perrodin, J. Didierjean, J. M. Fourmigue, *Yb-doped $Lu_3Al_5O_{12}$ fibers single crystals grown under stationary stable state for laser application*, J. Cryst. Growth. 312 (2009) 125–130.
- [33] Y. Kuwano, K. Suda, N. Ishizawa, T. Yamada, *Crystal growth and properties of $(Lu, Y)_3Al_5O_{12}$* , J. Cryst. Growth. 260 (2004) 159–165.
- [34] H. Ogino, A. Yoshikawa, M. Nikl, J. A. Mares, J. Shimoyama, K. Kishio, *Growth and optical properties of $Lu_3(Ga, Al)_5O_{12}$ single crystals for scintillator application*, J. Cryst. Growth. 311 (2009) 908–911.
- [35] V. J. Fratello and C. D. Brandle, *physical properties of a $Y_3Al_5O_{12}$ melt*, J. Cryst. Growth. 128 (1993) 1006-1010.
- [36] Prashant K. Sharma, Manvendra Kumar, Prashant K. Singh, Avinash C. Pandey, and V. N. Singh, *Properties of sol-gel derived $YAG:Eu^{3+}$ hierarchical nanostructures with their time evolution studies*, J. Appl. Phys. 105 (2009) 034309.
- [37] F. Gontad, A. Lorusso, L. Solombrino, I. Koutselas, N. Vainos, A. Perrone, *Characterization of $Nd:Y_3Al_5O_{12}$ thin films grown on various substrates by Laser Deposition*, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 2977.

- [38] A. M. Chinie, S. Georgescu, A. Mateescu, A. Stefan, *Thin films of YAG:Er*, Rom. Journ. Phys, 51(2006) 827–831.
- [39] G. R. Bai, H. L. M. Chang, and C. M. Foster, *Preparation of single crystal $Y_3Al_5O_{12}$ thin film by metalorganic chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett, 64 (1994) 1777.
- [40] E. Garskaite, M. Lindgren, M-A. Einarsrud, T. Grande, *Luminescent properties of rare earth (Er, Yb) doped yttrium aluminium garnet thin films and bulk samples synthesised by an aqueous sol-gel technique* Luminescent, J. Eur. Ceram. Soc, 30 (2010) 1707–1715.
- [41] D. Ravichandran, R. Roy, A-G. Chakhovskoib, C.E. Huntb, W.B. White, S. Erdei, *Fabrication of $Y_3Al_5O_{12}:Eu$ thin films and powders for field emission display applications*, J. Lumin. 7 1 (1997) 291-297.
- [42] C-H. Lu, W-T. Hsu, J. Dhanaraj, R. Jagannathan, *Sol-gel pyrolysis and photoluminescent characteristics of europium-ion doped yttrium aluminum garnet nanophosphors*, J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004) 3723–3729.
- [43] M. Mickael Boudot, *Elaboration et caractérisation d'un vernis antireflet sol-gel innovant pour application dans les systèmes d'écrans embarqués en aéronautique*, Thèse de doctorat de l'université pierre et marie curie, 15 Décembre 2014.
- [44] C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, K. J. Ward and C. S. Ashley, *Sol-gel thin film formation*, J. Non-Cryst. Solids. 121 (1990) 294-302.
- [45] C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd and C. S. Ashley, *Fundamentals of sol-gel dip coating*, Thin Solid Films, 201 (1991) 97 108.
- [46] C.J. Brinker, A.J. Hurd, P.R. Schunk, G.C. Frye and C.S. Ashley, *Review of sol-gel thin film formation*, J. Non-Cryst. Solids. 147-148 (1992) 424-436.
- [47] P-C. Audrey, *Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres*, thèse de doctorat de l'université blaise pascal-Clermont Ferrand II, 5 juin 2007.
- [48] D. Boyer, *Synthèse, caractérisation et évaluation biologique d'apatites phosphocalciques carbo silicatées*, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont II, soutenue publiquement le 20 décembre 2000.
- [49] S. Sakka, *Sol-Gel Coating Films for Optical and Electronic Application*, Struct. Bond. 85 (1996)1-49.
- [50] Y. Zhao, H. Xu, X. Zhang, G. Zhu, D. Yan, Aibing Yu, *Facile synthesis of YAG:Ce³⁺ thick films for phosphor converted white light emitting diodes*, J. Eur. Ceram. Soc, 35 (2015) 3761–3764.

- [51] Y-C. Wu, S. Parola, O. Marty, M. Villanueva-Ibanez, J. Mugnier, *Structural characterizations and waveguiding properties of YAG thin films obtained by different sol-gel processes*, Opt. Mater., 27 (2005) 1471–1479.
- [52] Y.Y. Zhao, H. R. Xu, X. Y. Zhang, G. S. Zhu, Y. Yao and S. Q. Lu, *Luminescent properties of Eu^{3+} -doped yttrium aluminum garnet films achieved by sol-gel technique*, 19 Mater. Res. Innov., (2015) 413-417.
- [53] H. K. Yang and J. H. Jeong, *Synthesis, Crystal Growth, and Photoluminescence Properties of $\text{YAG}:\text{Eu}^{3+}$ Phosphors by High-Energy Ball Milling and Solid-State Reaction*, J. Phys. Chem C, 114 (2010) 226–230.
- [54] A. J. M. Ramirez, A. G. Murillo, F. J. Carrillo Romo, M. Garcia Hernandez, E. de la Rosa, J. Moreno Palmerin, *$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ thin films prepared by sol-gel method: structural and optical studies*, J. Sol-Gel. Sci. Technol. 58 (2011) 366–373.
- [55] P.Y. Jia, J. Lin, X.M. Han, M. Yu, *Pechini sol-gel deposition and luminescence properties of $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ $0 \leq x \leq 5$) thin films*, Thin Solid Films 483 (2005) 122– 129.
- [56] L. Guerbous and A. Boukerika, *Nanomaterial Host Bands Effect on the Photoluminescence Properties of Ce-Doped YAG Nanophosphor Synthesized by Sol-Gel Method*, J. Nanomater (2015), 617130,1-10
- [57] M. Hemmous, *Etude des propriétés physiques des couches minces de Ni et des bicouches Ni/Cu préparées par évaporation sous vide*, Thèse de doctorat, université Ferhat Abbas- Sétif 1 (2015).
- [58] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, *Materials Science and Technology*, Volume 2A, Part I, New York; Basel; Cambridge, VCH, 1992.
- [59] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Physique des Solides*, EDP Sciences, 2002.
- [60] C. R. Brundle, C. A. Evans, J. S. Wihon, *Encyclopedia of Materials Characterization*, Butter Worth-Heinemann, 1992.
- [61] C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*, Ed Dunod (1972).
- [62] H. Benelmadjat, *Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés*, Thèse de Doctorat en Science, Université de Constantine (2011).
- [63] A. Boukerika, *Elaboration par voie sol-gel et caractérisation des matériaux inorganiques de type grenats (Y, Lu) $3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ activés aux ions cérium*, Thèse de doctorat, Université de Jijel (2014).

- [64] V. Craciun, J. Howard, E. S. Lamber, R.K. Singh, D. Craciun, J. Perriere, *Low temperature growth of Y_2O_3 thin films by ultraviolet-assisted pulsed laser deposition*, Appl. Phys. A 69 (1999) 535–538.
- [65] M. Ezaki, M. Obara, H. Kumagai, K. Toyoda, *Characterization of $Nd:Y_3Al_5O_{12}$ thin films grown on various substrates by pulsed laser deposition*, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 2977.
- [66] J. Li, Y. Pan, F. Qiu, Y. Wu, W. Liu, J. Guo, *Synthesis of nanosized $Nd:YAG$ powders via gel combustion*, Ceram. Int. 33 (2007) 1047–1052.
- [67] S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, *Low temperature synthesis and luminescence properties of $YAG:Eu$ nanopowders prepared by modified sol-gel method*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 21(2011) 2443-2447.
- [68] M. Hemmous, A. Layadi, A. Guittoum, N. Souami, M.Mebarki, N.Menni, *Structure, surface morphology and electrical properties of evaporated Ni thin films: Effect of substrates, thickness and Cu underlayer*, Thin Solid Films 562 (2014) 229–238.
- [69] L. Qingfeng, Q. Liu, L. Luo, *Preparation and luminescent properties of Eu-doped Ln_2O_3 ($Ln = Gd, Lu$) thin film by citrate sol-gel process*, Ceram.Inter. 30 (2004) 1703–1706.
- [70] A. Z. Simoes, M. A. Zaghete, M. Cilense, J. A. Varela, et al., *Preparation of 9/65/35 PLZT thin films deposited by a dip-coating process*, J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001) 1151.
- [71] P.Y. Jia, J. Lin*, X.M. Han, M. Yu, *Pechini sol-gel deposition and luminescence properties of $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ln^{3+}$ ($Ln^{3+}=Eu^{3+}, Ce^{3+}, Tb^{3+}, 0 \leq x \leq 5$) thin films*, Thin Solid Films 483 (2005) 122– 129.
- [72] A. Boukerika, L. Guerbous, *Annealing effects on structural and luminescence properties of red Eu^{3+} -doped Y_2O_3 nanophosphors prepared by sol-gel method*, J. Lumin145 (2014) 148–153.
- [73] M.K. Lau and J.H. Hao, *Near-infrared Quantum Cutting in $Eu^{3+}-Yb^{3+}$ co-doped YAG through Downconversion for Silicon Solar Cell*, Energy Procedia 15 (2012) 129 – 134.
- [74] Guoping Dong, Xiudi Xiao, Yingzhi Chi, Bin Qian, Xiaofeng Liu, Zhijun Ma, E. Wu, Heping Zeng, Danping Chen and Jianrong Qiu, *Size-dependent polarized photoluminescence from $Y_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$ single crystalline nanofiber prepared by electrospinning*, J. Mater. Chem., 20 (2010) 1587–1593.
- [75] D. Ravichandran, R. Roy, A-G. Chakhovskoib, C.E. Huntb, W.B. White, S. Erdei, *Fabrication of $Y_3Al_5O_{12}:Eu$ thin films and powders for field emission display applications*, J. Lumin, 7 1 (1997) 291-297.
- [76] X-z. Zhu, C-L. Chu, K Paul . Chu, *Luminescence properties of $Lu_3M_5O_{12}:Eu^{3+}$ ($M = Al, Ga$) and effects of Bi^{3+} co-dopant*, J. Sol-Gel. Sci. Technol. 76 (2015) 43–49.

- [77] Prashant K. Sharma, Manvendra Kumar, Prashant K. Singh, Avinash C. Pandey, and V. N. Singh, *Properties of sol-gel derived YAG : Eu³⁺ hierarchical nanostructures with their time evolution studies*, Journal of Applied Physics 105 (2009) 034309.
- [78] K. P. Sharma, K. R. Dutta, C. A. Pandey, *Performance of YAG:Eu³⁺, YAG:Tb³⁺ and BAM:Eu²⁺ plasma display nanophosphors*, J. Nanopart. Res. 14 (2012) 731.
- [79] D. Hreniak, J. Holsa, M. Lastusaari, W. Strek, *Effect of grain size and concentration of active ions on structural and optical behavior of Eu³⁺-doped Y₃Al₅O₁₂ nanocrystallites*, J. of Lumin, 123 (2007) 91–94.
- [80] M. Asano, J.A. Koningstein, Chem. Phys. 42 (1979) 369.
- [81] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. A 32 (1976) 751.

