



Elaboration et caractérisation de couches de conversion de longueur d'onde pour le photovoltaïque

Sébastien Forissier

► **To cite this version:**

Sébastien Forissier. Elaboration et caractérisation de couches de conversion de longueur d'onde pour le photovoltaïque. Autre. Université Grenoble Alpes, 2012. Français. <NNT : 2012GRENI056>. <tel-00864054>

HAL Id: tel-00864054

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00864054>

Submitted on 20 Sep 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Sébastien Forissier

Thèse dirigée par **Jean-Luc Deschanvres**
et codirigée par **Bernard Moine**

préparée au sein **Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique et**
Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents.
et de **l'IMEP-2**

Élaboration et caractérisation de couches de conversion de longueur d'onde en vue d'appli- cations pour le photovoltaïque

Thèse soutenue publiquement le **14 septembre 2012**,
devant le jury composé de :

Monsieur Daniel Bellet

Professeur, Phelma, Président

Monsieur Jean-François Guillemoles

Directeur de recherche CNRS, IRDEP, Rapporteur

Madame Anne Bouteville

Professeur, ENSAM, Rapporteur

Monsieur Rachid Mahiou

Directeur de recherche CNRS, ICCF, Examineur

Monsieur Jean-Luc Deschanvres

Chargé de recherche CNRS, LMGP, Directeur de thèse

Monsieur Bernard Moine

Directeur de recherche CNRS, LPCML, Co-Directeur de thèse

Madame Sandrine Beauquis

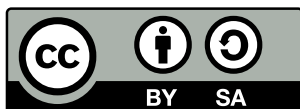
Maître de conférence, SYMME, Invitée



Contrat de diffusion

Ces travaux sont mis à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Paternité - Partage à l'Identique 3.0 non transposé,
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>

ainsi que de la licence Art-Libre.
<http://artlibre.org/licence/lal>



Remerciements

Je tiens à remercier chaleureusement mon directeur de thèse Jean-Luc DES-CHANVRES pour sa gentillesse, la confiance et la liberté qu'il m'a accordées pendant ces quatre ans.

Je remercie également mon co-directeur Bernard MOINE pour m'avoir accueilli au LPCML et ainsi permis de faire les caractérisations de luminescence.

Merci à Jean-François GUILLEMOLES de l'IRDEP et Anne BOUTEVILLE de l'ENSAM d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse au cœur de l'été. Merci également à Rachid MAHIOU de l'ICCF et Sandrine BEAUQUIS du SYMME d'avoir fait partie de mon jury de thèse. Merci enfin à Daniel BELLET du LMGP d'avoir présidé ce jury.

Merci à Antonio PEREIRA du LPCML pour sa présence et ses conseils de rédaction.

Un remerciement particulier à Antoine GUILLE pour les journées passées à faire les manips de luminescence avec moi et à s'escrimer sur les réglages du laser.

Je tiens aussi à remercier Alexandre PHILIP qui a synthétisés de nombreux échantillons pendant son stage, a dépouillé le RU de ses réserves de sel et poivre et surtout pour sa bonne humeur.

Un grand merci aux ITA du LMGP pour leur aide et leur présence au cours de ces années, les filles (Virginie, Latifa, Josiane) qui m'ont ôté la charge de la paperasse, Hervé pour sa gentillesse et sa disponibilité aussi bien pour discuter diffraction qu'expériences rigolotes à base d'azote liquide... Patrick pour m'avoir enseigné le MEB et pour les longues discussions au coin du FEG, profite de ta retraite ! Carmen, qui connaît les salles de manip comme sa poche mais qui reste mystérieusement opposée aux manips en tongs. Arnaud, qui m'a laissé bricoler mon ordinateur (et celui des autres) sans trop poser de questions, même quand je ne portais pas de casquette.

Merci à Michel de m'avoir toléré dans son bureau pendant deux ans, j'espère ne pas t'avoir trop ennuyé avec mes soucis informatiques.

Merci à Vincent (et Pierre !) pour les séances « défoulage » et/ou « entorse du neurone » sur les tatamis, et pour avoir usé les murs de la MDJ en ma compagnie sous le regard désespéré de Pierre.

Merci à Isa pour son soutien et sa relecture.

Merci à toute ma famille pour leur soutien au cours de ces années.

Et enfin merci à tous les non-permanents du LMGP, sans qui ces quatre ans n'auraient pas été aussi fun. D'abord mes deux compères : Nickloush le mécanicien à qui aucune sécurité ne résiste, parce que « bon quand même, ça gêne pour manipuler » et Germain si sexy dans son cycliste au petit matin dans la brume, qui ne s'énerve jamais mais craint d'arriver en retard au RU. La plus-jeune-mais-qu'elle-est-là-depuis-plus-longtemps Clairette qui a été ma bonne conscience pendant la période de rédaction, merci encore ! En tandem avec mamie Laure et sa panoplie rose pour les sorties vélo, aller les filles c'est bientôt fini ! Les Dupont & Dupond de l'équipe bio, Raphaël le pêcheur aux lunettes amovibles et Fabien à qui il ne faut pas demander de baguettes, sauf si vous avez un boulanger chinois. Et aussi à tout ceux dont j'ai croisé le chemin au cours de ces années : Claire, Thomas, Thomas, Thomas, Flora, Sofia, Aurélien, Maël, Paupiette, Pierre-David, David, Sophie, Louis, Pauline, Lolo, Martin, Lisi, Gaël, Louis, Valentin, Romain, Rached, Mouna, Nico, Philou...

Table des matières

Introduction générale	xvii
I Terres rares et matrices	1
I.1 Le photovoltaïque	4
I.1.1 Généralités physiques	4
I.1.2 Rendements et pertes	4
I.2 La conversion de longueur d'onde	5
I.2.1 Down-conversion	6
I.2.1.a Down-shifting	6
I.2.1.b Quantum-cutting	7
I.2.2 Up-conversion	7
I.2.3 Calcul des rendements de conversion.	7
I.2.4 Matériaux possibles	8
I.3 Les terres rares	9
I.3.1 Critères de choix	9
I.3.2 Terres rares choisies	9
I.3.2.a Émetteur	9
I.3.2.b Sensibilisateur	11
I.3.2.c Absorbeur	12
I.4 Les matrices	12
I.4.1 Critères de choix	12
I.4.1.a Énergie de phonons	12
I.4.1.b Matrice oxyde	13
I.4.2 Matrices choisies	13
I.4.2.a Dioxyde de titane	13
I.4.2.b Ytria	15
I.4.2.c Conditions de dépôt	16
I.5 Conclusion	18
Bibliographie	19
II Techniques expérimentales	25
II.1 Principes et réactions de la CVD	28
II.1.1 Principe	28
II.1.2 Mise en œuvre	28
II.1.3 MOCVD	28
II.2 Procédé utilisé au LMGP : Aérosol-assisted CVD	29
II.2.1 Définition	29
II.2.2 Production de l'aérosol	29

TABLE DES MATIÈRES

II.2.3	La solution source	31
II.2.3.a	Solvant	31
II.2.3.b	Précurseurs	32
II.2.4	Mise en œuvre expérimentale	32
II.2.4.a	Présentation du réacteur	32
II.2.4.b	Transducteur piézoélectrique et générateur	33
II.2.4.c	Transport de l'aérosol	33
II.2.4.d	Enceinte de réaction	34
II.2.4.e	Plaque chauffante	34
II.2.4.f	Évacuation des gaz	34
II.3	Caractérisation	37
II.3.1	Étude de la morphologie	37
II.3.1.a	Microscopie électronique à balayage	37
II.3.1.b	Microscopie électronique en transmission	37
II.3.1.c	Microscope à force atomique	38
II.3.2	Caractérisation physico-chimique	38
II.3.2.a	Diffraction aux rayons X	38
II.3.2.b	Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier	39
II.3.2.c	Analyse de la composition des couches minces	39
II.3.2.d	Mesure de l'épaisseur des couches minces	40
II.3.3	Caractérisations optiques	42
II.3.3.a	Ellipsométrie	42
II.3.3.b	Spectrophotomètre λ 950	42
II.3.3.c	Montage utilisés au LPCML	43
II.3.3.d	Spectromètre utilisé au CEA	44
II.4	Conclusion	44
	Bibliographie	45
III	Élaboration et propriétés structurales	47
III.1	Croissance des couches minces de TiO_2 dopées	51
III.1.1	Solution	51
III.1.2	Vitesse de croissance	55
III.1.3	Dopage	56
III.1.4	Morphologie	59
III.1.4.a	MEB	60
III.1.4.b	AFM	65
III.1.5	Microstructure	67
III.1.5.a	DRX	67
III.1.5.b	FTIR	69
III.1.5.c	TEM	71
III.2	Croissance des couches minces de Y_2O_3 dopées	73

III.2.1	Solution	73
III.2.2	Vitesse de croissance	74
III.2.2.a	FTIR	75
III.2.3	Dopage	76
III.2.4	Morphologie	78
III.2.5	Microstructure	78
III.3	Conclusion	80
	Bibliographie	81
IV	Propriétés spectroscopiques	83
IV.1	Matériau TiO ₂ dopé Tm ³⁺ et Yb ³⁺	87
IV.1.1	Transparence et indice du matériau	87
IV.1.1.a	Transparence	87
IV.1.1.b	Indice optique	87
IV.1.2	Luminescence du matériau	90
IV.1.2.a	Matériau mono-dopé	90
IV.1.2.b	Matériau co-dopé	94
IV.1.3	Étude du transfert d'énergie	96
IV.1.3.a	Chemins possibles	96
IV.1.3.b	Spectroscopie d'excitation	97
IV.1.3.c	Temps de vie	99
IV.1.3.d	Rendement	104
IV.2	Matériau Y ₂ O ₃ dopé Yb ³⁺ et Tm ³⁺ ou Tb ³⁺	105
IV.2.1	Indice du matériau	105
IV.2.2	Luminescence du matériau	107
IV.2.2.a	Matériau mono-dopé	107
IV.2.2.b	Matériau co-dopé	109
IV.2.3	Étude du transfert d'énergie	116
IV.2.3.a	Spectroscopie d'excitation	116
IV.2.3.b	Temps de vie	117
IV.3	Conclusion	118
	Bibliographie	120
	Conclusion et perspectives	123
	Bibliographie générale	134
	Glossaire	135

TABLE DES MATIÈRES

Annexes	137
A Porte-échantillon	137
B Position et intensité des pics de diffraction.	137

Table des figures

I.1	Schéma d'une cellule solaire silicium.	4
I.2	Records de rendement des cellules solaires.	5
I.3	Énergie disponible à la conversion de longueur d'onde.	6
I.4	Mécanismes de conversion de longueur d'onde.	7
I.5	Diagramme de Dieke.	10
I.6	Diagramme d'énergie des terres rares étudiées dans ces travaux.	11
I.7	Modes de désexcitation.	13
I.8	Structure cristalline du dioxyde de titane	14
I.9	Spectre infrarouge caractéristique de l'oxyde d'yttria.	16
II.1	Comportement de l'aérosol en fonction de la température.	30
II.2	Atomisation d'une solution.	30
II.3	Schéma du réacteur MOCVD.	35
II.4	Caractéristiques du transducteur piézoélectrique.	36
II.5	Courbe d'étalonnage du thermocouple du bâti Do7.	36
II.6	Diffraction	38
II.7	Chemin optique dans une couche mince.	40
II.8	Schéma du montage pour les expériences de luminescence.	43
II.9	Spectromètre Edinburgh Instruments F920.	44
III.1	Titanyl(bis)acétylacétonate.	51
III.2	Terre rare (III) (tris)acétylacétonate.	51
III.3	Tris(2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptanedionato) thulium.	52
III.4	ATG des précurseurs thulium et ytterbium de type TMHD	53
III.5	Analyse thermo-gravimétrique des précurseurs titanyl et d'ytterbium de type	54
III.6	Vitesse de croissance des couches minces en fonction de la température de synthèse.	55
III.7	Efficacité de dopage des terres rares en fonction de la température.	57
III.8	Série de dépôt mono-dopés Yb^{3+} et Tm^{3+} en matrice TiO_2 à 400°C	58
III.9	Efficacité relative des précurseurs des dopants terres rares dans TiO_2 pour des synthèses à 400°C	58
III.10	Efficacité des précurseurs terres rares par rapport au précurseur de la matrice pour des synthèses à 400°C pour TiO_2	59
III.11	Taux de terres rares dans la couche mince TiO_2 en fonction de l'épaisseur mesurée par microsonde en différents points de l'échantillon (dessin en encart).	60
III.12	Images (x1000) de la surface d'une série en température d'échantillons.	61

TABLE DES FIGURES

III.13	Images (x50 000) de la surface d'une série en température d'échantillons.	62
III.14	Images MEB des bouloches, échantillons synthétisés à 500 °C. . .	64
III.15	Images sur la tranche des couches minces TiO ₂	65
III.16	Images AFM de la surface en dehors des bouloches.	66
III.17	Diffraction des couches synthétisées sans recuit.	67
III.18	Effet des recuits sur la phase des couches.	69
III.19	Diffraction en incidence rasante de couche recuite (800 °C – 1 h) TiO ₂ :Tm,Yb fortement dopée.	70
III.20	Spectres FTIR d'une couche mince TiO ₂ brute et recuite.	70
III.21	Images et clichés de diffraction par TEM	72
III.22	Yttrium (III) (tris)acétylacétonate.	73
III.23	ATG du précurseur yttrium de type ACAC	74
III.24	Spectres FTIR de couches minces Y ₂ O ₃ à différentes température de synthèse.	75
III.25	Efficacité des précurseurs terres rares par rapport au précurseur de la matrice pour des synthèses à 540 °C pour Y ₂ O ₃	76
III.26	Efficacité relative des précurseurs des dopants terres rares dans Y ₂ O ₃ pour des synthèses à 540 °C.	77
III.27	Taux de terres rares dans la couche mince Y ₂ O ₃ en fonction de l'épaisseur mesurée par microsonde en différents points de l'échantillon (dessin en encart).	77
III.28	Images de la surface des couches minces Y ₂ O ₃	78
III.29	Effet du recuit sur les couches Y ₂ O ₃	79
III.30	Diffraction des couches Y ₂ O ₃ dopées Tb et Yb recuites à 800 °C pendant 1 h.	79
IV.1	Courbes de transmittance et de réflectance du substrat nu et du substrat après dépôt d'une couche mince de TiO ₂ dopé recuit. . .	88
IV.2	Indice optique calculé à partir de la transmittance et de la réflectance à l'aide du programme Matlab.	89
IV.3	Spectre d'émission des échantillons TiO ₂ :Yb excités à 210 nm. . .	92
IV.4	Diagramme d'énergie du thulium en matrice LiYF ₄	92
IV.5	Spectre d'émission des échantillons TiO ₂ :Tm excités à 210 nm. . .	93
IV.6	Intensité intégrée (de 760 nm à 880 nm pour Tm ³⁺ et de 950 nm à 1050 nm pour Yb ³⁺) de la luminescence des échantillons TiO ₂ monodopés excités à 210 nm.	94
IV.7	Spectre d'émission d'échantillons co-dopés Tm,Yb en matrice TiO ₂ excités à 340 nm.	95
IV.8	Chemins de transferts d'énergie possibles.	97
IV.9	Spectres d'excitation de la luminescence du thulium à 800 nm. . .	98

IV.10	Spectres d'excitation de la luminescence de l'ytterbium à 973 nm.	99
IV.11	Spectre d'excitation en matrice TiO ₂ de la luminescence du thulium à 800 nm.	100
IV.12	Spectre d'excitation en matrice TiO ₂ de la luminescence de l'ytterbium à 973 nm.	100
IV.13	Déclins d'échantillons semblable en thulium.	101
IV.14	Déclins d'échantillons semblable en thulium.	102
IV.15	Évolution du temps de vie en fonction du vieillissement (+6 mois). Les valeurs en indice sont les taux d'ytterbium des couches minces.	103
IV.16	Excitation et émission d'une couche mince TiO ₂ :Tm,Yb sur quartz.	105
IV.17	Constances optiques d'une couche mince Y ₂ O ₃ brute synthétisée à 450 °C.	106
IV.18	Constances optiques d'une couche mince Y ₂ O ₃ brute synthétisée à 540 °C.	107
IV.19	Luminescence du Tb dans Y ₂ O ₃ , excitation à 210 nm pour un échantillon synthétisé à 540 °C recuit 1 h à 800 °C.	108
IV.20	Luminescence d'Yb ³⁺ dans Y ₂ O ₃ , excitation à 210 nm.	108
IV.21	Intensités intégrée de la luminescence d'Yb ³⁺ dans Y ₂ O ₃ , excitation à 210 nm.	109
IV.22	Luminescence d'échantillons Y ₂ O ₃ co-dopés Tm, Yb ; solution à Tm constant et Yb progressif ; excités à 210 nm	110
IV.23	Intensités intégrées (de 450 nm à 700 nm pour Tb ³⁺ et de 950 nm à 1050 nm pour Yb ³⁺) de la luminescence d'Yb ³⁺ et de Tb ³⁺ dans Y ₂ O ₃ , excitée à 210 nm, en fonction de la teneur en Yb ³⁺ et pour un taux de Tb ³⁺ ~7%.	112
IV.24	Intensités intégrée de la luminescence d'Yb ³⁺ et de Tb ³⁺ dans Y ₂ O ₃ , excitée à 210 nm, en fonction de la teneur en Tb ³⁺ et pour un taux d'Yb ³⁺ ~8%.	113
IV.25	Diagramme du transfert d'énergie entre le Tb ³⁺ et l'Yb ³⁺ par transfert coopératif (adapté de [Huang <i>et al.</i> , 2009]).	113
IV.26	Luminescence d'échantillons Y ₂ O ₃ co-dopés Tb, Yb ; solution à Tb constant et Yb progressif ; excités à 210 nm	114
IV.27	Luminescence d'échantillons Y ₂ O ₃ co-dopés Yb, Tb ; solution à Yb constant et Tb progressif ; excités à 210 nm	115
IV.28	Spectres d'excitation en matrice Y ₂ O ₃ de la luminescence du Tm ³⁺ à 800 nm.	116
IV.29	Spectres d'excitation en matrice Y ₂ O ₃ de la luminescence d'Yb ³⁺ à 975 nm.	117
IV.30	Courbe de déclin d'échantillon Y ₂ O ₃ :Tm,Yb.	118
31	Schéma du porte-échantillon.	137

TABLE DES FIGURES

32	Pattern JCPDS 00-021-1272 – TiO ₂ anatase.	138
33	Pattern JCPDS 00-021-1276 – TiO ₂ rutile.	139
34	Pattern JCPDS 00-023-0590 – Tm ₂ Ti ₂ O ₇ pyrochlore.	140
35	Pattern JCPDS 00-017-0454 – Yb ₂ Ti ₂ O ₇ pyrochlore.	141
36	Pattern JCPDS 01-071-0049 – Y ₂ O ₃	142

Liste des tableaux

I.1	Propriétés du rutile et de l'anatase (massifs).	15
I.2	Propriétés de l'oxyde d'yttrium (massif).	16
I.3	Rayons ioniques des terres rares et cations des matrices utilisées.	17
II.1	Caractéristiques des solvants utilisés.	32
II.2	Paramètres standards de dépôt.	35
II.3	Échelle des teintes de Newton pour un indice de 2,5.	41
III.1	Récapitulatif des précurseurs utilisés.	52
III.2	Masse molaire des précurseurs et des oxydes associés.	54
III.7	Caractéristiques du précurseur de l'yttrium.	73
III.8	Masse molaire du précurseur Y et de l'oxyde associé.	74
IV.1	Indice optique des couches minces recuites à 800 °C.	89
IV.2	Porosité des couches minces TiO ₂	90
IV.3	Composition cationique des échantillons TiO ₂ monodopés.	90
IV.4	Valeurs intégrées après normalisation de l'épaisseur des luminescence du thulium et de l'ytterbium en matrice TiO ₂ avec une excitation à 210 nm.	96
IV.5	Taux de transfert entre le thulium et l'ytterbium à partir du niveau ³ H ₄	103
IV.6	Porosité des couches minces Y ₂ O ₃	106
IV.7	Valeurs intégrées des luminescence du terbium et de l'ytterbium en matrice Y ₂ O ₃	111

Introduction générale

En 2009 selon l'Agence Internationale pour l'Énergie (AIE) 86,7 % de l'énergie consommée au niveau mondial a été produite par des énergies non-renouvelables. Cette production d'énergie dépend en très grande partie de ressources limitées dont l'accès pose des problèmes diplomatiques. Afin de compléter et à terme remplacer ces énergies fossiles, les énergies renouvelables (solaire, hydraulique, éolien ...) sont activement développées. En particulier l'énergie solaire constitue une alternative dont la ressource est inépuisable par rapport à la consommation énergétique mondiale ainsi qu'aux réserves d'énergies fossiles et des autres énergies renouvelables.

Au niveau européen l'objectif de l'Union est d'atteindre 20 % d'énergies renouvelables dans la production électrique en 2020 d'après l'European Photovoltaic Industry Association (EPIA). En considérant les surfaces existantes sur les bâtiments en Europe, 40 % des toits et 15 % des façades pourraient être utilisées pour des installations photovoltaïques soit 1400 TW·h de production annuelle couvrant alors 40 % de la demande électrique d'ici 2020.

Ces dernières années la production photovoltaïque est en forte croissance. En 2008 elle était de 12 TW·h au niveau mondial et 41 GW·h pour la France selon l'AIE et en 2010 la production électrique par le photovoltaïque était de 50 TW·h (EPIA) avec une capacité installée de 40 GW (dont 16,6 GW installé dans l'année). La croissance du secteur est soutenue avec des prévisions d'au moins 20 % par an jusqu'en 2015 et déclinant jusqu'à 7 % annuel en 2020.

En pratique le coût des installations photovoltaïque reste un problème car il est encore supérieur au coût des autres moyens de production d'électricité. Le calcul du coût de cette énergie est fait au moyen du *coût moyen actualisé* de l'électricité qui prends en compte les coûts d'investissement, les coûts d'exploitation et de maintenance, la production d'électricité et la valeur actuelle nette. Ceci permet de comparer le coût des différentes sources d'énergie pour déterminer quand celui de l'électricité photovoltaïque deviendra comparable à celui de l'électricité du réseau. Parallèlement à la croissance en volume, les prix diminuent de 20 % à chaque doublement des ventes. En 2010 le coût de l'électricité photovoltaïque était de 0,16 kW·h à 0,35 kW·h suivant la taille des systèmes et l'irradiance, pour 2020 les estimations prévoient une diminution de moitié du coût. Du point de vue purement énergétique, un panneau solaire rembourse l'énergie qui a servi à le produire en trois ans.

En plus du coût lié à la problématique de production industrielle, sur le fond le coût de l'électricité photovoltaïque est liée au rendement fourni par les cellules elles-mêmes. On peut alors distinguer deux voix de développement :

- des cellules à haut rendement mais à prix élevé (cellules multijonctions)
- des cellules à faible rendement mais peu chères (cellules à colorants, organiques)

Une des clefs pour obtenir un fort rendement est l'adéquation entre le spectre large du soleil et la largeur de bande interdite du semi-conducteur. Soit on adapte la largeur de bande interdite au spectre solaire, c'est la solution des cellules multijonctions avec plusieurs semi-conducteurs de bande interdite différentes pour collecter chacun une partie du spectre solaire ; soit on modifie le spectre solaire pour l'adapter à la cellule. Cette solution de conversion de longueur d'onde est la piste suivie dans ces travaux. L'intérêt des matériaux de conversion de longueur d'onde est qu'ils peuvent être intégrés assez facilement dans les cellules sans modification radicale de leur architecture ; en face avant pour les systèmes de down-conversion et en face arrière pour les systèmes d'up-conversion.

Ces travaux ont été effectués principalement au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) ainsi que dans le laboratoire de cotutelle, la Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML). Ils ont eu pour cadre le projet ANR MULTIPHOT (Multiplication de Photons pour Augmentation du Rendement des Cellules PhotoVoltaïques), le projet de l'institut Carnot MacSiPV (Matériau À Conversion Spectrale Intégré sur cellules Photovoltaïques) et le soutien du cluster ÉNERGIES Rhône-Alpes. Dans la cadre de ces projets les tâches allouées au LMGP sont la synthèse et la caractérisation physico-chimique de couches minces par synthèse chimique en phase vapeur à pression atmosphérique. Après validation de ces couches minces elles seront déposées sur des substrats tests pour caractérisations à l'Institut de l'Énergie Solaire (INES).

La démarche adoptée a été d'associer un matériau connu dans l'industrie photovoltaïque, le dioxyde de titane aux ions terres rares connus pour leurs bonnes propriétés de luminescence. Parmi cette famille le choix a été fait en fonction des niveaux électroniques des ions trivalents pour chercher à obtenir le phénomène de conversion de longueur d'onde. Dans un deuxième temps les recherches ont été élargies à une seconde matrice, l'oxyde d'yttrium.

Ce manuscrit comporte quatre chapitres qui sont organisés de la manière suivante :

Le premier chapitre fait le point sur l'état de l'art des différentes thématiques abordées dans ces travaux. Une première section généraliste sur le secteur du photovoltaïque précisera les sources de pertes de rendement et les moyens d'y remédier, en particulier la conversion spectrale. La deuxième section définira les différents mécanismes de conversion spectrale et les moyens de calcul de leurs rendements. La troisième section présentera brièvement la famille des terres rares et surtout les choix d'ions pertinents pour ces travaux, praséodyme, thulium, terbium et ytterbium. La quatrième section en fera de même pour les matrices utilisées, le dioxyde de titane et l'oxyde d'yttrium.

Le manuscrit se poursuit par un chapitre dédié aux techniques expérimentales utilisées. Il débute par la présentation générale de la technique de dépôt chimique en phase vapeur et se poursuit par la description des caractéristiques du bâti

d'élaboration utilisé dans ces travaux avec l'assistance aérosol pour le dépôt chimique en phase vapeur. La fin du chapitre est dédiée à la présentation des outils de caractérisations morphologiques, physico-chimiques et optiques.

Le troisième chapitre présente dans sa première section les conditions d'élaboration des couches minces de dioxyde de titane et d'oxyde d'yttrium, en particulier concernant le dopage avec les terres rares. La seconde section du chapitre est dédiée à la présentation synthétique des résultats concernant la microstructure des couches minces.

Le dernier chapitre rassemble les études optiques menées sur les couches minces. Seront montrées les propriétés de transparence des matrices, de luminescence des différentes terres rares ainsi que le rendement de conversion de longueur d'onde obtenu. Ce chapitre est divisé en deux parties concernant chacune des matrices où les propriétés des couches minces à base d'oxyde d'yttrium seront comparées à celles à base de dioxyde de titane.

*Retombé au sol
le cerf-volant
a égaré son âme*

Kubota Kuhonta



Terres rares et matrices

CE PREMIER CHAPITRE présente le secteur du photovoltaïque, cadre de cette thèse, puis aborde la conversion de longueur d'onde. Ce phénomène est recherché et étudié dans ces travaux dont il constitue l'objectif. Nous présenterons brièvement ensuite la famille des terres rares, et surtout les critères de choix pertinents pour ces travaux. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée aux matrices étudiées et aux contraintes qui ont déterminé leur choix.

Sommaire

I.1	Le photovoltaïque	4
I.1.1	Généralités physiques	4
I.1.2	Rendements et pertes	4
I.2	La conversion de longueur d'onde	5
I.2.1	Down-conversion	6
I.2.1.a	Down-shifting	6
I.2.1.b	Quantum-cutting	7
I.2.2	Up-conversion	7
I.2.3	Calcul des rendements de conversion.	7
I.2.4	Matériaux possibles	8
I.3	Les terres rares	9
I.3.1	Critères de choix	9
I.3.2	Terres rares choisies	9
I.3.2.a	Émetteur	9
I.3.2.b	Sensibilisateur	11
I.3.2.c	Absorbeur	12
I.4	Les matrices	12
I.4.1	Critères de choix	12
I.4.1.a	Énergie de phonons	12
I.4.1.b	Matrice oxyde	13
I.4.2	Matrices choisies	13
I.4.2.a	Dioxyde de titane	13
I.4.2.b	Ytria	15
I.4.2.c	Conditions de dépôt	16
I.5	Conclusion	18
	Bibliographie	19

Figures

I.1	Schéma d'une cellule solaire silicium.	4
I.2	Records de rendement des cellules solaires.	5
I.3	Énergie disponible à la conversion de longueur d'onde.	6
I.4	Mécanismes de conversion de longueur d'onde.	7
I.5	Diagramme de Dieke.	10
I.6	Diagramme d'énergie des terres rares étudiées dans ces travaux.	11
(a)	Diagramme d'énergie de l'ytterbium.	11
(b)	Diagramme d'énergie des ions sensibilisateurs candidats.	11

I.7	Modes de désexcitation.	13
I.8	Structure cristalline du dioxyde de titane	14
I.9	Spectre infrarouge caractéristique de l'oxyde d'yttria.	16

Tableaux

I.1	Propriétés du rutile et de l'anatase (massifs).	15
I.2	Propriétés de l'oxyde d'yttrium (massif).	16
I.3	Rayons ioniques des terres rares et cations des matrices utilisées.	17

I.1 Le photovoltaïque

I.1.1 Généralités physiques

L'effet photovoltaïque permet la génération d'électricité à partir de lumière, il a été découvert par Edmond Becquerel en 1839 et décrit par Heinrich Hertz en 1887 [Hertz, 1887]. L'effet photovoltaïque est la création d'un courant ou d'une tension par un matériau soumis à un rayonnement électromagnétique. Pour que cet effet ait lieu il faut que l'énergie fournie par le rayonnement électromagnétique soit supérieure ou égale à la largeur de bande interdite :

$$E_{\lambda} = h\nu \geq E_{gap} \quad (I.1)$$

La plus grosse part du marché mondial est celle des cellules photovoltaïques en silicium (FIGURE I.1) dont la jonction P-N permet de séparer la paire électron-trou créée par l'absorption d'un photon d'énergie suffisante. Les charges sont ensuite collectées par des contacts électriques en face arrière (5) et face avant (1). La face avant de la cellule (3) est texturée par attaque chimique à la soude ce qui conduit à la formation de pyramides à la surface de la cellule. La texturation a pour but l'augmentation de l'absorption de la lumière incidente par la cellule. Cette surface est ensuite recouverte d'un revêtement anti-réflexion (2) pour améliorer la capture des photons incidents.

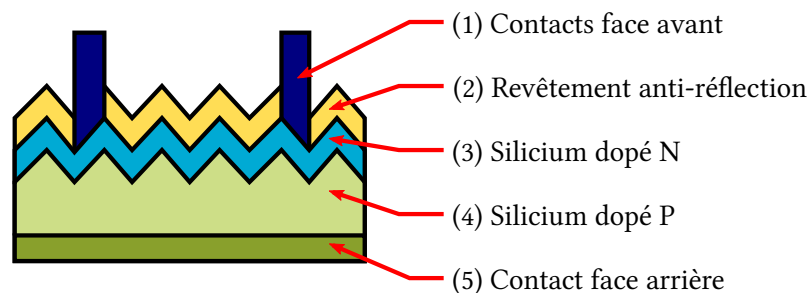


FIGURE I.1 – Schéma d'une cellule solaire silicium.

I.1.2 Rendements et pertes

Pour les cellules solaires classiques en silicium polycristallin le rendement maximal est de 20,4 % (FIGURE I.2 page suivante) alors que le rendement théorique maximal pour une cellule comprenant un unique semi-conducteur a été modélisé par Shockley et Queisser [Shockley et Queisser, 1961] et est de 26 %. Les meilleures cellules solaires ont un rendement de 43,5 % pour des cellules à triple jonction sous concentration.

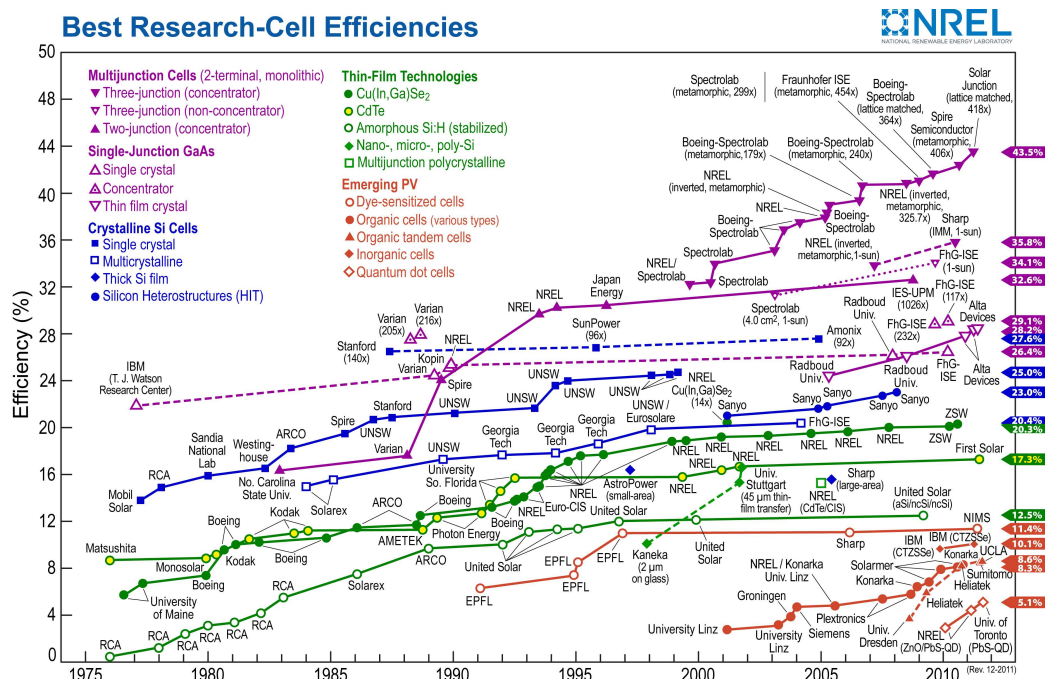


FIGURE I.2 – Records de rendement des cellules solaires.

Du fait de l'étalement en énergie du spectre solaire, les principales sources de pertes dans les cellules photovoltaïques sont la non-absorption du rayonnement d'énergie inférieure à la largeur de bande interdite et la thermalisation des porteurs de charge due aux photons de haute énergie absorbés par la cellule [Richards, 2006]. Ces pertes sont figurées par les zones bleues de la FIGURE I.3 page suivante. Ces phénomènes mènent à une perte de puissance de 24 % par la non-absorption des photons de grande longueur d'onde et de 32 % par la thermalisation pour le silicium [Florescu *et al.*, 2007]. La thermalisation participe aussi à l'échauffement de la cellule photovoltaïque ce qui diminue son rendement [Meneses-Rodriguez *et al.*, 2005].

Cette première section nous a permis de présenter brièvement le secteur du photovoltaïque du point de vue économique et technologique ainsi que de présenter le principe physique des cellules solaires. La deuxième section va introduire la notion de conversion de longueur d'onde.

I.2 La conversion de longueur d'onde

Historiquement les efforts pour améliorer les rendements des cellules solaires se sont plutôt concentrés sur les performances du matériau semi-conducteur et

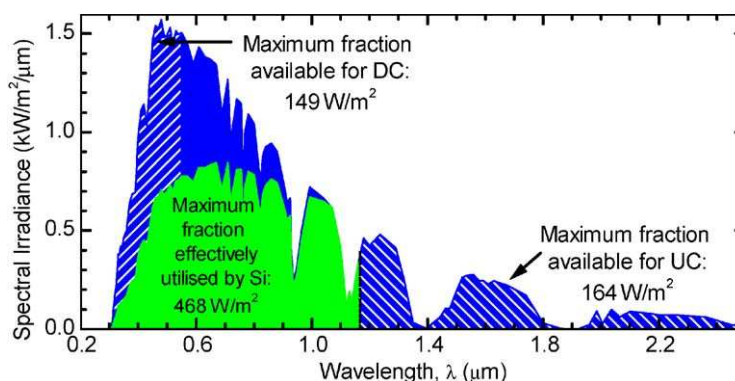


FIGURE I.3 – Énergie disponible à la conversion de longueur d’onde, d’après [Richards, 2006]

des contacts pour former les cellules. La voie qui consiste à modifier le spectre solaire par des processus de conversion de longueur d’onde n’est développée que depuis une dizaine d’années.

La conversion de longueur d’onde a pour but d’adapter le spectre solaire incident sur la cellule à la bande interdite du semi-conducteur pour augmenter le rendement des cellules en rassemblant un maximum de photons dans la zone de grande efficacité quantique de la cellule photovoltaïque [Trupke *et al.*, 2002a, Trupke *et al.*, 2002b]. Dans ce but les pistes envisagées sont les nanocristaux [Das et Mandal, 2012], les quantum dots [van Sark *et al.*, 2005] ou les terres rares [Meijerink *et al.*, 2006]. Les terres rares sont de bons candidats pour l’ingénierie de photons grâce à leur grande variété de niveaux électroniques.

La conversion grâce aux terres rares peut être séparée en trois phénomènes physiques : le *quantum-cutting*, le *down-shifting* et l’*up-conversion*. Le quantum-cutting et le down-shifting sont collectivement appelés down-conversion.

I.2.1 Down-conversion

La down-conversion englobe les deux phénomènes destinés à émettre un (down-shifting) ou deux (quantum-cutting) photons de longueur d’onde inférieure à celle du photon absorbé.

I.2.1.a Down-shifting

Le down-shifting (FIGURE I.4 page suivante, au centre) est le phénomène par lequel un photon de haute énergie est absorbé par un atome qui ré-émet un photon de plus faible énergie ; la différence d’énergie entre ces deux photons est dissipée par des phonons.

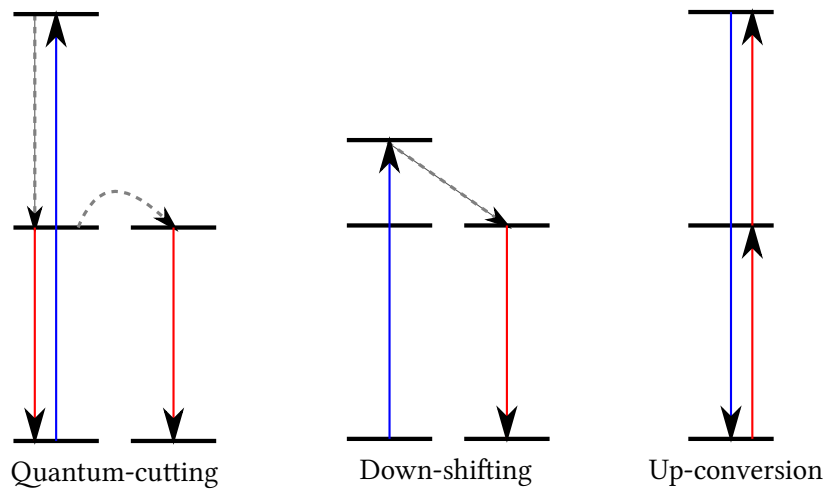


FIGURE I.4 – Mécanismes de conversion de longueur d'onde.

I.2.1.b Quantum-cutting

Le quantum-cutting (FIGURE I.4, à gauche) est le phénomène par lequel un photon de haute énergie est absorbé par un atome qui transfère une partie de l'énergie ainsi acquise à un autre atome qui va relaxer en émettant un photon de plus basse énergie. L'énergie restant sur le premier atome peut soit être transférée à son tour soit l'atome va se relaxer sur lui-même en émettant un photon de basse énergie. Si le rendement est maximal, pour un photon de haute énergie absorbé deux photons de basse énergie sont émis.

I.2.2 Up-conversion

La up-conversion (FIGURE I.4, à droite) est le phénomène par lequel deux photons de basse énergie sont absorbés successivement par un atome qui va relaxer en émettant un photon de plus haute énergie.

I.2.3 Calcul des rendements de conversion.

L'efficacité de ces mécanismes de conversion de longueur d'onde peut être évaluée grâce au calcul du rendement quantique, interne ou externe :

efficacité quantique interne : il est calculé en faisant le ratio du nombre de photons émis par le matériau luminescent divisé par le nombre de photons absorbés par le matériau.

efficacité quantique externe : il est calculé en faisant le ratio du nombre de photons émis par le matériau luminescent divisé par le nombre de photons

incidents sur le matériau.

L'efficacité quantique externe prend en compte le taux d'absorption de photons du matériau luminescent tandis que l'efficacité quantique interne calcule le ratio à partir d'un photon déjà absorbé par le matériau. L'efficacité quantique externe est toujours inférieure à l'efficacité quantique interne.

I.2.4 Matériaux possibles

Les matériaux étudiés pour la conversion de longueur d'onde à destination d'applications photovoltaïques sont les quantum dots, les colorants organiques et les matériaux dopés terres rares [Klampaftis *et al.*, 2009].

Les quantum dots sont synthétisés principalement par sol-gel en matrice SiO₂ et les études sont portées sur la variation de qualités d'absorption et d'émission en fonction de la taille des nanoparticules [Reda, 2008]. Un grand décalage de Stokes est recherché afin d'éviter les cycles d'absorption/émission stériles au sein du matériau. Les nanoparticules de CdS dopés dans un verre ont permis d'augmenter le courant de court-circuit d'une cellule photovoltaïque de type silicium cristallin de 4,0 % (relatifs) grâce au down-shifting [Cheng *et al.*, 2010]. Les colorants organiques sont envisagés pour améliorer l'aspect des modules photovoltaïques [Maruyama *et al.*, 2000] ou pour les utiliser comme concentrateurs [Goetzberger et Greube, 1977]. Dans le premier cas les travaux recherchent des colorants à haut rendement quantique afin de ne pas perdre d'efficacité photovoltaïque malgré l'adjonction d'une couche fluorescente supplémentaire. En jouant sur l'indice de réfraction de cette couche les travaux ont même montré une augmentation de l'efficacité photovoltaïque. L'équipe de Goetzberger présente des calculs concernant l'utilisation d'une succession de collecteurs fluorescents comme concentrateurs photovoltaïques. Chaque concentrateur est chargé en colorant absorbant une bande de longueur d'onde spécifique, avec des miroirs sur les tranche à l'exception d'une où une cellule photovoltaïque est placée. De plus pour chacun de ces montages la cellule photovoltaïque peut être adaptée pour que son efficacité quantique externe maximale soit sur la même gamme de longueur d'onde que la lumière émise par le collecteur fluorescent.

Les colorants organiques ont un meilleur coefficient d'absorption et un meilleur rendement quantique que les ions terres rares mais leur faible durée de vie reste un problème par rapport à un matériau dopé.

Les matériaux dopés terres rares font l'objet de ces travaux et seront présentées plus amplement dans la section suivante.

I.3 Les terres rares

Les terres rares trivalentes sont des éléments métalliques regroupant les lanthanides avec le scandium et l'yttrium. Les couches électroniques $4f$ des terres rares trivalentes présentent la particularité d'être protégées du champ cristallin par les couches $5s$ et $5p$. De fait, les niveaux électroniques des terres rares et la luminescence associée à ces différentes transitions ne varient que très peu d'une matrice hôte à l'autre.

I.3.1 Critères de choix

Les terres rares utilisées dans ces travaux sont choisies en fonction de leurs niveaux d'énergie et de la facilité de mise en œuvre de la synthèse des couches dopées.

Les terres rares peuvent remplir trois rôles dans les phénomènes de luminescence qui vont nous intéresser :

absorbeur : cet ion absorbe les photons incidents dans le matériau luminescent

émetteur : cet ion émet les photons finaux du phénomène de luminescence

sensibilisateur : cet ion optionnel a pour rôle d'améliorer la capture des photons incidents et de transmettre l'énergie à l'absorbeur

L'émetteur devra présenter une émission proche mais inférieure au micromètre afin d'être absorbée par le silicium des cellules photovoltaïques, l'absorbeur quant à lui devra à la fois présenter un ou des niveaux d'énergie dans le proche UV et le bleu ainsi qu'un niveau résonnant avec celui de l'émetteur afin de permettre le transfert d'énergie de l'un à l'autre. Les énergies des bandes $4f$ terres rares ont été mesurées expérimentalement et rassemblées dans un diagramme par Dieke (voir FIGURE I.5 page suivante).

I.3.2 Terres rares choisies

I.3.2.a Émetteur

La terre rare choisie comme émetteur est l'ytterbium trivalent. Cette terre rare présente un seul niveau disponible en excitation, le niveau $^2F_{5/2}$. Ce niveau est bien situé pour l'utilisation dans le domaine photovoltaïque car la relaxation $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ entre le niveau excité et le niveau fondamental émet un photon de longueur d'onde 980 nm qui est situé juste en limite de la bande interdite du silicium. En pratique cette émission sera souvent dédoublée par effet Stark dans une bande allant de 980 nm à 1050 nm. La luminescence de l'ytterbium trivalent est bien connue dans la littérature [Das et Mandal, 2012, Chen *et al.*, 2008], y compris

CHAPITRE I. TERRES RARES ET MATRICES

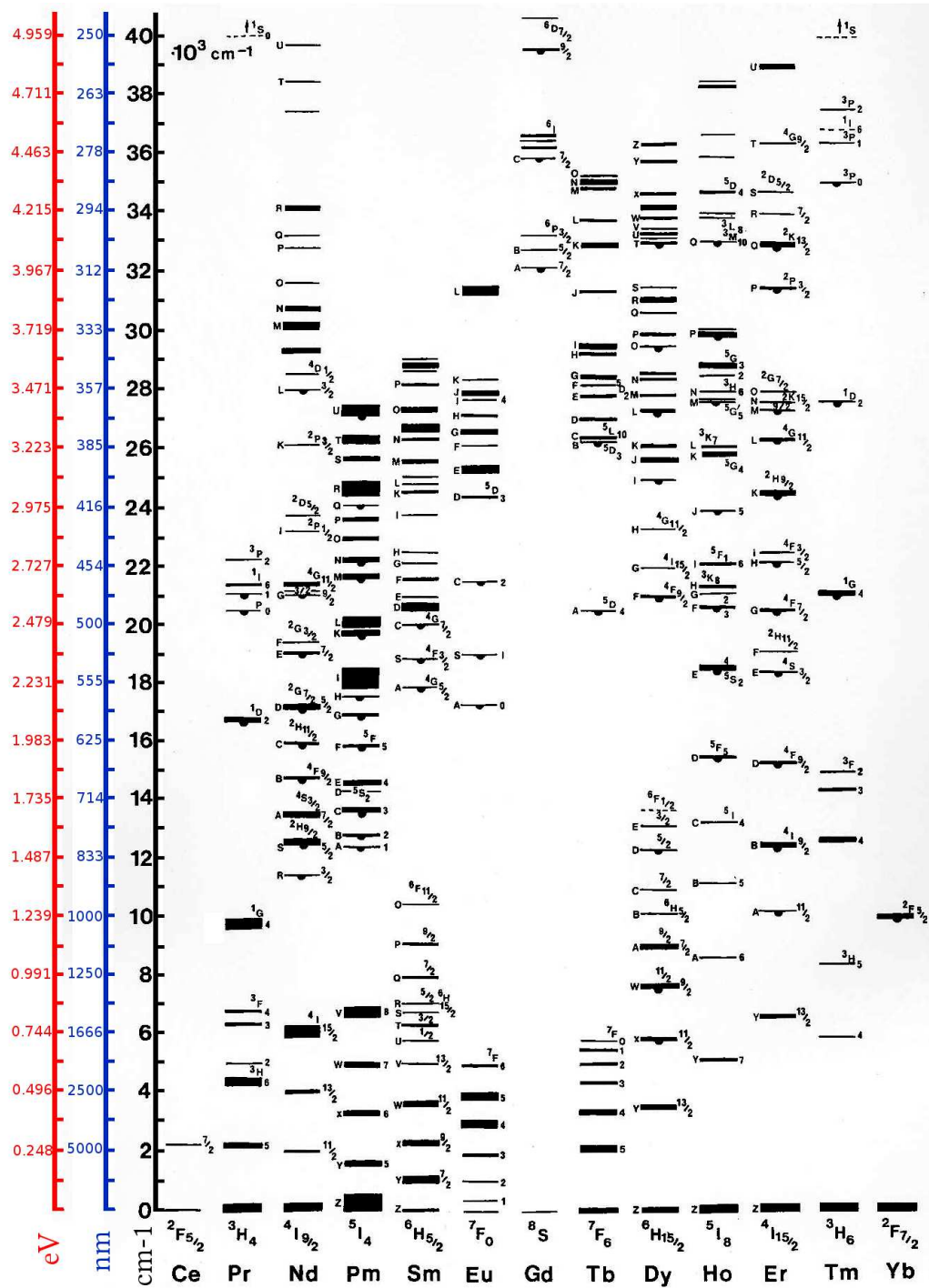
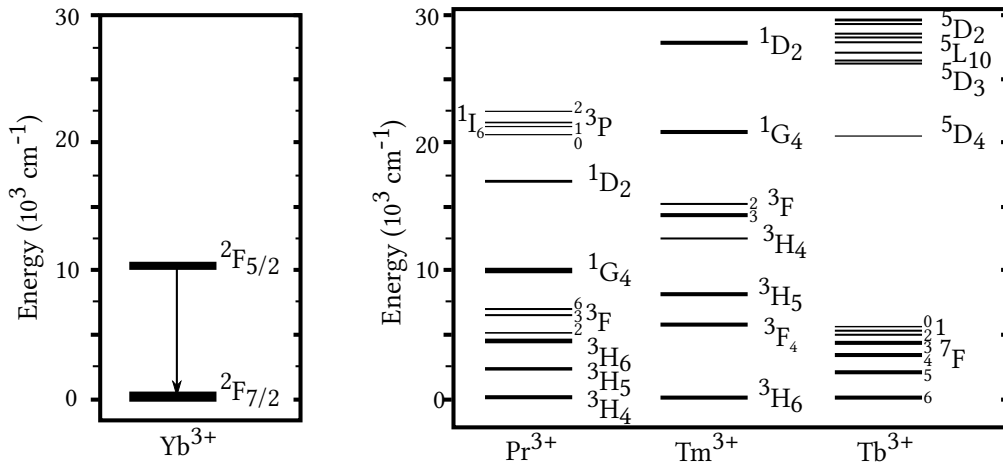


FIGURE I.5 – Diagramme de Dieke [Dieke *et al.*, 1968].



(a) Diagramme d'énergie de l'ytterbium.

(b) Diagramme d'énergie des ions sensibilisateurs candidats.

FIGURE I.6 – Diagramme d'énergie des terres rares étudiées dans ces travaux.

dopé en matrice oxyde [Strek *et al.*, 2000, Huang *et al.*, 2009, Ting et Chen, 2003, Dominiak-Dzik *et al.*, 2009]. Ces travaux étudiaient les possibilités de quantum-cutting de l' Yb^{3+} en co-dopage avec d'autres terres rares pour la sensibilisation :

- le praséodyme [Chen *et al.*, 2008]
- le terbium [Das et Mandal, 2012, Huang *et al.*, 2009, Strek *et al.*, 2000]
- l'euprium [Strek *et al.*, 2000]
- l'erbium [Ting et Chen, 2003]
- le thulium [Dominiak-Dzik *et al.*, 2009]

I.3.2.b Sensibilisateur

La terre rare principalement étudiée dans nos travaux comme sensibilisateur est le thulium trivalent. Son niveau $1D_2$ est bien placé pour absorber les photons de haute énergie et le triplet $3F$, en particulier le niveau $3F_4$ est un peu au dessus du niveau $2F_{5/2}$ de l' Yb^{3+} . Ce triplet est bien situé pour les échanges en relaxation croisée entre le Tm^{3+} et l'ytterbium trivalents [Lakshminarayana *et al.*, 2008]. Les autres terres rares candidates sont le Pr^{3+} avec une absorption grâce aux niveaux $3P_J$ et une potentielle relaxation croisée avec l' Yb^{3+} par le niveau $1G_4$; ou le Tb^{3+} avec une absorption grâce aux niveaux $5D_4$ et un transfert coopératif vers l' Yb^{3+} depuis le niveau $5D_4$. Les niveaux d'énergie de ces ions sont représentés FIGURE I.6b. Nous n'avons pas étudié les autres terres rares présentes dans la littérature comme absorbeur.

I.3.2.c Absorbeur

Un inconvénient des terres rares est leur faible section efficace d'absorption. Pour pallier à ce défaut, plusieurs groupes ont étudié la possibilité d'ajouter du cérium dans les matériaux [Mo *et al.*, 1985, Weber, 1973, Huang *et al.*, 2009, Guille *et al.*, 2012]. Le cérium a une plus grande section efficace d'absorption liée à sa transition $^4F \rightarrow ^5D$ dont la position dans certaines matrices a été indexée par [Dorenbos, 2002]. En effet ces transitions impliquant le niveau $5d$ du cérium trivalent ne sont pas protégées du champ cristallin et varient sensiblement d'une matrice à l'autre.

Le couple Tm^{3+}/Yb^{3+} a déjà été étudié pour l'up-conversion par les groupes de [Dominiak-Dzik *et al.*, 2009] et [Li *et al.*, 2011] qui ont reporté une amélioration du rendement de cellules à colorant avec $Lu_2O_3 :Tm,Yb$.

Après la présentation des terres rares la dernière section de ce chapitre présentera les critères de choix pour les matrices constituant les couches minces.

I.4 Les matrices

I.4.1 Critères de choix

La couche de conversion de longueur d'onde pour la down-conversion sera placée en face avant de la cellule photovoltaïque afin d'absorber les rayonnements énergétiques avant le semi-conducteur. Par conséquent un des critères importants de cette couche est sa transparence dans le reste du spectre solaire. Les couches minces devront également être stables dans le temps, résister à l'atmosphère et à la vapeur d'eau en particulier. Les points suivant abordent brièvement deux autres critères concernant le choix des matrices : l'énergie de phonons et l'utilisation d'une matrice de type oxyde.

I.4.1.a Énergie de phonons

Il y a trois types de désexcitation pour un niveau électronique excité donné. La FIGURE I.7 page ci-contre présente une schématisation de ces trois processus :

- la désexcitation est radiative quand l'ion excité retrouve un niveau d'énergie inférieur en émettant un photon d'énergie correspondant à la différence entre les niveaux excité et inférieur ;
- la désexcitation est assistée par phonons quand l'ion excité retrouve un niveau d'énergie inférieur en émettant un photon d'énergie inférieure à la différence entre les niveaux excité et inférieur, la différence d'énergie est complétée par un ou plusieurs phonons de la matrice ;

- la désexcitation non-radiative lorsque l'énergie d'un ou plusieurs phonons est égale à la différence d'énergie entre deux niveaux électroniques d'un ion.

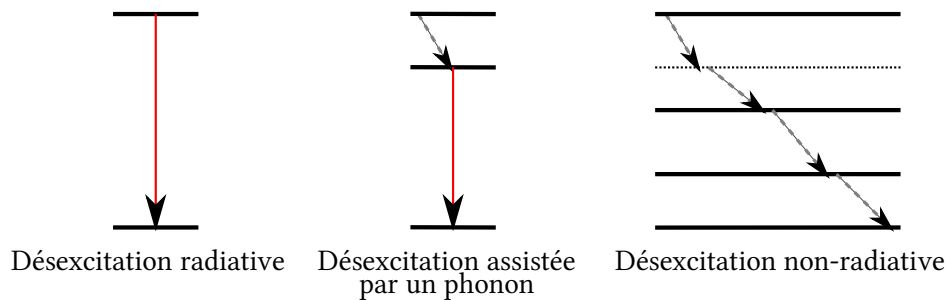


FIGURE I.7 – Modes de désexcitation.

Pour une transition donnée des désexcitations non-radiatives sont d'autant moins probables que le nombre de phonons impliqués est élevé. Donc plus l'énergie des phonons est faible pour une matrice donnée et plus les désexcitations non-radiatives seront improbables, favorisant la luminescence.

I.4.1.b Matrice oxyde

Le choix des matrices oxydes est lié à un savoir-faire maîtrisé au laboratoire dans la synthèse de ce type de couches minces, ici ZnO et Al₂O₃ respectivement [Deschanvres *et al.*, 1993, Deschanvres *et al.*, 1998].

Les matrices fluorées ont de moindres énergies de phonons que les matrices oxydes. En revanche les matrices oxydes présentent moins de risques du point de vue hygiène et sécurité que les matrices à base de fluor.

I.4.2 Matrices choisies

I.4.2.a Dioxyde de titane

Le titane est le neuvième minéral le plus abondant sur Terre (0,63 % de la croûte terrestre) et le quatrième parmi les métaux. Cet élément appartenant aux métaux de transition a été découvert en 1791 en Angleterre par le révérend William Gregor dans un minerai alliage d'oxydes de fer et de titane, l'ilménite. Le chimiste allemand Heinrich Klaporth a redécouvert indépendamment le titane à partir de rutile et lui a donné son nom d'après la mythologie grecque [Wikipédia, 2012]. Ces deux minerais sont les principales sources de production de titane métallique grâce au procédé Kroll¹.

1. Carbochloration du dioxyde de titane, puis distillation fractionnée pour isoler le tétrachlorure de titane et enfin réaction avec du magnésium liquide sous atmosphère neutre.

En 2010 la capacité mondiale de production d'éponges de titane était de 273 000 tonnes par an, la Chine étant le plus gros producteur avec 38 % des capacités mondiales. Les réserves totales mondiales sont estimées à deux milliards de tonnes. Environ 95 % de l'utilisation du titane se fait sous la forme d'oxyde ; il est cependant utilisé sous sa forme métallique pour ses propriétés de résistance mécanique (blindages, moteurs) et chimique (canalisations), ainsi que de compatibilité biologique (prothèses). Le dioxyde de titane est très majoritairement utilisé comme pigment blanc (peintures, plastiques, papier) mais aussi pour des applications catalytiques ou photocatalytiques [Carp *et al.*, 2004], comme additif alimentaire (E-171), biocide [Foster *et al.*, 2011], cosmétique (protection solaire), détecteur de gaz (monoxyde de carbone) [Savage *et al.*, 2001] ou revêtement protecteur [Poulios *et al.*, 1999]. Il est également utilisé dans les cellules solaires à colorant où la phase anatase est préférée au rutile car elle possède une plus grande mobilité électronique, une plus faible constante diélectrique et une plus faible densité.

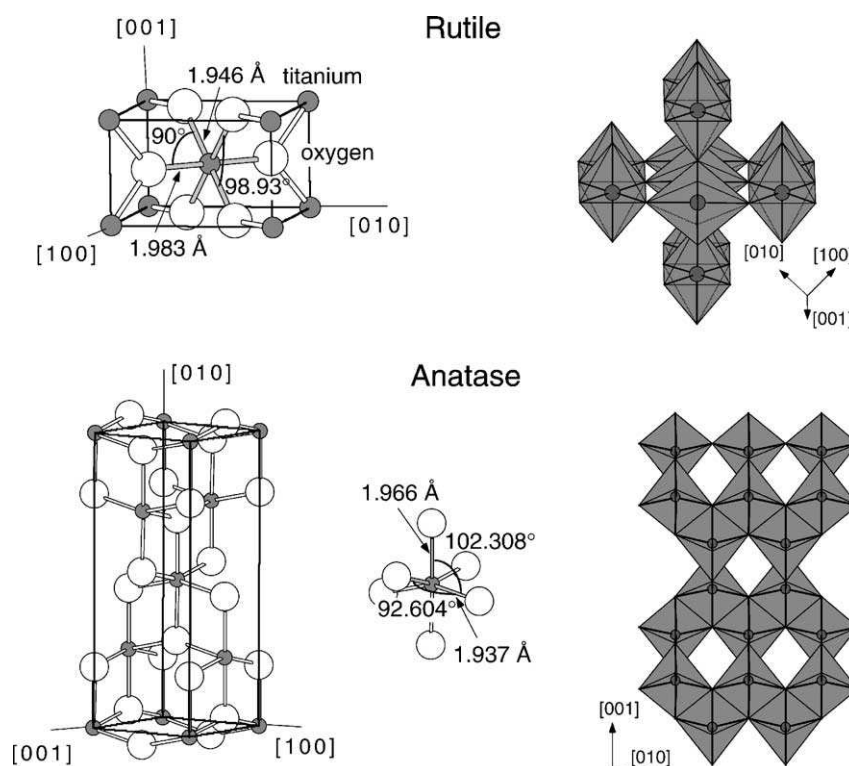


FIGURE I.8 – Structure cristalline du dioxyde de titane , d'après [Diebold, 2003].

La structure cristalline des ces deux phases est présentée FIGURE I.8. Il existe quatre polymorphes du dioxyde de titane dans la nature : l'anatase (tétraogonal), la

brookite (orthorhombique), le rutile (tétragonal) le TiO_2 (B) (monoclinique) ainsi que deux autres phases haute-pressions synthétisées à partir du rutile : le TiO_2 (II) (structure PbO_2 [Simons et Dache, 1967]) et le TiO_2 (H) (structure hollandite [Latroche *et al.*, 1989]).

Propriété	Rutile	Anatase
Paramètre de maille a	0,4584 nm	0,3733 nm
Paramètre de maille b	0,4584 nm	0,3733 nm
Paramètre de maille c	0,2953 nm	0,937 nm
Densité	4240 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	3830 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Indice de réfraction (500 nm)	2,85	2,65
Largeur de bande interdite	3,05 eV	3,26 eV
Énergies de phonons	365,445,755 cm^{-1}	450 cm^{-1}

TABLE I.1 – Propriétés du rutile et de l’anatase (massifs).

Les propriétés du rutile et de l’anatase sont présentées TABLE I.1. Les indices sont donnés à 500 nm d’après [Tanemura *et al.*, 2003]. Leurs énergies de phonons [Henderson, 1996] sont plutôt basses pour des matrices oxydes. La phase anatase est une phase plus facile à obtenir à basse température, d’autant que le dopage du dioxyde de titane par des terres rares repousse la transition vers le rutile à plus haute température [Graf *et al.*, 2007]. La facilité de synthèse du dioxyde de titane à basse température en fait un bon candidat pour cette étude.

La littérature présente le dioxyde de titane comme un bon candidat pour la down-conversion mais peu de travaux expérimentaux sont rapportés. Pour des cellules à colorant à base TiO_2 , le groupe d’Hafez présente une augmentation du rendement de la cellule après un dopage europium ou samarium [Hafez *et al.*, 2011]. Ce dopage leur a permis de passer de 4,23 % pour une cellule à base de TiO_2 non-dopé à 5,81 % dopé samarium et 5,16 % dopé europium. Pour les cellules à silicium [Boulbar *et al.*, 2012] rapporte un down-shifting à partir de TiO_2 dopé néodyme en film mince synthétisés par pulvérisation laser, mais sans préciser de rendement.

I.4.2.b Yttria

L’yttrium est le vingt-huitième minéral le plus abondant sur Terre et se trouve toujours sous forme d’oxyde dans des minerais contenant des terres rares comme les sables de monazite et de bastnosite. Il a été découvert en 1789 par Johan Gadolin et isolé par Friedrich Wöhler en 1828 [Lide, 2007]. La proximité de comportement chimique avec les lanthanides rend difficile leur séparation.

L'oxyde d'yttrium cristallise sous forme cubique centrée (bixbyite). Il est beaucoup utilisé pour la fabrication de luminophores [Tu *et al.*, 2011]. Cet oxyde est facilement dopé par des terres rares et les faibles énergies de ses phonons principaux (FIGURE I.9) en font un autre candidat pour cette étude. Quelques-unes de ses propriétés sont rassemblées TABLE I.2.

Dans la littérature l'yttria est principalement étudié pour l'up-conversion dans les fibres optiques. Il est aussi étudié pour l'éclairage [Tu *et al.*, 2011], dopé Eu et Tb pour obtenir une luminescence visible sous excitation UV.

Propriété	Oxyde d'yttrium
Paramètre de maille	1,0547 nm
Densité	5010 kg·m ⁻³
Indice de réfraction	1,923
Largeur de bande interdite	6 eV
Énergies de phonons	300, 330, 370, 410, 460, 560 cm ⁻¹

TABLE I.2 – Propriétés de l'oxyde d'yttrium (massif) [Tropf et Thomas, 1991].

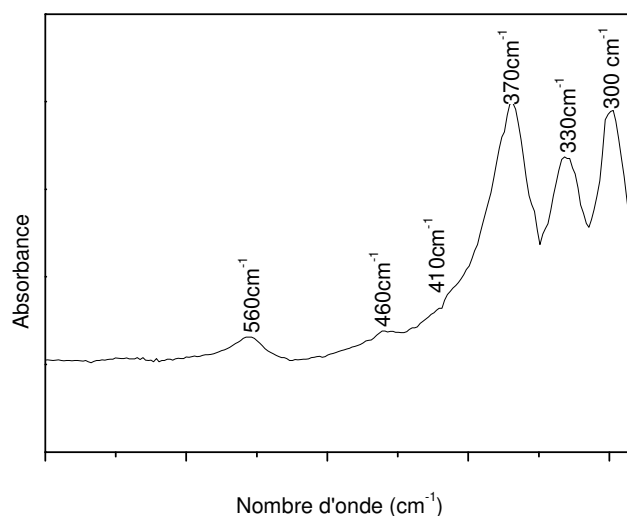


FIGURE I.9 – Spectre infrarouge caractéristique de l'oxyde d'yttria, d'après [Salhi, 2011].

I.4.2.c Conditions de dépôt

La grande majorité des recherches sur le dioxyde de titane dopé terres rares est axée sur des synthèses par techniques sol-gel. Parmi les autres techniques

rapportées dans la littérature sont présentes la pyrolyse d'une solution aqueuse ([Ikeda *et al.*, 2008]), la pyrolyse d'aérosol par injection pneumatique ou spray ultrasonique pour former des microsphères ([Kanarjov *et al.*, 2008] et [Li *et al.*, 2008] respectivement) ainsi que la pulvérisation magnétron ([Prociow *et al.*, 2007]). Les terres rares ont des comportements différents, et le dopage par celles-ci dépend des techniques utilisées à la fois pour la simple possibilité de dopage mais aussi pour les taux maximum sans dénaturer la phase de la matrice. Le groupe d'Ikeda a constaté que le taux maximal d'europium dans le dioxyde de titane en conservant une phase anatase dépend du précurseur de titane utilisé. Avec du chlorure de titane comme précurseur ils parviennent à un taux de 0,3 % tandis qu'avec du titane tetra-n-butoxide le taux de dopage est de 0,5 %. Le précurseur pour l'europium est du nitrate d'europium. Chen et son équipe ont montré que pour des co-dopages erbium (5 %) ytterbium (0 % à 50 %) la limite se situe à 10 % d'ytterbium pour un recuit à 700 °C ([Chen *et al.*, 2003]). Au delà de ce taux d'ytterbium les échantillons ne présentent plus la phase anatase et sont amorphes ; après un recuit à 800 °C ils présentent la phase pyrochlore.

Pour les études effectuées au LMGP par MOCVD la qualité des précurseurs détermine en partie la facilité du dépôt des terres rares , certains précurseurs ne se dissolvent pas correctement et/ou sont peu réactifs et le dépôt est alors difficile. La difficulté de déposer des ions terres rares au sein d'une matrice est aussi due à la différence de taille entre l'ion terre rare et les cations de la matrice (voir TABLE I.3).

Ion	Charge	Coordination	Rayon ionique (Å)
Ce	3	6	1.01
Ce	4	6	0.87
Er	3	6	0.89
Eu	3	6	0.95
Pr	3	6	0.99
Tb	3	6	0.92
Tm	3	6	0.88
Yb	3	6	0.87
Ti	4	6	0.61
Y	3	6	0.90

TABLE I.3 – Rayons ioniques des terres rares et cations des matrices utilisées, d'après [Shannon et Prewitt, 1969].

La différence de degré d'ionisation entre le titane et les terres rares trivalentes rend difficile la substitution des ions terres rares dans la matrice de dioxyde de

titane, d'autant que la différence de rayon ionique entre les terres rares et le titane est d'au moins 30 %. Ce problème de solubilité est inexistant concernant l'oxyde d'yttrium car son cation a un rayon ionique et un degré d'ionisation semblable aux terres rares .

I.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons rappelé quelques propriétés particulières des terres rares ainsi que les phénomènes physiques de conversion de longueur d'onde, dans le contexte du photovoltaïque. Nous avons ensuite exposé les critères qui nous ont conduit à étudier comme ions sensibilisateurs le praséodyme, le terbium et le thulium trivalents avec comme ion émetteur l'ytterbium trivalent. Ce couple a des niveaux électroniques bien situés pour le quantum-cutting vers le proche infrarouge adapté aux cellules photovoltaïques. Les matrices dopées par ces ions seront le dioxyde de titane et l'oxyde d'yttrium pour lesquels le laboratoire dispose du savoir-faire de synthèse en couches minces et dont la faible énergie de phonons est favorable pour cette application. Les qualités attendues pour ces couches minces que nous allons étudier dans les chapitres suivants sont une bonne transparence, l'exemption de défauts cristallins ou de contaminations organiques pouvant piéger la luminescence et une bonne qualité de surface pour limiter les effets de diffraction et diffusion de la lumière.

Bibliographie

- [Boulbar *et al.*, 2012] BOULBAR, E. L., MILLON, E., NTSOENZOK, E., HAKIM, B., SEILER, W., BOULMER-LEBORGNE, C. et PERRIÈRE, J. (2012). UV to NIR photon conversion in Nd-doped rutile and anatase titanium dioxide films for silicon solar cell application. *Optical Materials*, 34(8):1419 – 1425. I.4.2.a
- [Carp *et al.*, 2004] CARP, O., HUISMAN, C. et RELLER, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid State Chem.*, 32(1-2):33 – 177. I.4.2.a
- [Chen *et al.*, 2008] CHEN, D., WANG, Y., YU, Y., HUANG, P. et WENG, F. (2008). Near-infrared quantum cutting in transparent nanostructured glass ceramics. *Opt. Lett.*, 33(16):1884–1886. I.3.2.a, IV.1.2.a
- [Chen *et al.*, 2003] CHEN, S.-Y., TING, C.-C. et HSIEH, W.-F. (2003). Comparison of visible fluorescence properties between sol-gel derived Er^{3+} - Yb^{3+} and Er^{3+} - Y^{3+} co-doped TiO_2 films. *Thin Solid Films*, 434(1-2):171 – 177. I.4.2.c
- [Cheng *et al.*, 2010] CHENG, Z., SU, F., PAN, L., CAO, M. et SUN, Z. (2010). CdS quantum dot-embedded silica film as luminescent down-shifting layer for crystalline Si solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 494(1-2):L7 – L10. I.2.4
- [Das et Mandal, 2012] DAS, S. et MANDAL, K. C. (2012). Optical downconversion in rare earth (Tb^{3+} and Yb^{3+}) doped CdS nanocrystals. *Mater. Lett.*, 66(1):46 – 49. I.2, I.3.2.a
- [Deschanvres *et al.*, 1993] DESCHANVRES, J.-L., BOCHU, B. et JOUBERT, J.-C. (1993). Deposition conditions for the growth of textured ZnO thin films by aerosol CVD process. *J. Phys. IV France*, 03:C3-485-C3-491. I.4.1.b
- [Deschanvres *et al.*, 1998] DESCHANVRES, J. L., MEFFRE, W., JOUBERT, J. C., SENATEUR, J. P., ROBAUT, F., BROQUIN, J. E. et RIMET, R. (1998). Rare earth-doped alumina thin films deposited by liquid source CVD processes. *J. Alloys Compd.*, 275-277:742 – 745. I.4.1.b
- [Diebold, 2003] DIEBOLD, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Rep.*, 48(5-8):53 – 229. I.8
- [Dieke *et al.*, 1968] DIEKE, G., CROSSWHITE, H. et CROSSWHITE, H. (1968). *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*. Interscience Publishers. I.5
- [Dominiak-Dzik *et al.*, 2009] DOMINIAK-DZIK, G., RYBA-ROMANOWSKI, W., LISIECKI, R., FOLDVÁRI, I. et BEREGI, E. (2009). $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$:Yb, Tm a nonlinear crystal : Up- and down-conversion phenomena and excited state relaxations. *Optical materials*, 31(6):989 – 994. I.3.2.a, I.3.2.c
- [Dorenbos, 2002] DORENBOS, P. (2002). 5d-level energies of Ce^{3+} and the crystalline environment. IV. aluminates and "simple" oxides. *J. Lumin.*, 99(3):283 – 299. I.3.2.c

- [Florescu *et al.*, 2007] FLORESCU, M., LEE, H., PUSCASU, I., PRALLE, M., FLORESCU, L., TING, D. Z. et DOWLING, J. P. (2007). Improving solar cell efficiency using photonic band-gap materials. *Solar energy materials and solar cells*, 91(17):1599–1610. I.1.2
- [Foster *et al.*, 2011] FOSTER, H., DITTA, I., VARGHESE, S. et STEELE, A. (2011). Photocatalytic disinfection using titanium dioxide : spectrum and mechanism of antimicrobial activity. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 90:1847–1868. 10.1007/s00253-011-3213-7. I.4.2.a
- [Goetzberger et Greube, 1977] GOETZBERGER, A. et GREUBE, W. (1977). Solar energy conversion with fluorescent collectors. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 14:123–139. 10.1007/BF00883080. I.2.4
- [Graf *et al.*, 2007] GRAF, C., OHSER-WIEDEMANN, R. et KREISEL, G. (2007). Preparation and characterization of doped metal supported TiO₂-layers. *Journal of photochemistry and photobiology A-chemistry*, 188(2-3):226–234. I.4.2.a, III.1.5.a
- [Guille *et al.*, 2012] GUILLE, A., PEREIRA, A., BRETON, G., BENSALAH-LEDoux, A. et MOINE, B. (2012). Energy transfer in CaYAlO₄ : Ce³⁺ Pr³⁺ for sensitization of quantum cutting with the Pr³⁺–Yb³⁺ couple. *J. Appl. Phys.* AIP ID : 074204JAP (posted 22 September 2011, in press). I.3.2.c
- [Hafez *et al.*, 2011] HAFEZ, H., SAIF, M. et ABDEL-MOTTALEB, M. (2011). Down-converting lanthanide doped TiO₂ photoelectrodes for efficiency enhancement of dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 196(13):5792 – 5796. I.4.2.a, III.1.5.c
- [Henderson, 1996] HENDERSON, M. A. (1996). An HREELS and TPD study of water on TiO₂(110) : the extent of molecular versus dissociative adsorption. *Surf. Sci.*, 355(1–3):151 – 166. I.4.2.a
- [Hertz, 1887] HERTZ, H. (1887). Ueber einen einfluss des ultravioletten lichtetes auf die electriche entladung. *Annalen der Physik*, 267(8):983–1000. I.1.1
- [Huang *et al.*, 2009] HUANG, X. Y., YU, D. C. et ZHANG, Q. Y. (2009). Enhanced near-infrared quantum cutting in GdBO₃ :Tb³⁺,Yb³⁺ phosphors by Ce³⁺ codoping. *J. Appl. Phys.*, 106(11). (document), I.3.2.a, I.3.2.c, IV, IV.2.2.b.ii, IV.25
- [Ikeda *et al.*, 2008] IKEDA, M., LI, J.-G., KOBAYASHI, N., MORIYOSHI, Y., HAMANAKA, H. et ISHIGAKI, T. (2008). Phase formation and luminescence properties in Eu³⁺-doped TiO₂ nanoparticles prepared by thermal plasma pyrolysis of aqueous solutions. *Thin Solid Films*, 516(19):6640–6644. 20th Symposium on Plasma Science for Materials (SPSM-20), Nagoya, JAPAN, JUN 21-22, 2007. I.4.2.c
- [Kanarjov *et al.*, 2008] KANARJOV, P., REEDO, V., ACIK, I. O., MATISEN, L., VOROBOV, A., KIISK, V., KRUNKS, M. et SILDOS, I. (2008). Luminescent materials based on thin metal oxide films doped with rare earth ions. *Phys. Solid State*, 50(9):1727–1730. I.4.2.c

- [Klampafitis *et al.*, 2009] KLAMPAFTIS, E., ROSS, D., MCINTOSH, K. R. et RICHARDS, B. S. (2009). Enhancing the performance of solar cells via luminescent downshifting of the incident spectrum : A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(8):1182 – 1194. I.2.4
- [Lakshminarayana *et al.*, 2008] LAKSHMINARAYANA, G., YANG, H., YE, S., LIU, Y. et QIU, J. (2008). Co-operative downconversion luminescence in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF-GdF}_3$ glasses. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 41(17):175111. I.3.2.b, IV.1.3.c
- [Latroche *et al.*, 1989] LATROCHE, M., BROHAN, L., MARCHAND, R. et TOURNOUX, M. (1989). New hollandite oxides : $\text{TiO}_2(\text{H})$ and $\text{K}_{0.06}\text{TiO}_2$. *J. Solid State Chem.*, 81(1):78 – 82. I.4.2.a
- [Li *et al.*, 2008] LI, L., TSUNG, C.-K., YANG, Z., STUCKY, G. D., SUN, L., WANG, J. et YAN, C. (2008). Rare-earth-doped nanocrystalline titania microspheres emitting luminescence via energy transfer. *Advanced materials*, 20(5):903+. I.4.2.c
- [Li *et al.*, 2011] LI, Q., LIN, J., WU, J., LAN, Z., WANG, Y., PENG, F. et HUANG, M. (2011). Enhancing photovoltaic performance of dye-sensitized solar cell by rare-earth doped oxide of Lu_2O_3 :(Tm^{3+} , Yb^{3+}). *Electrochimica Acta*, 56(14):4980 – 4984. I.3.2.c
- [Lide, 2007] LIDE, D. (2007). *Handbook of chemistry and physics*. CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS. CRC. I.4.2.b
- [Maruyama *et al.*, 2000] MARUYAMA, T., ENOMOTO, A. et SHIRASAWA, K. (2000). Solar cell module colored with fluorescent plate. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 64(3):269 – 278. I.2.4
- [Meijerink *et al.*, 2006] MEIJERINK, A., WEGH, R., VERGEER, P. et VLUGT, T. (2006). Photon management with lanthanides. *Optical materials*, 28(6-7):575–581. I.2
- [Meneses-Rodriguez *et al.*, 2005] MENESES-RODRIGUEZ, D., HORLEY, P., GONZALEZ-HERNANDEZ, J., VOROBIEV, Y. et GORLEY, P. (2005). Photovoltaic solar cells performance at elevated temperatures. *Solar energy*, 78(2, Sp. Iss. SI):243–250. I.1.2
- [Mo *et al.*, 1985] MO, L. Y., GUILLEN, F., FOUASSIER, C. et HAGENMULLER, P. (1985). Comparative study of sensitization of the luminescence of trivalent rare earth ions by Ce^{3+} in LaOBr . *J. Electrochem. Soc.*, 132(3):717–721. I.3.2.c
- [Poulios *et al.*, 1999] POULIOS, I., SPATHIS, P., GRIGORIADOU, A., DELIDOU, K. et TSOUNPARIS, P. (1999). Protection of marbles against corrosion and microbial corrosion with TiO_2 coatings. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 34(7):1455–1471. I.4.2.a
- [Prociow *et al.*, 2007] PROCIOW, E. L., DOMARADZKI, J., PODHORODECKI, A., BORKOWSKA, A., KACZMAREK, D. et MISIEWICZ, J. (2007). Photoluminescence of

- eu-doped TiO₂ thin films prepared by low pressure hot target magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 515(16):6344–6346. I.4.2.c
- [Reda, 2008] REDA, S. (2008). Synthesis and optical properties of cds quantum dots embedded in silica matrix thin films and their applications as luminescent solar concentrators. *Acta Materialia*, 56(2):259 – 264. I.2.4
- [Richards, 2006] RICHARDS, B. (2006). Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(15):2329 – 2337. I.1.2, I.3
- [Salhi, 2011] SALHI, R. (2011). *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, I-MEP2. I.9
- [Savage et al., 2001] SAVAGE, N. O., AKBAR, S. A. et DUTTA, P. K. (2001). Titanium dioxide based high temperature carbon monoxide selective sensor. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 72(3):239 – 248. I.4.2.a
- [Shannon et Prewitt, 1969] SHANNON, R. et PREWITT, C. (1969). Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica section B-structural crystallography and crystal chemistry*, B 25(Part 5):925–&. I.3
- [Shockley et Queisser, 1961] SHOCKLEY, W. et QUEISSER, H. J. (1961). Detailed balance limit of p-n junction solar cells. *J. Appl. Phys.*, 32(3):510. I.1.2
- [Simons et Dachille, 1967] SIMONS, P. Y. et DACHILLE, F. (1967). The structure of TiO₂II, a high-pressure phase of TiO₂. *Acta Crystallographica*, 23(2):334–336. I.4.2.a
- [Strek et al., 2000] STREK, W., DEREN, P. et BEDNARKIEWICZ, A. (2000). Cooperative processes in KYb(WO₄)₂ crystal doped with Eu³⁺ and Tb³⁺ ions. *J. Lumin.*, 87-9:999–1001. I.3.2.a
- [Tanemura et al., 2003] TANEMURA, S., MIAO, L., JIN, P., KANEKO, K., TERAJ, A. et NABATOVA-GABAIN, N. (2003). Optical properties of polycrystalline and epitaxial anatase and rutile TiO₂ thin films by RF magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 212–213(0):654 – 660. 11th International Conference on Solid Films and Surfaces. I.4.2.a
- [Ting et Chen, 2003] TING, C.-C. et CHEN, S.-Y. (2003). Physical characteristics and infrared fluorescence properties of sol–gel derived Er³⁺–Yb³⁺ codoped TiO₂. *J. Appl. Phys.*, 94(3):2102. I.3.2.a
- [Tropf et Thomas, 1991] TROPF, W. et THOMAS, M. (1991). *Handbook of optical constants of solids II*. Handbook of Optical Constants of Solids. Academic Press. I.2
- [Trupke et al., 2002a] TRUPKE, T., GREEN, M. et WURFEL, P. (2002a). Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light. *J. Appl. Phys.*, 92(7):4117–4122. I.2

- [Trupke *et al.*, 2002b] TRUPKE, T., GREEN, M. A. et WURFEL, P. (2002b). Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons. *J. Appl. Phys.*, 92(3):1668–1674. I.2
- [Tu *et al.*, 2011] TU, D., LIANG, Y., LIU, R. et LI, D. (2011). Eu/Tb ions co-doped white light luminescence Y_2O_3 phosphors. *J. Lumin.*, 131(12):2569 – 2573. I.4.2.b
- [van Sark *et al.*, 2005] van SARK, W., MEIJERINK, A., SCHROPP, R., van ROOSMALEN, J. et LYSEN, E. (2005). Enhancing solar cell efficiency by using spectral converters. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 87(1-4):395 – 409. I.2
- [Weber, 1973] WEBER, M. J. (1973). Optical spectra of Ce^{3+} and Ce^{3+} -sensitized fluorescence in $YAlO_3$. *J. Appl. Phys.*, 44(7):3205–3208. I.3.2.c
- [Wikipédia, 2012] WIKIPÉDIA (2012). Titane. consulté en mars 2012. I.4.2.a

*Sans soucis
sur mon oreiller d'herbes
je me suis absenté*
Ryôkan



Techniques expérimentales : élaboration et caractérisation

CE DEUXIÈME CHAPITRE présente les techniques et montages expérimentaux utilisés au cours de ces travaux de thèse tant au niveau de l'élaboration des matériaux que de leur caractérisation.

Sommaire

II.1	Principes et réactions de la CVD	28
II.1.1	Principe	28
II.1.2	Mise en œuvre	28
II.1.3	MOCVD	28
II.2	Procédé utilisé au LMGP : Aérosol-assisted CVD	29
II.2.1	Définition	29
II.2.2	Production de l'aérosol	29
II.2.3	La solution source	31
II.2.3.a	Solvant	31
II.2.3.b	Précurseurs	32
II.2.4	Mise en œuvre expérimentale	32
II.2.4.a	Présentation du réacteur	32
II.2.4.b	Transducteur piézoélectrique et générateur	33
II.2.4.c	Transport de l'aérosol	33
II.2.4.d	Enceinte de réaction	34
II.2.4.e	Plaque chauffante	34
II.2.4.f	Évacuation des gaz	34
II.3	Caractérisation	37
II.3.1	Étude de la morphologie	37
II.3.1.a	Microscopie électronique à balayage	37
II.3.1.b	Microscopie électronique en transmission	37
II.3.1.c	Microscope à force atomique	38
II.3.2	Caractérisation physico-chimique	38
II.3.2.a	Diffraction aux rayons X	38
II.3.2.b	Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier	39
II.3.2.c	Analyse de la composition des couches minces	39
II.3.2.d	Mesure de l'épaisseur des couches minces	40
II.3.3	Caractérisations optiques	42
II.3.3.a	Ellipsométrie	42
II.3.3.b	Spectrophotomètre λ 950	42
II.3.3.c	Montage utilisés au LPCML	43
II.3.3.d	Spectromètre utilisé au CEA	44
II.4	Conclusion	44
	Bibliographie	45

Figures

II.1	Comportement de l'aérosol en fonction de la température. . .	30
II.2	Atomisation d'une solution.	30
II.3	Schéma du réacteur MOCVD.	35
II.4	Caractéristiques du transducteur piézoélectrique.	36
II.5	Courbe d'étalonnage du thermocouple du bâti Do7.	36
II.6	Diffraction	38
II.7	Chemin optique dans une couche mince.	40
II.8	Schéma du montage pour les expériences de luminescence. . .	43
II.9	Spectromètre Edinburgh Instruments F920.	44

Tableaux

II.1	Caractéristiques des solvants utilisés.	32
II.2	Paramètres standards de dépôt.	35
II.3	Échelle des teintes de Newton pour un indice de 2,5.	41

II.1 Principes et réactions de la CVD

II.1.1 Principe

La technique de dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition ou CVD) permet le dépôt d'un matériau sur un substrat grâce à des précurseurs gazeux qui se décomposent sous l'effet de la température ou réagissent chimiquement entre eux. Les conditions de température et de pression peuvent être très variables suivant les précurseurs et les bâtis employés. La température peut varier de quelques centaines de degrés Celsius à plus de 2000 °C et la pression depuis la pression atmosphérique à un haut vide (10^{-7} Pa). La CVD à pression atmosphérique permet de réaliser des bâtis de dépôt « au défilé » ce qui offre des avantages pour une application industrielle.

La CVD est une méthode de dépôt basée sur une réaction chimique en phase hétérogène vapeur-solide à l'interface entre le substrat chauffé et les vapeurs des précurseurs et, le cas échéant, des gaz réactifs. Cette méthode permet d'obtenir différents types de matériaux : métaux, nitrures, sulfures, carbures, oxydes. . .

II.1.2 Mise en œuvre

Suivant la réaction chimique désirée pour obtenir le matériau voulu deux voies peuvent être employées :

- l'utilisation de gaz précurseurs ;
- l'obtention de la phase gazeuse à partir de précurseurs liquide, solide ou mis en solution.

Dans ce cas le bâti CVD se compose d'une zone de pré-traitement des précurseurs afin de les disperser sous forme gazeuse (évaporation de précurseurs liquides, sublimation de précurseurs solides) et d'une zone de réaction au niveau du substrat. Un gaz porteur permet de transporter les vapeurs de précurseurs jusqu'à la zone de réaction tandis que les éventuels gaz réactifs sont généralement délivrés directement dans la zone de réaction. Cette zone peut être chauffée indépendamment de la zone d'évaporation pour activer les réactions chimiques ou pour parvenir à une phase cristallographique déterminée.

II.1.3 Metal Organic Chemical Vapor Deposition

La principale différence entre la CVD et la Metal Organic Chemical Vapor Deposition (ci-après désignée MOCVD) réside dans la nature des précurseurs. La MOCVD utilise des précurseurs organométalliques composés d'un ou plusieurs atomes métalliques reliés à des groupes fonctionnels organiques par des liaisons soit directement métal-carbone soit au travers d'une coordination azote-oxygène.

Dans ce cas l'atome métallique central forme une liaison avec un atome d'oxygène ou d'azote qui est lui-même relié à une chaîne carbonée.

II.2 Procédé utilisé au LMGP : Aérosol-assisted CVD

II.2.1 Définition

La CVD assistée par aérosol (AAMOCVD), également appelée pyrolyse d'aérosol ou procédé Pyrosol, permet de diviser la solution source en fines gouttelettes qui seront transportées par un gaz porteur jusqu'à la zone de réaction. La zone de réaction est chauffée et permettra la décomposition thermique des précurseurs en solution. La morphologie de la couche mince dépend fortement des conditions auxquelles les précurseurs sont soumis en arrivant à la surface du substrat. La température à la surface du substrat, son gradient aux alentours du substrat, la nature des espèces chimiques concernées, la vitesse et la taille des gouttelettes de l'aérosol affectent le processus de pyrolyse. La FIGURE II.1 page suivante (d'après [Viguié et Spitz, 1975]) présente le comportement des gouttelettes d'aérosol en fonction de la température :

- Dans le régime A la gouttelette reste liquide en arrivant sur le substrat. Le solvant s'évapore et laisse un précipité sec qui peut se décomposer.
- Dans le régime B le solvant s'évapore avant que la gouttelette atteigne la surface. Le précipité arrive sur la surface puis s'y décompose.
- Dans le régime C le solvant s'évapore pendant le parcours de la gouttelette jusqu'à la surface du substrat. Le précipité solide fusionne ou se sublime et sa vapeur diffuse jusqu'au substrat pour subir une réaction chimique hétérogène à sa surface. Ce processus est la CVD proprement dite.
- Dans le régime D à plus haute température le solvant et le précurseur se vaporisent avant d'atteindre la surface du substrat. La réaction chimique a lieu en phase gazeuse et résulte en un dépôt poudreux non-adhérent.

Nous chercherons à nous placer dans le régime C pour déposer les couches minces d'oxyde dopées. Ceci nous permettra d'obtenir des couches adhérentes sur le substrat.

II.2.2 Production de l'aérosol

L'aérosol peut être généré par trois techniques :

- la pulvérisation électrostatique ;
- la pulvérisation pneumatique ;
- la pulvérisation ultrasonique (utilisée dans ces travaux).

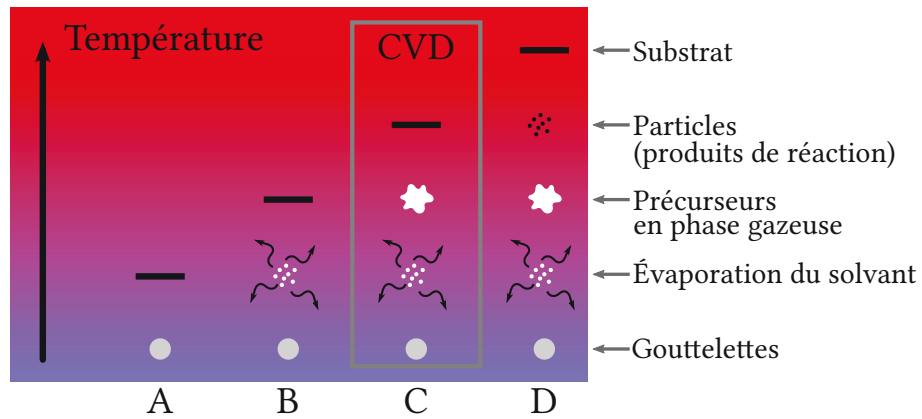


FIGURE II.1 – Comportement de l'aérosol en fonction de la température.

La technique de pulvérisation électrostatique consiste à charger la solution dans un conduit étroit porté à haut potentiel face à une plaque percée reliée à la masse. L'effet des forces électrostatiques conduit à la formation de fines gouttelettes à partir de la solution. Cette technique permet d'obtenir des gouttelettes de taille contrôlée.

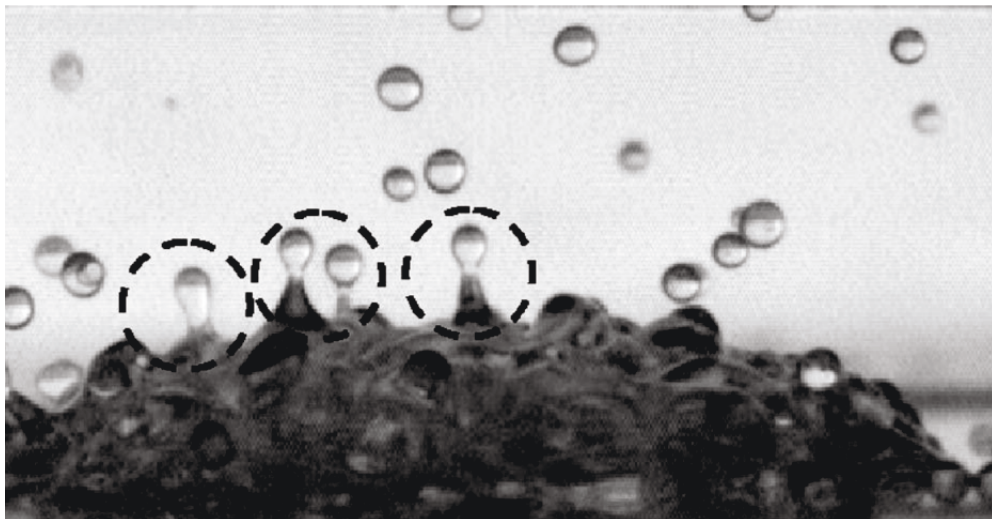


FIGURE II.2 – Atomisation d'une solution [Vukasinovic *et al.*, 2007].

La technique de pulvérisation pneumatique consiste à faire passer la solution sous pression à travers une buse. L'effet Venturi permet de créer et transporter l'aérosol.

La technique de pulvérisation par ultrasons consiste à générer des ultrasons dans la solution de précurseurs. Ils vont produire des ondes de capillarité à la surface libre de la solution. Ces ondes sont instables et la rupture du film produit des gouttelettes comme présenté FIGURE II.2 page précédente. Cette technique permet de former des gouttelettes de taille contrôlée et relativement mono-disperse. La vitesse de déplacement des gouttelettes est plutôt faible, environ $0,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ d'après [Qi *et al.*, 2008]. Le diamètre moyen des gouttelettes d_g est proportionnel à la longueur d'onde λ_c de l'onde de capillarité. Les travaux expérimentaux de [Lang, 1962] ont abouti à la formule II.1.

$$d_g = 0,34\lambda_c = 0,34 \left(\frac{8\pi\sigma_s}{\rho_s f^2} \right)^{1/3} \quad (\text{II.1})$$

La tension de surface de la solution est symbolisée par σ_s , sa masse volumique par ρ_s et la fréquence d'excitation est f . Une solution de butanol comme celle utilisée dans ces travaux ($\sigma_s = 24,20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ et $\rho_s = 810 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) avec une fréquence de travail de 800 kHz conduisent à un diamètre moyen de gouttelettes de $3,6 \mu\text{m}$ si l'on admet que les précurseurs utilisés n'ont pas d'effet surfactant.

$$a_s = X \frac{4\mu_s}{\lambda_c f \rho_s} \quad (\text{II.2})$$

La pulvérisation a lieu à partir d'une certaine amplitude de vibration de la surface du transducteur piézoélectrique. Cette amplitude seuil a_s peut être estimée grâce à la formule empirique II.2 [Lierke et Griebhammer, 1967], où X est un coefficient compris entre 3 et 6, et μ_s est la viscosité de la solution. Pour une solution de butanol cette amplitude seuil se situe entre $4,55 \mu\text{m}$ et $9,11 \mu\text{m}$ en prenant les valeurs extrémales du coefficient X .

II.2.3 La solution source

II.2.3.a Solvant

Un solvant doit posséder plusieurs propriétés pour être utilisé à la préparation de solution destinées à être déposée par AAMOCVD :

- Dissoudre facilement les précurseurs, dans ce but nous travaillerons à une concentration de $0,03 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.
- S'évaporer à une température inférieure aux températures de sublimation ou d'évaporation des précurseurs.
- Avoir une tension de surface peu élevée pour pouvoir être pulvérisé par ultrasons.

Le solvant principal utilisé dans notre travail pour la préparation des solutions est le butanol dont les caractéristiques sont présentées TABLE II.1 page suivante

	Butanol	Acétylacétone
Masse volumique	810 kg·m ⁻³	980 kg·m ⁻³
Tension de surface	24,20 × 10 ⁻³ N·m ⁻¹	-
Viscosité	2,593 × 10 ⁻³ Pa·s	-
Température d'ébullition	117,7 °C	140 °C
Température d'inflammation	342 °C	340 °C

TABLE II.1 – Caractéristiques des solvants utilisés.

de pureté 99,9 % acheté chez Alfa Aesar [Aesar, 2010]. Les précurseurs utilisés se dissolvent bien dans ce solvant sans nécessiter de chauffage ou d'ajout de solvants complémentaires pour les solutions préparatoires aux dépôts en matrice dioxyde de titane. Une fois réalisées, les solutions sont stables plusieurs mois. La température d'ébullition relativement faible du butanol permet de s'assurer que tout le solvant se sera évaporé à l'approche du substrat. Pour les solutions préparatoires aux dépôts en matrice yttria l'ajout d'acétylacétone est nécessaire à la bonne dissolution du précurseur. L'acétylacétone, acheté chez Merk [Merk, 1993], est ajouté à raison de 2 % en volume de solution. Il permet de faciliter la mise en solution des molécules du précurseur.

II.2.3.b Précurseurs

Les précurseurs utilisés pour élaborer les couches minces sont des poudres organo-métalliques achetées chez Strem Chemicals et utilisées sans traitement supplémentaire. Les précurseurs doivent être volatiles ou se décomposer à des températures peu élevées tout en étant stables à température ambiante, notamment vis à vis du solvant ou des autres précurseurs présents dans la solution. Les précurseurs utilisés dans ces travaux sont de type acétylacétonate ou tétraméthylheptanedionate et appartiennent à la famille des β -dicétonates. Leurs propriétés seront plus largement décrites sections III.1.1 et III.2.1.

II.2.4 Mise en œuvre expérimentale

II.2.4.a Présentation du réacteur

Le réacteur AAMOCVD Do7 est un bâti de dépôt vertical de 2 mètres de hauteur construit au sein d'une armature de tubes métalliques.

Le réacteur AAMOCVD utilisé dans ces travaux comporte trois blocs fonctionnels : la zone de pulvérisation, la zone de pyrolyse et la zone d'évacuation schématisées FIGURE II.3 page 35.

La zone de pulvérisation est composée d'un générateur haute fréquence (6) relié à un transducteur piézoélectrique (7) au fond du pot de pulvérisation (11). Le pot est partiellement rempli par la solution de précurseurs (9) maintenue à niveau constant grâce à une burette (10) qui dispose d'une prise d'air dans sa partie basse pour assurer le niveau constant (8). L'aérosol créé par le transducteur est ensuite transporté grâce à un flux d'air sec (5) contrôlé par des débitmètres à bille (4). La prise d'air inférieure (3) permet de chasser le brouillard d'aérosol du pot de pulvérisation jusqu'à la zone de pyrolyse tandis que la prise d'air supérieure (2) assure un écoulement lent du flux le long de la plaque ce qui permet de rallonger le temps de séjour de la vapeur au voisinage du porte-échantillon. Les substrats (silicium ou quartz) d'une taille maximale de 4 cm × 5 cm sont fixés par des clips métalliques sur celui-ci.

La zone de pyrolyse est la zone de dépôt proprement dite et est composée d'un tube large au sein duquel débouche le tube provenant du pot de pulvérisation. Le porte-échantillon (1) sur lequel est fixé le substrat par des attaches métalliques est à l'aplomb de ce tube.

La zone d'évacuation permet d'évacuer les vapeurs et d'en condenser une partie grâce à un piège à eau (14) et à un piège cryogénique (15) pour limiter les rejets dans l'atmosphère à travers l'extraction d'air des salles d'élaboration.

II.2.4.b Transducteur piézoélectrique et générateur

Le générateur de fréquence a été fourni par la société RBI et permet de délivrer des fréquences comprises entre 640 kHz et 870 kHz au transducteur piézoélectrique. Deux potentiomètres permettent de régler la fréquence et la puissance sur une échelle arbitraire entre 0 et 10 unités. La fréquence optimale est déterminée en observant la surface de la solution tout en faisant varier le potentiomètre, lorsque nous approchons de la fréquence de résonance la surface est parcourue d'ondes concentriques d'intensité maximale au centre du pot. La fréquence optimale est atteinte à la déformation maximale de la surface. Dans les paramètres standards de ces travaux le potentiomètre est réglé à 3,9 ce qui correspond à une fréquence de 800 kHz comme présenté dans l'insert FIGURE II.4 page 36. Cette figure montre également que la tension et la fréquence aux bornes du transducteur sont stables dans le temps y compris après adjonction des gaz porteurs. L'augmentation de température de la solution suite à la sollicitation piézoélectrique sature à 43 °C et n'est pas affectée par le débit de gaz.

II.2.4.c Transport de l'aérosol

L'aérosol créé dans le pot de pulvérisation est transporté par un flux d'air sec jusqu'au porte-échantillon grâce à une première adjonction d'air située en haut

du pot de pulvérisation à travers un tube étroit en verre (55 cm de hauteur et 25 mm de diamètre interne) qui débouche dans le tube large qui est l'enceinte de déposition. À la base de cette enceinte se trouve une deuxième adjonction d'air qui permet de prolonger le temps de séjour en empêchant l'aérosol de retomber autour du tube étroit. Le débit d'air mesuré avec des débitmètres à flotteur A.S.M. est de $12,7 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ pour l'adjonction inférieure et de $10,3 \text{ l}\cdot\text{min}$ pour l'adjonction supérieure.

II.2.4.d Enceinte de réaction

L'enceinte de réaction est constituée d'un tube large vertical (80 cm de hauteur et 80 mm de diamètre interne) dont l'ouverture inférieure permet le passage de l'aérosol. Le porte-échantillon est composé d'une canne terminée par une plaque chauffante disposée au centre de ce tube. Sa position et son inclinaison peuvent être ajustées grâce à trois vis.

II.2.4.e Plaque chauffante

La plaque chauffante du porte échantillon est alimentée à travers la canne creuse et est chauffée de manière résistive. La validité de l'affichage de consigne de température a été mesurée grâce à un thermocouple placé contre la surface de la plaque et dans des conditions de dépôt avec flux d'air. Le résultat de cette expérience est présenté FIGURE II.5 page 36. À $600 \text{ }^\circ\text{C}$, la plus haute température atteinte, la différence mesurée est de $44 \text{ }^\circ\text{C}$ soit $7,3 \%$ d'écart ; à la température de dépôt standard de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ cet écart est de $4,7 \%$. Par la suite, la température de régulation sera prise comme référence.

II.2.4.f Évacuation des gaz

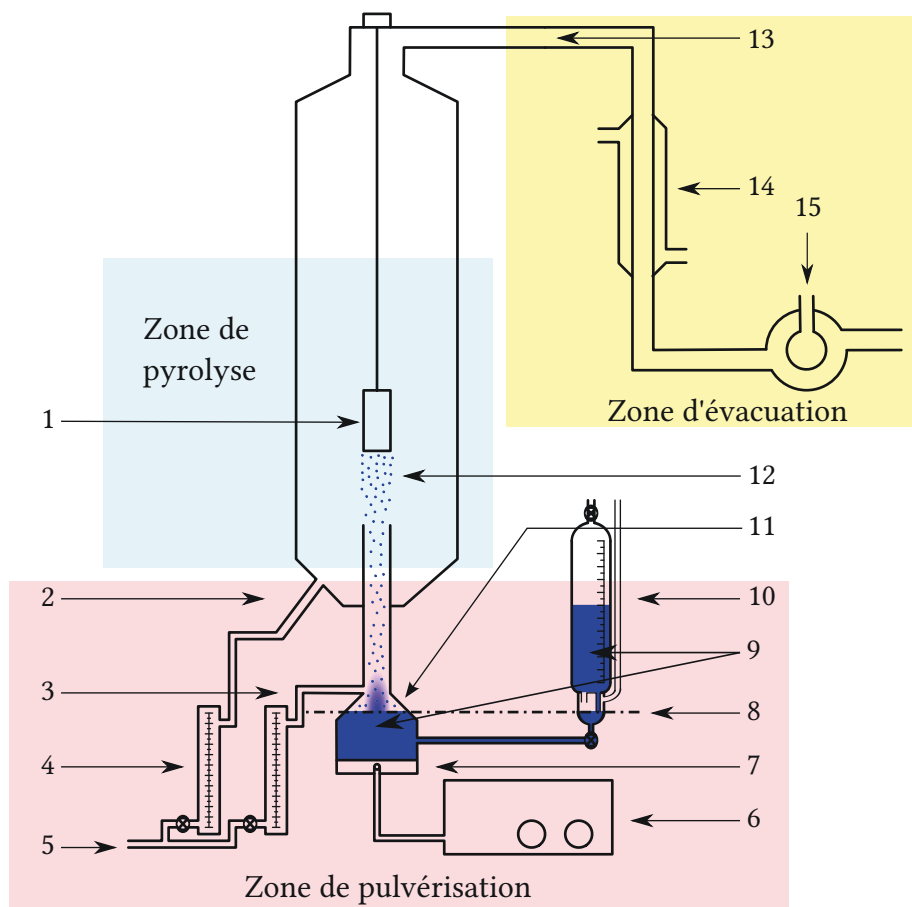
Les gaz sont évacués grâce à une extraction mécanique dans le plafond de la salle d'expérimentation à laquelle le bâti est directement branché. L'extraction est telle que la dépression mesurée à la sortie du réacteur est de 5 mm d'eau relativement à la pression à l'extérieur de l'enceinte. Cette faible valeur assure une vitesse relativement lente du gaz dans la zone de réaction. Avant de parvenir à l'extracteur les vapeurs issues de la décomposition de l'aérosol passent à travers deux pièges destinés à les condenser pour limiter les rejets, le premier est un réfrigérant parcouru tout au long du dépôt par de l'eau (alimentation par l'eau de ville) et le deuxième est un piège cryogénique à l'azote liquide.

Les conditions standards de synthèse sont présentées dans la TABLE II.2 page ci-contre.

II.2. PROCÉDÉ UTILISÉ AU LMGP : AÉROSOL-ASSISTED CVD

Fréquence du piézoélectrique	800 kHz
Puissance du piézoélectrique	4,6 U·A·
Flux d'air inférieur	12,7 l·min ⁻¹
Flux d'air supérieur	10,3 l·min ⁻¹
Gamme de température	400 °C à 600 °C

TABLE II.2 – Paramètres standards de dépôt.



- | | | |
|-------------------------|---------------------------------|--------------------------|
| 1. Porte-échantillon | 6. Générateur haute fréquence | 11. Pot de pulvérisation |
| 2. Flux d'air supérieur | 7. Transducteur piézoélectrique | 12. Aérosol |
| 3. Flux d'air inférieur | 8. Niveau constant | 13. Extraction |
| 4. Débitmètres à bille | 9. Solution | 14. Piège à eau |
| 5. Air purifié | 10. Burette à niveau constant | 15. Piège cryogénique |

FIGURE II.3 – Schéma du réacteur MOCVD.

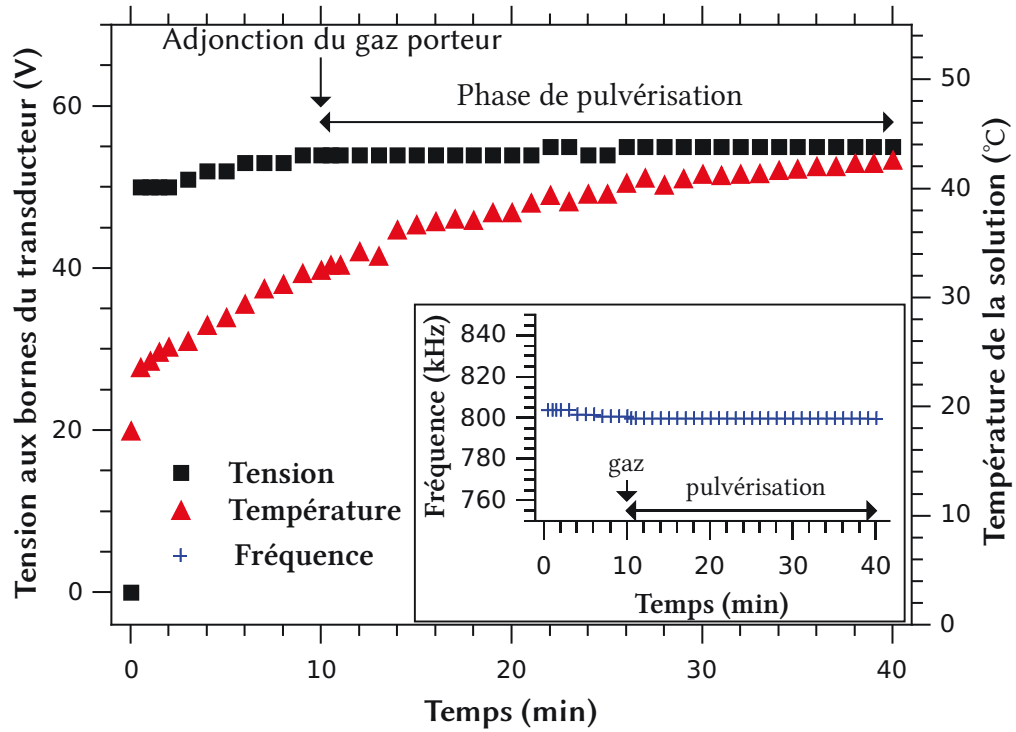


FIGURE II.4 – Caractéristiques du transducteur piézoélectrique.

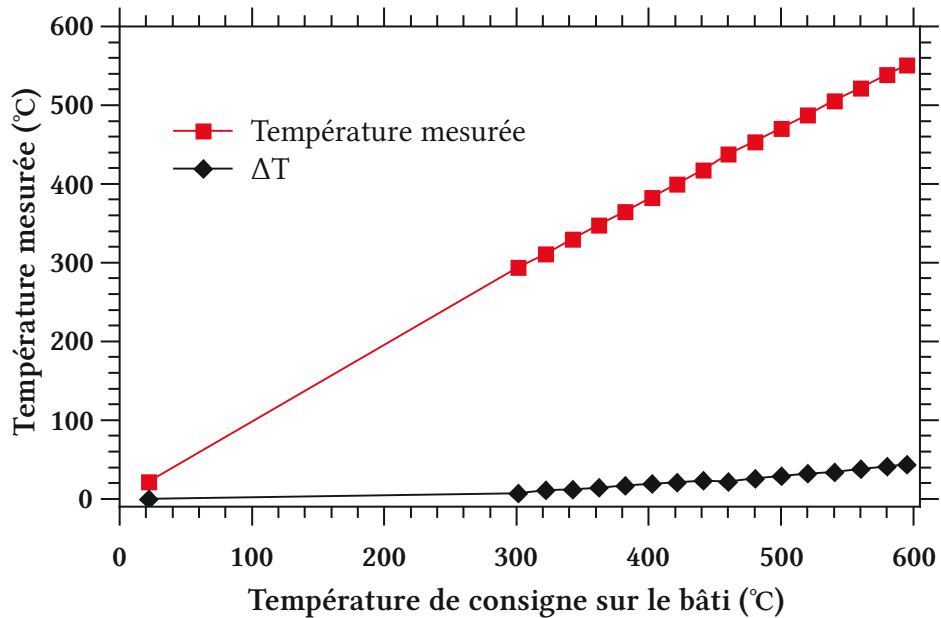


FIGURE II.5 – Courbe d'étalonnage du thermocouple du bâti Do7.

Dans cette troisième partie suite à la présentation du bâti de synthèse nous allons aborder les différents moyens de caractérisation des échantillons (morphologie, composition, luminescence. . .) utilisés durant ces travaux.

II.3 Caractérisation

II.3.1 Étude de la morphologie

La morphologie des échantillons a été étudiée à l'aide de microscopies électronique et à force atomique, les instruments utilisés et leurs caractéristiques seront brièvement décrits dans les sections suivantes.

II.3.1.a Microscopie électronique à balayage (MEB)

II.3.1.a.i Philips XL-30 Le MEB Philips XL-30 a pour source d'électrons un fil de tungstène soumis à une tension pouvant atteindre 30 kV. L'enceinte est placée sous un vide d'au moins 10^{-2} Pa grâce à une pompe à diffusion. Ce microscope est équipé de détecteurs d'électrons secondaires, d'électrons rétro-diffusés ainsi que d'une analyse dispersive en énergie (Energy Dispersive X-ray spectrometry ou EDX).

II.3.1.a.ii FEI Quanta FEG 250 Le MEB FEI Quanta FEG 250 est un microscope doté d'un canon à effet de champ à cathode chaude pour l'émission des électrons. La tension accélératrice peut atteindre 30 kV sous haut vide 10^{-4} Pa. Cet appareil est équipé d'un détecteur Everhart-Thornley pour les électrons secondaires et d'un détecteur d'électrons rétro-diffusés, ainsi que d'un EDX.

II.3.1.b Microscopie électronique en transmission (TEM)

Les analyses TEM à haute résolution ont été réalisées au LMGP sur un microscope Jeol-2010 fonctionnant avec une tension d'accélération de 200 kV qui permet d'obtenir une résolution de Scherzer d'environ 1,9 Å. Les images de films minces présentées dans ce travail ont été réalisées sur des échantillons amincis mécaniquement jusqu'à une épaisseur d'environ 5 µm à 10 µm à l'aide de la technique du tripode. Ensuite, l'épaisseur de l'échantillon est finalisée par amincissement ionique à l'aide d'un faisceau d'ions argon afin d'obtenir un film très mince, d'environ 50 nm d'épaisseur, permettant la transmission des électrons.

II.3.1.c Microscope à force atomique (AFM)

L'AFM utilisé dans ces travaux est un microscope nanoscope IIIA 3100 de Digital Instrument qui a permis d'imager la surface des échantillons et de mesurer leur rugosité. Une pointe très fine fixée au bout d'un levier élastique (cantilever) va balayer la surface de l'échantillon. Les interactions atomiques (répulsion ou attraction) entre cette pointe et la surface de l'échantillon induisent une déflexion du cantilever, laquelle est détectée à l'aide de photodiodes enregistrant le rayonnement lumineux d'un laser se réfléchissant à l'extrémité du cantilever (au dessus de la pointe). Le signal reçu par les photodiodes permet de retranscrire une image topographique de la zone analysée, dont la couleur est fonction de la variation de hauteur de la pointe. Les imageries AFM ont été effectuées en mode « tapping » avec un microscope nanoscope IIIA 3100 de Digital Instrument équipé de pointes en nitrure de silicium dont le rayon de courbure est d'environ 15 nm. Ces mesures permettent aussi de déterminer la rugosité des surfaces, laquelle s'exprime notamment par la rugosité RMS (de l'anglais Root Mean Square) dont le calcul s'effectue à l'aide de l'équation II.3. Z_m est la valeur moyenne des hauteurs sur la surface analysée, Z_i est la valeur courante de la hauteur et n le nombre de points de mesures.

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Z_i - Z_m)^2}{n - 1}} \quad (\text{II.3})$$

II.3.2 Caractérisation physico-chimique

II.3.2.a Diffraction aux rayons X

La structure cristallographique des échantillons a été étudiée à l'aide de la méthode de diffraction des rayons X. Les échantillons sont soumis à un flux de rayons X qui sont diffractés selon la loi de Bragg (relation II.4) où d_{hkl} est la distance interréticulaire, λ est la longueur d'onde utilisée, θ le demi-angle de diffraction des rayons X et n est un nombre entier représentant l'ordre de diffraction.

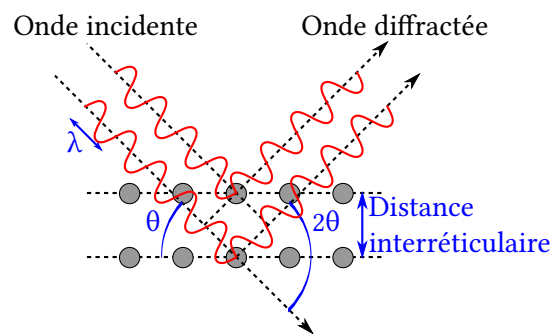


FIGURE II.6 – Diffraction

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.4})$$

L'appareil utilisé dans ces travaux est un diffractomètre D8 Advance série II fabriqué par Bruker et acquis par le LMGP en 2009. Il est équipé d'un générateur de rayons X K α_1 du cuivre à une tension de 40 kV à une intensité de 40 mA émettant grâce à la raie $K\alpha_1$ du cuivre à 0,154 06 nm. L'ensemble de détection est constitué d'un monochromateur primaire en germanium et d'un détecteur linéaire 1D LynxEye de 192 canaux couvrant 3° en 2θ .

II.3.2.b Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

La technique de spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet d'analyser les propriétés chimiques et structurales des couches minces. Cette technique est basée sur l'absorption infrarouge causée par des vibrations caractéristiques de liaisons chimiques au sein des couches. Le spectromètre FTIR est constitué d'une lame séparatrice de faisceau, d'un miroir fixe et d'un miroir mobile formant un interféromètre de Michelson. Les couches minces sont étudiées en transmission, le faisceau incident traverse l'échantillon et l'intensité résultante est enregistrée. Cette méthode impose que le substrat soit transparent dans la gamme infrarouge pour ne pas perturber les mesures en absorbant à la place des couches minces. Les substrats issus de wafers de silicium monocristallins répondent à cet impératif. L'intensité du faisceau frappant le détecteur est mesurée comme étant une fonction de la différence des chemins optiques entre les miroirs fixe et mobile puis, selon une transformée de Fourier, elle est transcrite en un spectre représentant l'intensité transmise du faisceau incident en fonction de son nombre d'onde.

Dans ces travaux les mesures ont été réalisées avec un spectromètre Bio-Rad FTS-165 offrant une gamme spectrale de 4000 cm^{-1} à 250 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . L'acquisition des spectres est réalisée sous flux d'air sec avec 300 balayages (interférogrammes) par spectre. Les spectres sont analysés après soustraction du spectre du substrat de silicium nu.

II.3.2.c Analyse de la composition des couches minces

II.3.2.c.i Analyse dispersive en longueur d'onde L'analyse EDX permet une analyse des éléments présents dans l'échantillon. Au cours de l'interaction entre les électrons et la matière des électrons incidents cèdent une part de leur énergie cinétique aux atomes à analyser et provoquent l'éjection d'un de leurs électrons. L'atome ainsi ionisé se désexcite en réorganisant son cortège électronique avec un électron de couche supérieure qui descend occuper l'emplacement laissé vacant. Ce processus produit soit l'émission d'un photon X soit d'un électron Auger. L'énergie du rayonnement X émis est la signature de l'élément concerné et des couches électroniques mises en jeu, permettant l'identification chimique des

éléments de la couche étudiée. Cependant cette identification n'est possible que si l'énergie apportée par le flux incident est supérieure à l'énergie d'ionisation du niveau électronique considéré. Par exemple, la raie $K\alpha_1$ du titane ($Z = 22$) a une énergie d'ionisation de 4,51 keV, il faut au moins une tension d'accélération de 4,51 kV. Dans la pratique, une tension d'accélération de 2 à 3 fois l'énergie de la transition recherchée est nécessaire pour obtenir une bonne statistique sans temps de comptage excessif.

II.3.2.c.ii Microsonde La composition des échantillons a été mesurée grâce à la technique de microsonde de Castaing au CMTC. Le CMTC est équipé d'une microsonde électronique CAMECA SX50. Cet appareil dispose de quatre spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS) avec cristaux conventionnels ou multi-couches. En réalisant des mesures à différentes tensions et par utilisation du logiciel Stratagem il est possible de déterminer l'épaisseur massique et la composition des couches minces élaborées. Cette méthode a une précision de l'ordre de quelques centièmes de pourcent et est donc plus précise que l'EDX qui a une précision de l'ordre du pourcent.

II.3.2.d Mesure de l'épaisseur des couches minces

II.3.2.d.i Teintes de Newton Les teintes de Newton permettent d'estimer l'épaisseur des couches. En effet leurs couleurs sont liées à des phénomènes d'interférences lumineuses. Le calcul de la différence de chemin optique au sein de la couche (FIGURE II.7) permet de trouver la relation II.5 liant la longueur d'onde λ de la lumière, l'épaisseur d de la couche et l'indice de la couche mince. Ces interférences sont périodiques et donnent lieu à plusieurs ordres de diffraction, notés m .

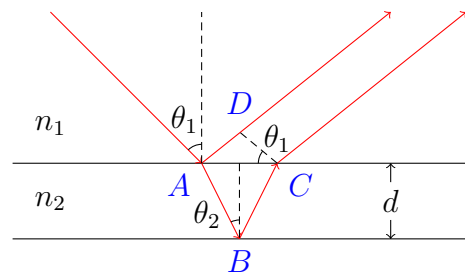


FIGURE II.7 – Chemin optique dans une couche mince.

$$2n_2d \cos \theta_2 = m\lambda \tag{II.5}$$

La phase anatase du dioxyde de titane présente un indice de réfraction de 2.65 (TABLE I.1 page 15). Cette valeur est donnée pour le massif. Les couches minces synthétisés par CVD auront des propriétés inférieurs à celles du massif, notamment à cause de porosités dans les films. En conséquence, la TABLE II.3 page suivante est calculée à partir d'un indice de 2, 5.

II.3. CARACTÉRISATION

Ordre	Couleur	Épaisseur (nm)	Ordre	Couleur	Épaisseur (nm)		
I	brun-roux	29	I	bleu grisâtre	394		
	brun	41		bleu-vert	418		
II	violet	58	VI	jaunâtre	447		
	bleu roi	70		orange	464		
	bleu clair	87		saumon	476		
	jaune paille	99		rouge-violet	493		
	doré	116		violet	499		
	or + jaune orangé	128		bleu-violet	505		
	orange à melon	145		bleu	516		
	fuschia	157		bleu-vert	534		
	III	bleu à bleu-violet		174	VII	jaune-vert mat	551
		bleu azur		180		jaune à jaunâtre	563
bleu à bleu-vert		186	orange	574			
vert clair		197	rose incarnat	580			
vert à jaune-vert		203	violet-rouge	592			
jaune-vert		209	rouge-violet	609			
vert-jaune		215	violet	615			
jaune citron		226	bleu-violet	621			
orange clair		238	vert	638			
rose vif		244	jaune-vert	644			
violet-rouge		255	vert	650			
rouge-violet		267	VIII	violet		684	
IV		violet éclatant		273		rouge-violet	690
		bleu-violet	278	violet-rouge		702	
	bleu	284	rose chair à saumon	719			
	bleu-vert	290	orange	725			
	vert gazon	302	jaunâtre	742			
	jaune-vert	313	bleu ciel à vert-bleu	766			
	vert-jaune	325	orange	812			
	jaune à jaunâtre	331	IX	violet	841		
orange clair	336	bleu-violet		847			
rose chair	348	bleu		870			
V	violet-rouge	365		jaune-vert mat	893		

TABLE II.3 – Échelle des teintes de Newton pour un indice de 2, 5.

II.3.2.d.ii MEB-FEG Le MEB FEI Quanta FEG 250 permet de faire des images à haute résolution et la mesure d'épaisseurs sur les échantillons est possible. Les échantillons sont d'abord clivés et sont montés dans le MEB sur la tranche, la différence de contraste entre le substrat silicium et la couche mince permet la mesure d'épaisseur de celle-ci.

II.3.3 Caractérisations optiques

II.3.3.a Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique de caractérisation et d'analyse de surface, fondée sur le changement d'état de polarisation de la lumière par réflexion sur une surface plane. Dans ces travaux la technique d'ellipsométrie nous a servi à mesurer l'épaisseur et l'indice n des couches minces. L'ellipsométrie mesure la réflectance complexe ρ qui est le rapport des amplitudes des composantes parallèle r_p et perpendiculaire r_s de la lumière polarisée (relation II.6). Elle est paramétrée par les deux angles ellipsométriques Ψ et Δ .

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi) \exp^{i\Delta} \quad (\text{II.6})$$

Ici les valeurs des angles Ψ et Δ permettront de juger de la validité de la mesure s'ils ne prennent pas de valeurs aberrantes. Le processus expérimental de cette mesure d'épaisseur impose de connaître l'indice de réfraction du matériau et d'avoir une idée de l'épaisseur des couches (par exemple avec les teintes de Newton). En effet la valeur trouvée par le programme de l'ellipsomètre donne une valeur d'épaisseur liée à un déphasage et donc asservie à un modulo. Expérimentalement, ce modulo correspond à un ordre de diffraction. L'ellipsomètre utilisé est un modèle Sentech à une longueur d'onde de 632,8 nm et à un angle d'incidence de 70°.

II.3.3.b Spectrophotomètre λ 950

Cet appareil permet d'effectuer des mesures dans la gamme de longueur d'onde de 230 nm à 2500 nm. La lumière produite par une lampe deutérium (UV) ou halogène (visible et IR) passe par deux monochromateurs puis par un hacheur, qui permet d'envoyer le faisceau alternativement vers une référence (directement vers le détecteur dans notre cas) ou vers l'échantillon. La lumière est détectée par un photomultiplicateur (UV-visible) ou un capteur InGaAs (proche infrarouge). Les composantes totales de la transmittance et de la réflectance ont été obtenues en équipant le spectrophotomètre d'une sphère intégrante qui permet de collecter la lumière dans toutes les directions de l'espace.

II.3.3.c Montage utilisés au LPCML

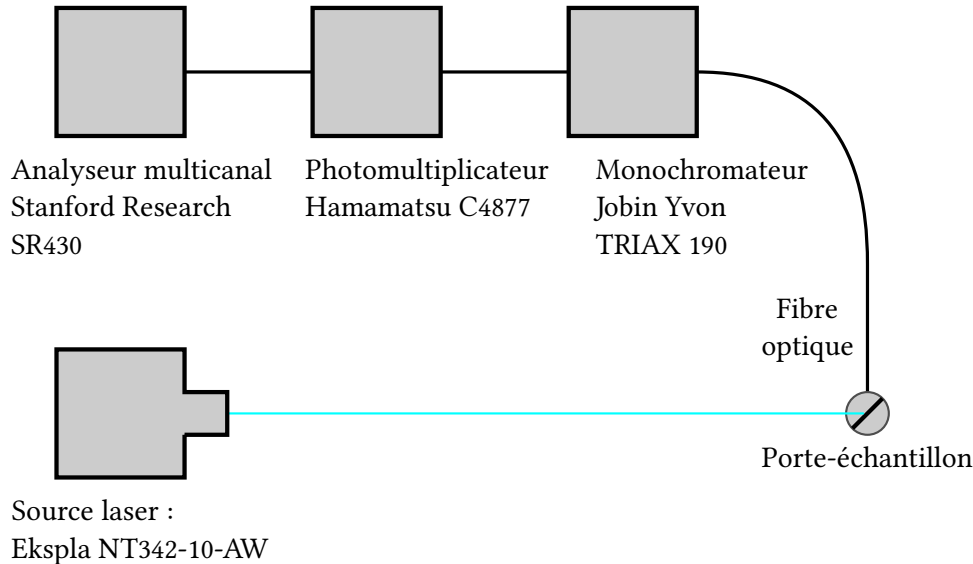


FIGURE II.8 – Schéma du montage pour les expériences de luminescence.

Le spectromètre utilisé au LPCML a été conçu et monté au laboratoire et est schématisé FIGURE II.8. Il est constitué d'une source laser Ekspla NT342-10-AW accordable, d'un monochromateur Horiba Jobin Yvon TRIAX 190, d'un photomultiplicateur Hamamatsu E2762506 et d'un analyseur multicanal Stanford Research SR430. La source laser est accordable de 210 nm à 2600 nm grâce à un oscillateur paramétrique optique. L'oscillateur est pompé par un laser Nd :YAG et produit deux ondes de fréquences inférieures (onde signal et onde complémentaire) par une interaction de type optique non-linéaire. La somme des fréquences des ondes produites doit être égale à la fréquence de la pompe pour des raisons de conservation de l'énergie :

$$f_{pompe} = f_{signal} + f_{complémentaire} \quad (\text{II.7})$$

La source laser peut délivrer jusqu'à 4 μJ de puissance dans la région UV et 40 mJ dans la région visible [Ekspla, 2011] avec des impulsions d'une durée de 7 ns à une fréquence de 10 Hz. La source laser est refroidie grâce à un circuit d'eau. Le monochromateur permet une résolution de 0,3 nm grâce à ses réseaux, ses fentes peuvent s'ouvrir jusqu'à 2 mm [Horiba Jobin Yvon, 2003]. Le photomultiplicateur est refroidi par des éléments Peltier [Hamamatsu, 2005]. L'analyseur multicanal permet d'enregistrer le déclin de fluorescence. Il permet d'accumuler jusqu'à 32000 coups dans des canaux d'une largeur variant de 5 ns à

10 ms [Stanford Research, 2011]. Ce dispositif est également doté d'une sphère intégrante modèle Labsphere RTC-060-SF qui a permis de mesurer des rendements quantiques pour les couches minces [de Mello *et al.*, 1997].

II.3.3.d Spectromètre utilisé au CEA

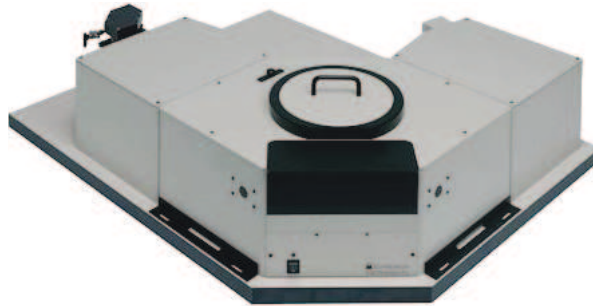


FIGURE II.9 – Spectromètre Edinburgh Instruments F920.

Le spectromètre utilisé au CEA est un modèle commercial Edinburgh Instruments F920. La source lumineuse est une lampe Xénon d'une puissance de 450 W. Le détecteur est un photomultiplicateur Hamamatsu F2658P refroidi par des éléments Peltier et sensible de 200 nm à 1050 nm.

II.4 Conclusion

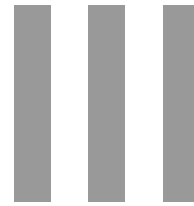
Ce chapitre a permis de présenter le réacteur de dépôt ainsi que les précurseurs et solvants utilisés pour synthétiser les couches minces. Les différents moyens de caractérisation utilisés ont également été présentés et leurs résultats seront exposés avec les conditions expérimentales de synthèse détaillées dans le chapitre suivant.

Bibliographie

- [Aesar, 2010] AESAR, A. (2010). Fiche technique de sécurité – butanol. II.2.3.a
- [de Mello *et al.*, 1997] de MELLO, J. C., WITTMANN, H. F. et FRIEND, R. H. (1997). An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency. *Advanced Materials*, 9(3):230–232. II.3.3.c
- [Ekspla, 2011] EKSPLA (2011). Fiche technique – NT342-10-AW. II.3.3.c
- [Hamamatsu, 2005] HAMAMATSU (2005). Fiche technique – E2762506. II.3.3.c
- [Horiba Jobin Yvon, 2003] HORIBA JOBIN YVON (2003). Fiche technique – TRIAX 190. II.3.3.c
- [Lang, 1962] LANG, R. J. (1962). Ultrasonic atomization of liquids. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 34(1):6–8. II.2.2
- [Lierke et Griebshammer, 1967] LIERKE, E. et GRIESSHAMMER, G. (1967). The formation of metal powders by ultrasonic atomization of molten metals. *Ultrasonics*, 5(4):224 – 228. II.2.2
- [Merk, 1993] MERK (1993). Fiche de sécurité chimique – acétylacétone. II.2.3.a
- [Qi *et al.*, 2008] QI, A., YEO, L. Y. et FRIEND, J. R. (2008). Interfacial destabilization and atomization driven by surface acoustic waves. *Phys. Fluids*, 20(7):074103. II.2.2
- [Stanford Research, 2011] STANFORD RESEARCH (2011). Fiche technique. II.3.3.c
- [Viguié et Spitz, 1975] VIGUIÉ, J. et SPITZ, J. (1975). Chemical vapor deposition at low temperatures. *J. Electrochem. Soc.*, 122(4):585. II.2.1
- [Vukasinovic *et al.*, 2007] VUKASINOVIC, B., SMITH, M. K. et GLEZER, A. (2007). Mechanisms of free-surface breakup in vibration-induced liquid atomization. *Phys. Fluids*, 19(1):012104. II.2

*Fût-ce en mille éclats
elle est toujours là -
la lune dans l'eau !*

Ueda Chôshû



Élaboration et propriétés structurales

CE TROISIÈME CHAPITRE présentera les conditions d'élaboration des couches minces ainsi que leurs propriétés structurales. Elles seront étudiées à l'aide de mesure en diffractométrie aux rayons X, par microsonde de Castaing, par microscopie à force atomique, par spectroscopie infrarouge ainsi que par les deux microscopies électroniques, à balayage et en transmission.

Sommaire

III.1 Croissance des couches minces de TiO₂ dopées	51
III.1.1 Solution	51
III.1.2 Vitesse de croissance	55
III.1.3 Dopage	56
III.1.4 Morphologie	59
III.1.4.a MEB	60
III.1.4.b AFM	65
III.1.5 Microstructure	67
III.1.5.a DRX	67
III.1.5.b FTIR	69
III.1.5.c TEM	71
III.2 Croissance des couches minces de Y₂O₃ dopées	73
III.2.1 Solution	73
III.2.2 Vitesse de croissance	74
III.2.2.a FTIR	75
III.2.3 Dopage	76
III.2.4 Morphologie	78
III.2.5 Microstructure	78
III.3 Conclusion	80
Bibliographie	81

Figures

III.1 Titanyl(bis)acétylacétonate.	51
III.2 Terre rare (III) (tris)acétylacétonate.	51
III.3 Tris(2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptanedionato) thulium.	52
III.4 ATG des précurseurs thulium et ytterbium de type TMHD	53
III.5 Analyse thermo-gravimétrique des précurseurs titanyl et d'ytterbium de type	54
III.6 Vitesse de croissance des couches minces en fonction de la température de synthèse.	55
III.7 Efficacité de dopage des terres rares en fonction de la température.	57
III.8 Série de dépôt mono-dopés Yb ³⁺ et Tm ³⁺ en matrice TiO ₂ à 400 °C.	58
III.9 Efficacité relative des précurseurs des dopants terres rares dans TiO ₂ pour des synthèses à 400 °C.	58
III.10 Efficacité des précurseurs terres rares par rapport au précurseur de la matrice pour des synthèses à 400 °C pour TiO ₂	59

III.11	Taux de terres rares dans la couche mince TiO ₂ en fonction de l'épaisseur mesurée par microsonde en différents points de l'échantillon (dessin en encart).	60
III.12	Images (x1000) de la surface d'une série en température d'échantillons.	61
	(a) 350 °C	61
	(b) 400 °C	61
	(c) 450 °C	61
	(d) 500 °C	61
	(e) 550 °C	61
	(f) 600 °C	61
III.13	Images (x50 000) de la surface d'une série en température d'échantillons.	62
	(a) 350 °C	62
	(b) 400 °C	62
	(c) 450 °C	62
	(d) 500 °C	62
	(e) 550 °C	62
	(f) 600 °C	62
III.14	Images MEB des bouloches, échantillons synthétisés à 500 °C.	64
	(a) Surface avec peu de bouloches (120 min, 0,01 mol.l ⁻¹).	64
	(b) Surface avec beaucoup de bouloches (30 min, 0,03 mol.l ⁻¹).	64
	(c) Agrandissement d'une bouloche.	64
	(d) Zoom sur l'ancrage d'une bouloche dans la couche mince.	64
III.15	Images sur la tranche des couches minces TiO ₂	65
	(a) Échantillon brut.	65
	(b) Échantillon recuit.	65
III.16	Images AFM de la surface en dehors des bouloches.	66
	(a) 350 °C brut	66
	(b) 350 °C recuit	66
	(c) 450 °C brut	66
	(d) 450 °C recuit	66
	(e) 550 °C brut	66
	(f) 550 °C recuit	66
III.17	Diffractogramme des couches synthétisées sans recuit.	67
III.18	Effet des recuits sur la phase des couches.	69
III.19	Diffractogramme en incidence rasante de couche recuite (800 °C - 1 h) TiO ₂ :Tm,Yb fortement dopée.	70

CHAPITRE III. ÉLABORATION ET PROPRIÉTÉS STRUCTURALES

III.20 Spectres FTIR d'une couche mince TiO_2 brute et recuite.	70
III.21 Images et clichés de diffraction par TEM	72
(a) Couche mince TiO_2 pure ($\text{TiO}_2\text{-o6R1}$).	72
(b) Cliché de diffraction anatase.	72
(c) Couche mince $\text{TiO}_2\text{Tm}_{(2,0\%)}\text{Yb}_{(1,4\%)}\text{-24R1}$	72
(d) Cliché de diffraction anatase.	72
(e) Couche mince $\text{TiO}_2\text{Tm}_{(3,7\%)}\text{Yb}_{(4,7\%)}\text{-41R1}$	72
(f) Cliché de diffraction anatase et pyrochlore.	72
III.22 Yttrium (III) (tris)acétylacétonate.	73
III.23 ATG du précurseur yttrium de type ACAC	74
III.24 Spectres FTIR de couches minces Y_2O_3 à différentes température de synthèse.	75
III.25 Efficacité des précurseurs terres rares par rapport au précurseur de la matrice pour des synthèses à 540°C pour Y_2O_3	76
III.26 Efficacité relative des précurseurs des dopants terres rares dans Y_2O_3 pour des synthèses à 540°C	77
III.27 Taux de terres rares dans la couche mince Y_2O_3 en fonction de l'épaisseur mesurée par microsonde en différents points de l'échantillon (dessin en encart).	77
III.28 Images de la surface des couches minces Y_2O_3	78
(a) Synthèse à 450°C	78
(b) Synthèse à 540°C	78
III.29 Effet du recuit sur les couches Y_2O_3	79
III.30 Diffractogramme des couches Y_2O_3 dopées Tb et Yb recuites à 800°C pendant 1 h.	79

Tableaux

III.1 Récapitulatif des précurseurs utilisés.	52
III.2 Masse molaire des précurseurs et des oxydes associés.	54
III.7 Caractéristiques du précurseur de l'yttrium.	73
III.8 Masse molaire du précurseur Y et de l'oxyde associé.	74

III.1 Croissance des couches minces de dioxyde de titane dopées

III.1.1 Solution

Le précurseur utilisé pour la matrice de dioxyde de titane est le titanyl(bis) acétylacétonate (TiO AcAc, FIGURE III.1) de formule chimique $\text{TiO}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ [Strem, 2004a]. Il se présente sous forme de poudre et est dissous dans du butanol à une concentration de $0,03 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

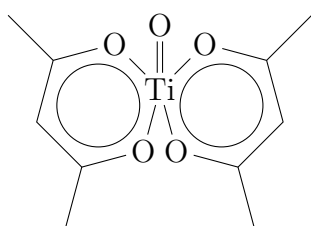


FIGURE III.1 – Titanyl(bis)acétylacétonate.

Pour les dopants terres rares thulium et ytterbium nous avons commencé notre étude par des précurseurs AcAc (FIGURE III.2) hydratés de compositions chimiques $\text{Tm}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [Strem, 2004b] et $\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ respectivement [Strem, 2004e]. Nous avons également testé des précurseurs tétraméthylheptanedionate (TMHD, FIGURE III.3 page suivante) de composition chimique $\text{Tm}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ [Strem, 2004c] et $\text{Yb}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$.

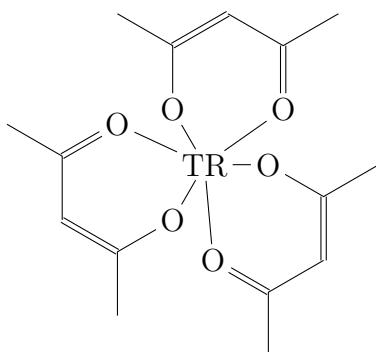


FIGURE III.2 – Terre rare (III) (tris)acétylacétonate.

La TABLE III.1 page suivante récapitule les propriétés des précurseurs utilisés d'après le fournisseur. Cependant ces données sont parcellaires et nous avons fait des analyses supplémentaires sur les poudres des précurseurs. Elles ont été

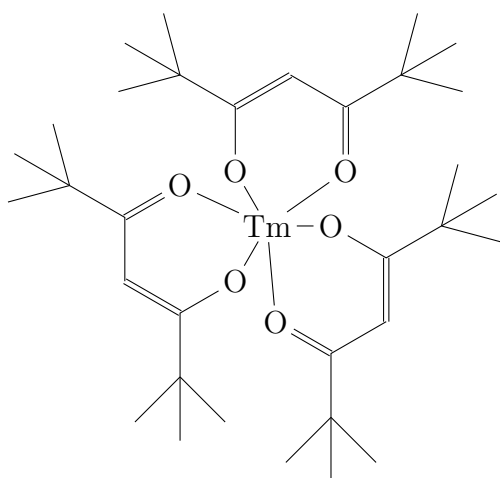


FIGURE III.3 – Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) thulium.

Précurseur	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)	Pureté (%)	Numéro CAS
TiO AcAc	184	pas de donnée	>95	14024-64-7
Tm TMHD	170	280 °C	98	15631-58-0
Yb AcAc	pas de donnée	pas de donnée	99,9	14284-98-1

TABLE III.1 – Récapitulatif des précurseurs utilisés.

caractérisées par analyse thermo-gravimétrique (ATG) au laboratoire SYMME de l'université de Savoie.

Les résultats des analyses pour les précurseurs de type TMHD pour le thulium et l'ytterbium sont représentés FIGURE III.4 page suivante. Nous remarquons que pour le thulium TMHD et l'ytterbium TMHD le flux de chaleur marque un pic endothermique à 175 °C qui est en accord avec la température du fusion donnée par le fournisseur. De plus pour le thulium nous observons un pic endothermique à 100 °C associé avec une faible perte de masse qui correspond à l'évaporation des molécules d'eau. Pour les deux précurseurs TMHD nous observons une perte de masse presque totale entre 250 °C et 350 °C qui correspond à l'évaporation du précurseur. Cette évaporation au delà de 350 °C font d'eux de bons précurseurs pour les synthèses AAMOCVD.

Les résultats des analyses pour les précurseurs de type AcAc pour le titanyl et l'ytterbium sont représentés FIGURE III.5 page 54. Contrairement aux TMHD les flux de chaleur des précurseurs titane et ytterbium AcAc ne présentent pas de transitions endothermiques marquées mais nous observons des transitions

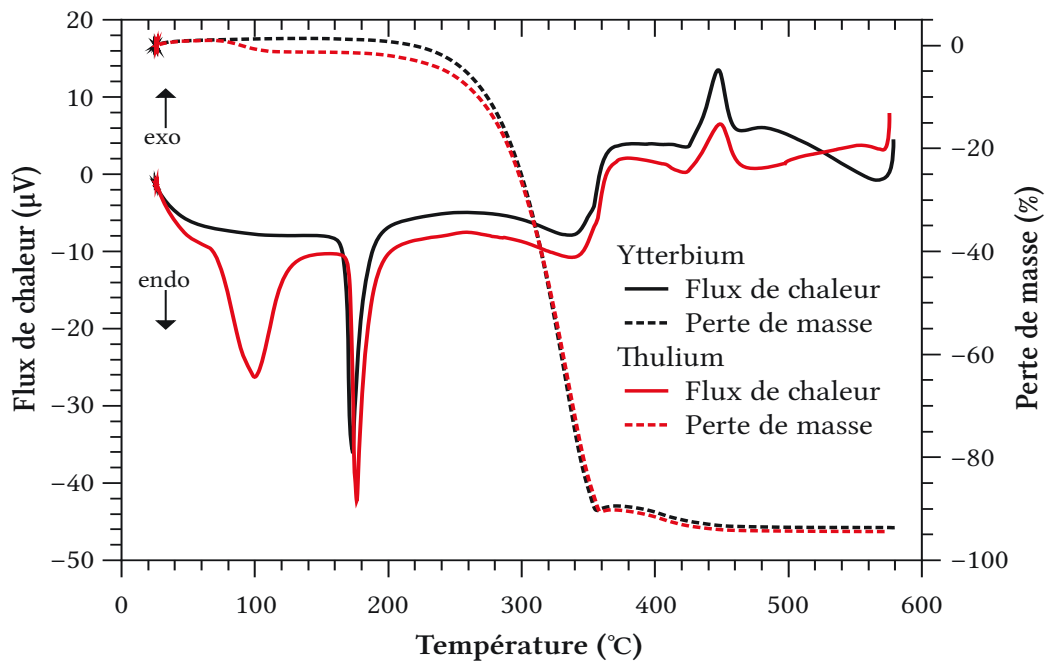


FIGURE III.4 – Analyse thermo-gravimétrique des précurseurs Tm^{3+} et Yb^{3+} de type TMHD.

exothermiques. On note cependant pour l'ytterbium AcAc une perte de masse au voisinage de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ associée à l'évaporation de l'eau. Nous remarquons également que la perte de masse n'est pas totale pour ces deux précurseurs. Le calcul sur les masses molaires des précurseurs et des oxydes de titane (TiO_2) et d'ytterbium (Yb_2O_3) TABLE III.2 page suivante montre que la masse restante correspond à la masse d'oxyde formé par les cations. Pour le précurseur ytterbium AcAc la perte de masse est de 54% ce qui est un bon accord avec le calcul qui aboutit à 58% de ligands en masse. En ce qui concerne le précurseur titanyl AcAc la perte de masse est de 65% pour un calcul donnant 70% . Dans les conditions de l'ATG les deux précurseurs ne sont pas volatiles. Cependant dans le cas de l'AAMOCVD le fait que les précurseurs soient dissous dans du butanol et transportés jusqu'à la zone de réaction sous forme de brouillard font que les conditions d'évaporation par le gradient thermique à proximité immédiate du substrat sont différentes de celle de l'analyse, en particulier par le fait de l'atmosphère de vapeur de butanol et le fait que la poudre de précurseur soit très finement divisée suite à l'évaporation du solvant de chaque gouttelette.

À la suite de cette description de la solution source utilisée pour le dépôt de dioxyde de titane dopé nous nous intéresserons aux paramètres influant sur la vitesse de croissance des couches minces.

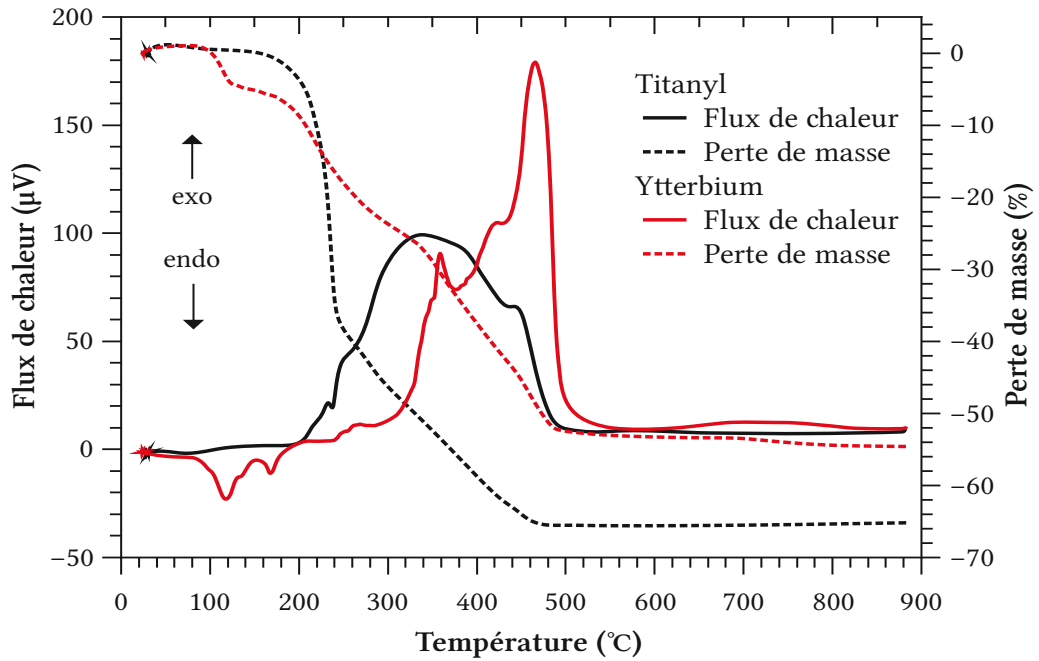


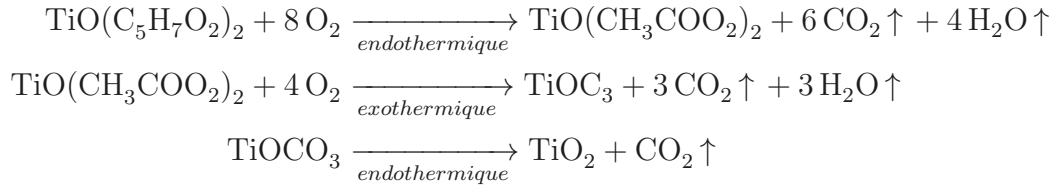
FIGURE III.5 – Analyse thermo-gravimétrique des précurseurs titanyl et d'ytterbium de type AcAc.

Précurseur	Masse molaire du précurseur (gmol)	Masse molaire de l'oxyde (gmol)	Part dans le précurseur	
			Oxyde	Ligands
Yb AcAc	470,36	394,08	42 %	58 %
TiO AcAc	262,08	79,87	30 %	70 %

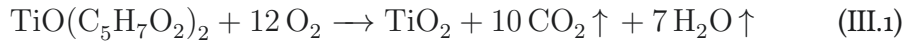
TABLE III.2 – Masse molaire des précurseurs et des oxydes associés.

III.1.2 Vitesse de croissance

La vitesse de croissance des couches minces est principalement gouvernée par la réaction de décomposition du précurseur titanyl AcAc. La décomposition de ce précurseur a été étudiée par [Moses Ezhil Raj *et al.*, 2010] et se déroule en trois étapes :



La réaction bilan est notée ci-après (Équation III.1) :



Les produits de décomposition finaux ne présentent pas de dangerosité et ne feront donc pas l'objet d'un traitement particulier.

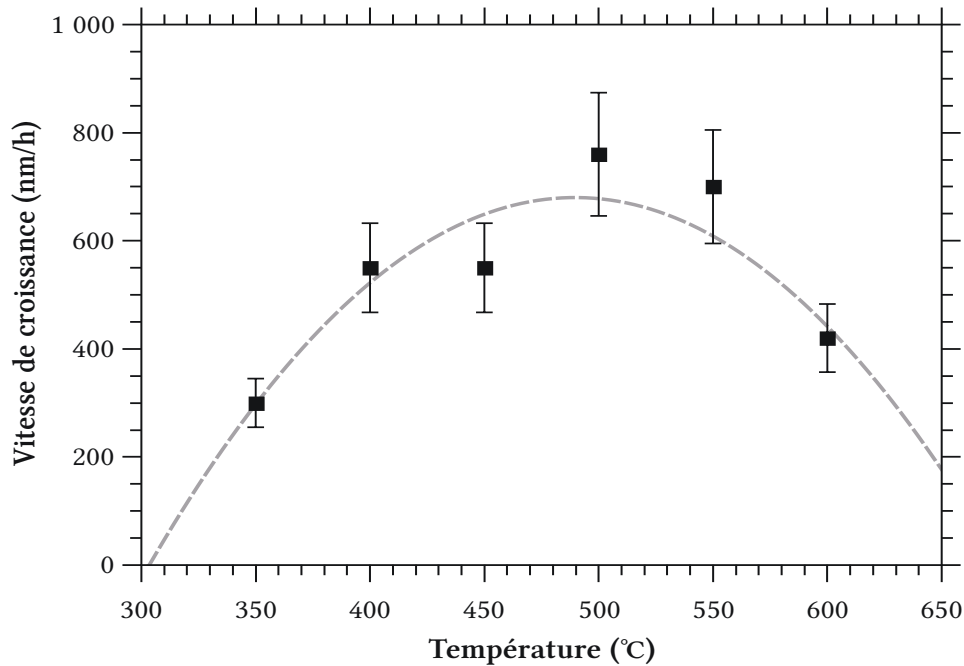


FIGURE III.6 – Vitesse de croissance des couches minces en fonction de la température de synthèse.

L'épaisseur des couches minces a été mesurée par MEB-FEG sur la tranche ; les vitesses de dépôt représentées FIGURE III.6 ont été calculées à partir de ces

valeurs. La précision sur la détermination de l'épaisseur est ainsi de $\pm 10\%$. Il faut en plus tenir compte de la précision sur la consommation de solution lors de la synthèse ce qui conduit à une incertitude sur les vitesses de croissance estimée à $\pm 15\%$. Le comportement de la croissance est différent selon les températures ; la décomposition est activée par la chaleur et par conséquent la vitesse de déposition augmente avec la température jusqu'à son maximum (ici à $500\text{ }^\circ\text{C}$). Ensuite la vitesse de déposition diminue car la réaction de décomposition du précurseur a alors lieu majoritairement en phase gazeuse et conduit à la formation de poudre non-adhérente, d'où une vitesse plus faible à $600\text{ }^\circ\text{C}$.

III.1.3 Dopage

Les compositions des couches minces ont été mesurées par microsonde de Castaing au CMTC. Les échantillons sont préparés sur des plots dédiés à cette mesure avec un témoin de substrat nu. Les taux de dopage présentés ici sont ceux de couches minces recuites mais les mesures de contrôle effectuées n'ont pas montré de différence entre les échantillons bruts et recuits en ce qui concerne leur composition. En effet celle-ci est calculée (Équation III.2) en terme de pourcentage cationique dans la solution ou dans la couche et exclu donc de fait les ligands organiques détruits par les traitements thermiques.

$$T_{RE_1}(\%) = \frac{RE_1}{\Sigma RE + T_i + Y} \times 100 \quad (\text{III.2})$$

L'incertitude est composée d'une partie fixée à $\pm 0,01\%$ correspondant à la précision de l'appareil de mesure (c'est par exemple le taux maximal d'un élément non-présent dans l'échantillon) et d'une partie variable correspondant à l'écart-type moyen d'une série de mesures qui vaut $\pm 15\%$ de la valeur mesurée.

Les premières synthèses en matrice dioxyde de titane dopée ont été faites avec le couple $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Du point de vue de la synthèse les résultats d'incorporation du Pr^{3+} n'étaient pas reproductibles. Le comportement a été amélioré en déposant en présence d'un ajout d'acétylacétone dans la solution sans pour autant être satisfaisant. Les résultats présentés sont donc centrés sur les couches de dioxyde de titane dopées Tm^{3+} , Yb^{3+} uniquement.

Nous avons d'abord cherché à savoir quelle était la température optimale de déposition pour les dopants en matrice de dioxyde de titane. Pour ceci nous avons effectué une série de synthèses en température par paliers de $50\text{ }^\circ\text{C}$ avec la même solution de départ. Cette solution contient en proportion cationique 94% de titane, 3% de Tm^{3+} (précurseur TMHD) et 3% d' Yb^{3+} (précurseur TMHD). Les résultats de cette étude sont présentés FIGURE III.7 page suivante. À toutes les températures le taux de terres rares dans la couche mince est plus faible que le taux en solution, le précurseur de la matrice dioxyde de titane est plus efficace que

les précurseurs de terres rares. Nous remarquons que la température où l'efficacité de déposition pour les deux terres rares est maximale est $400\text{ }^\circ\text{C}$. Quelle que soit la température l'efficacité du précurseur d' Yb^{3+} est approximativement double de celle du thulium.

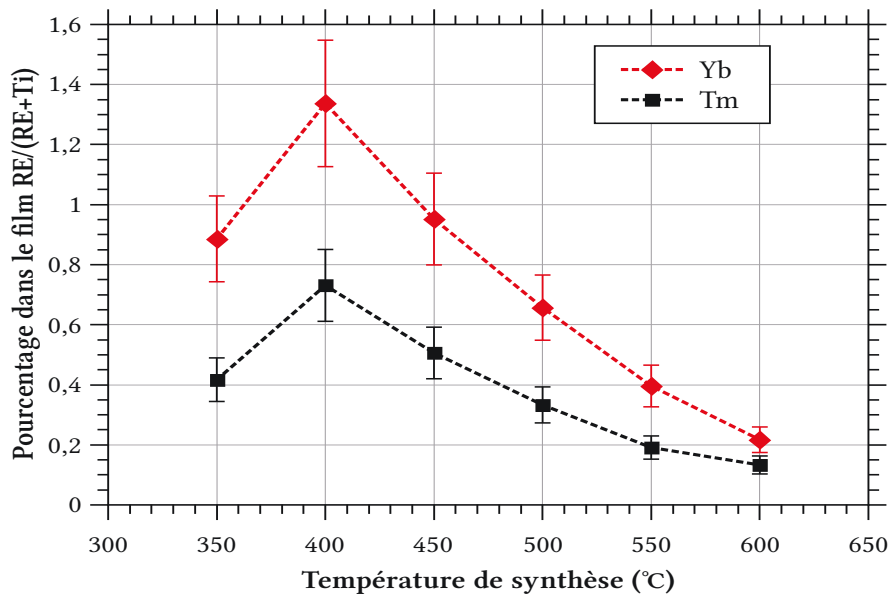


FIGURE III.7 – Efficacité de dopage des terres rares en fonction de la température.

À la température de $400\text{ }^\circ\text{C}$ dans le but de contrôler le dopage en terres rares dans les couches de dioxyde de titane nous avons effectué deux séries d'échantillons mono-dopés Yb^{3+} (cette fois en utilisant le précurseur AcAc) puis Tm^{3+} (précurseur TMHD), avec des concentrations croissantes. Les mesures microsonde de ces couches minces sont présentées FIGURE III.8 page suivante. Contrairement aux couches minces co-dopées de la série en température FIGURE III.7 et à l'exception du dopage maximal à 15 % du Tm^{3+} la réactivité de chacun des précurseurs de terres rares conduit à des compositions semblables dans les films. Cette réactivité proche entre l'ytterbium AcAc et le thulium TMHD est également confirmée dans le cadre des couches minces codopées.

Ainsi la FIGURE III.9 page suivante présente l'efficacité relative des précurseurs terres rares en matrice dioxyde de titane. La série d'échantillons présentée a été réalisée à partir d'une solution à Tm^{3+} constant (5 %) avec une concentration de précurseur d' Yb^{3+} croissante. Les points obtenus se trouvent sur la ligne d'isocomposition entre celle de la solution et celle du film. En complément de cette courbe pour le contrôle de la composition des couches déposées à $400\text{ }^\circ\text{C}$ la FIGURE III.10

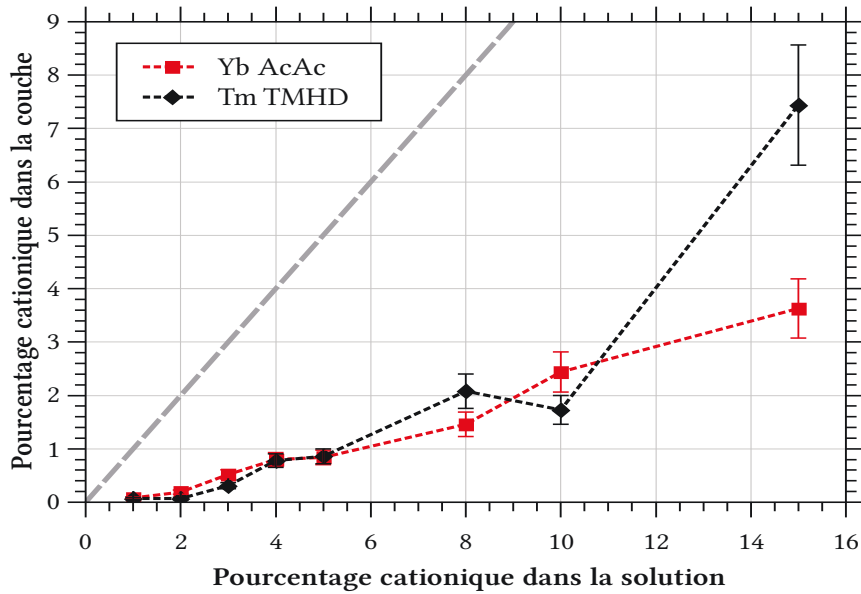


FIGURE III.8 – Série de dépôt mono-dopés Yb^{3+} et Tm^{3+} en matrice TiO_2 à $400\text{ }^\circ\text{C}$.

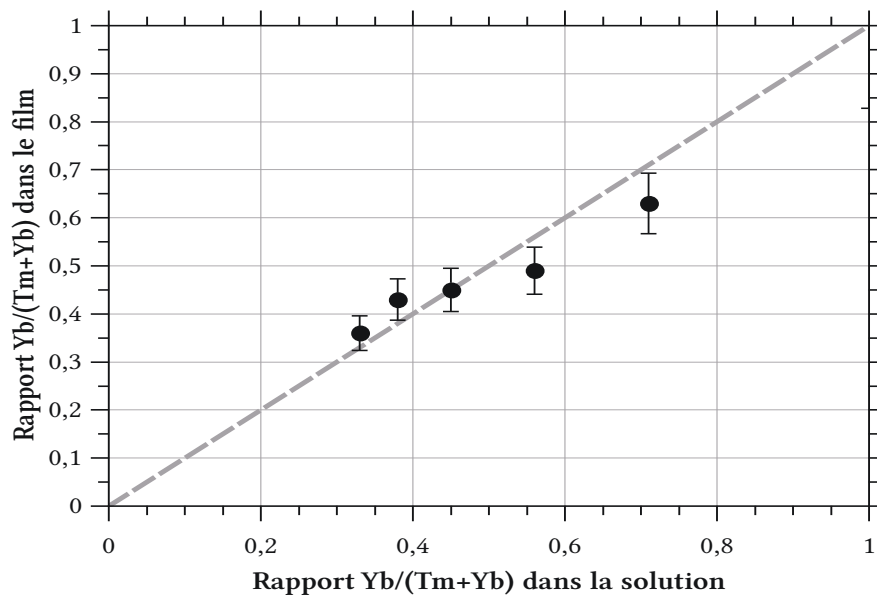


FIGURE III.9 – Efficacité relative des précurseurs des dopants terres rares dans TiO_2 pour des synthèses à $400\text{ }^\circ\text{C}$.

page suivante présente la réactivité des précurseurs de terres rares relativement à celui de la matrice TiO_2 . Nous remarquons que la réactivité du précurseur de la

matrice est bien plus grande que celle des précurseurs des dopants.

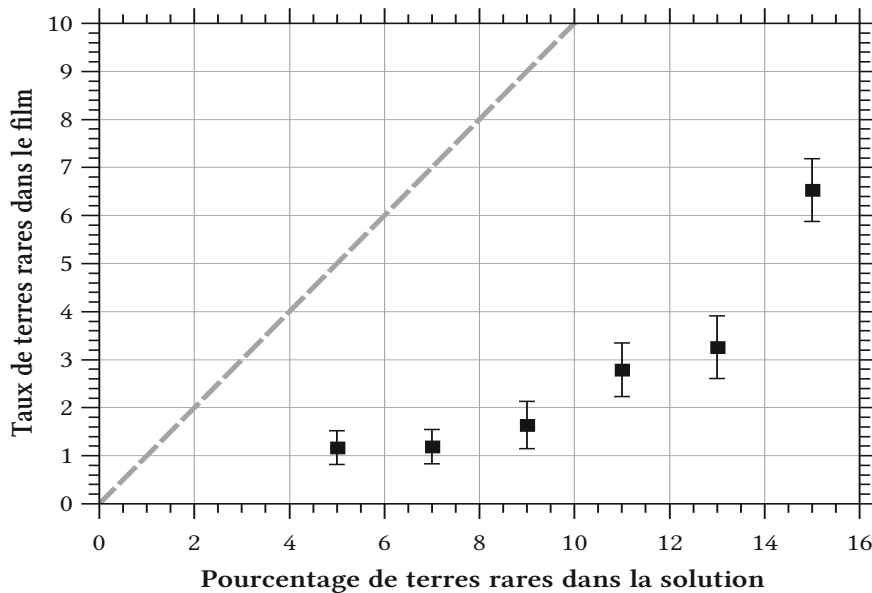


FIGURE III.10 – Efficacité des précurseurs terres rares par rapport au précurseur de la matrice pour des synthèses à 400 °C pour TiO₂ .

Par ailleurs comme le bâti d'élaboration présente une géométrie verticale avec en particulier le flux de vapeur parallèle au substrat, les couches minces ne sont pas complètement homogènes en épaisseur. Cette inhomogénéité d'épaisseur représente jusqu'à 35 % de l'épaisseur maximale de la couche mince (FIGURE III.11 page suivante, échelle des abscisses). Cependant malgré cette inhomogénéité en épaisseur des films minces l'efficacité de dopage est semblable sur toute la surface des échantillons. Même si la géométrie contraint à une distribution inhomogène du brouillard sa composition reste homogène dans les gouttelettes le constituant.

Cette section nous a permis de déterminer les températures optimales pour la vitesse de croissance des couches minces (500 °C) et le dopage (400 °C). Au vu de la relative faible efficacité de dopage nous avons décidé de privilégier cette efficacité à la vitesse de croissance.

III.1.4 Morphologie

Les couches minces peuvent croître selon plusieurs mécanismes qui vont déterminer en partie leur morphologie de surface. il y a trois mécanismes de croissance principaux pour les couches minces :

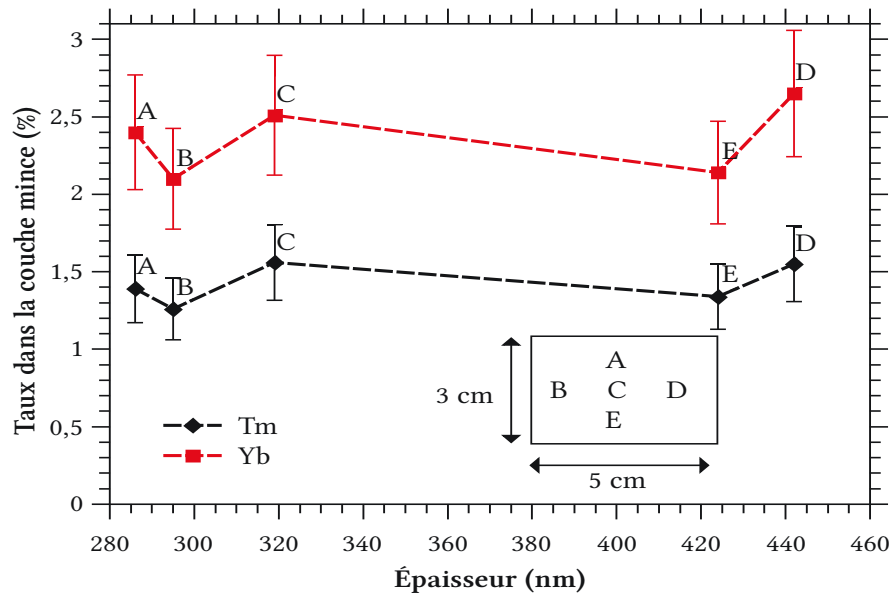


FIGURE III.11 – Taux de terres rares dans la couche mince TiO_2 en fonction de l'épaisseur mesurée par microsonde en différents points de l'échantillon (dessin en encart).

Volmer-Weber : croissance par îlots, les interactions parmi la matière apportée sont prédominantes sur les interactions matière apportée et le substrat.

Frank-van der Merwe : croissance par mono-couches successives, les interactions entre la matière apportée et le substrat sont prédominantes sur les interactions parmi la matière apportée.

Stranski-Krastanov : croissance par mono-couches et îlot, ce mécanisme est l'intermédiaire des deux précédents ; à partir d'une épaisseur critique la croissance planaire devient par îlots.

III.1.4.a MEB

La surface des couches minces de dioxyde de titane change avec la température de synthèse (FIGURE III.12 page suivante). À toutes les températures nous observons la formation de dômes circulaires disséminés sur la surface. La densité de dômes augmente avec la température de synthèse des films.

À plus fort grandissement (FIGURE III.13 page 62) nous pouvons observer que la structure granulaire de la surface des échantillons augmente avec la température de synthèse. En particulier l'échantillon synthétisé à 600°C présente une morphologie de surface très facettée comparée aux échantillons synthétisés à plus faible température.

III.1. CROISSANCE DES COUCHES MINCES DE TiO_2 DOPÉES

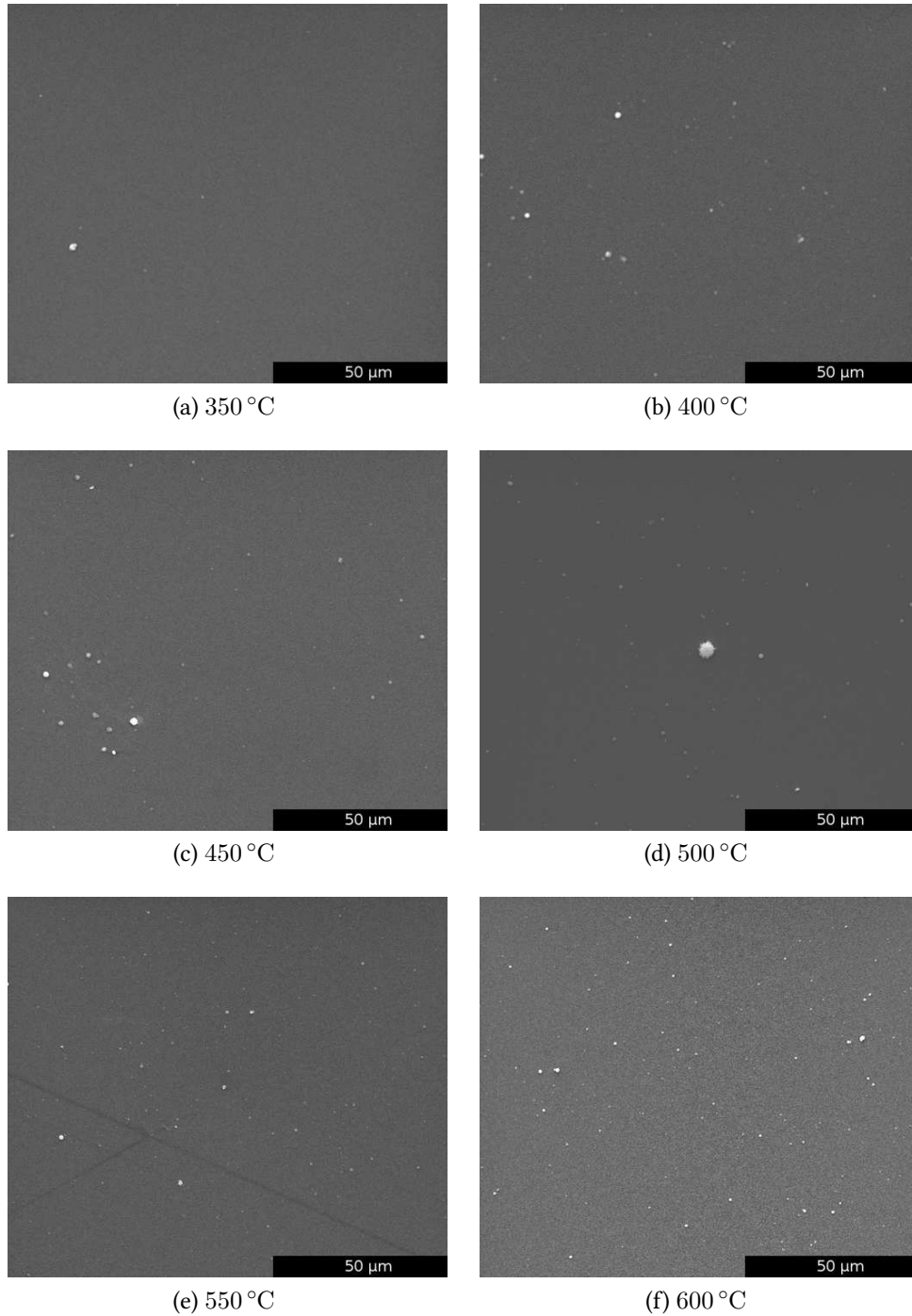


FIGURE III.12 – Images MEB (x1000) de la surface d’une série en température d’échantillons.

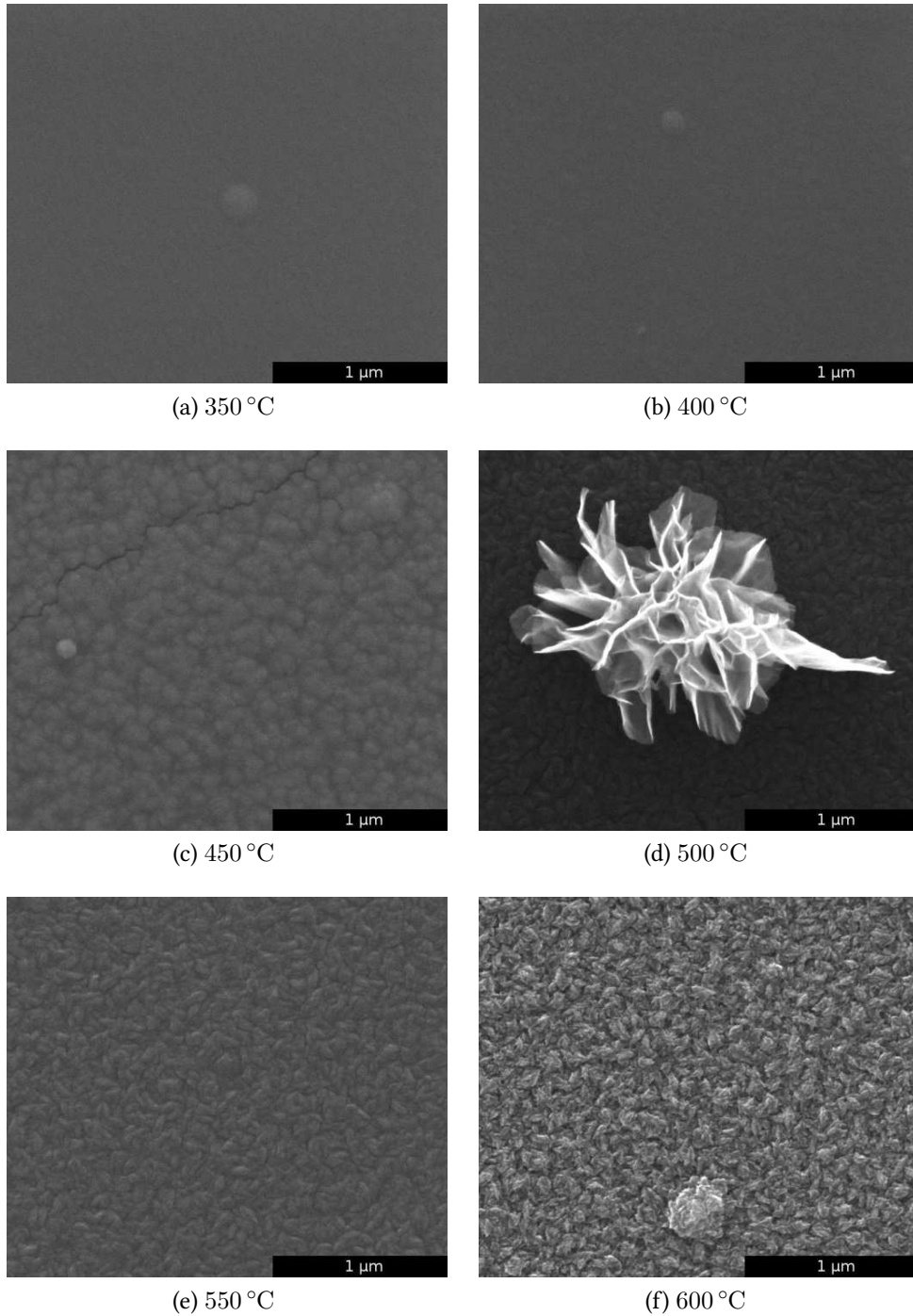
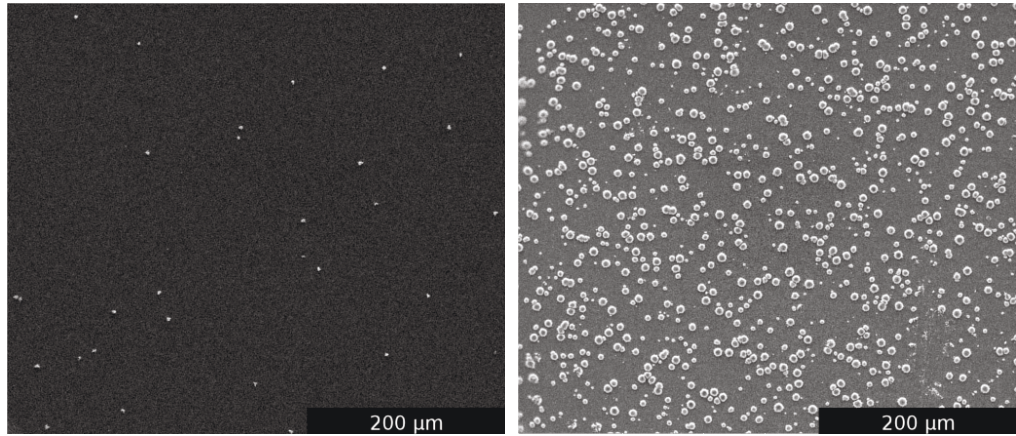


FIGURE III.13 – Images MEB (x50 000) de la surface d'une série en température d'échantillons.

III.1. CROISSANCE DES COUCHES MINCES DE TiO_2 DOPÉES

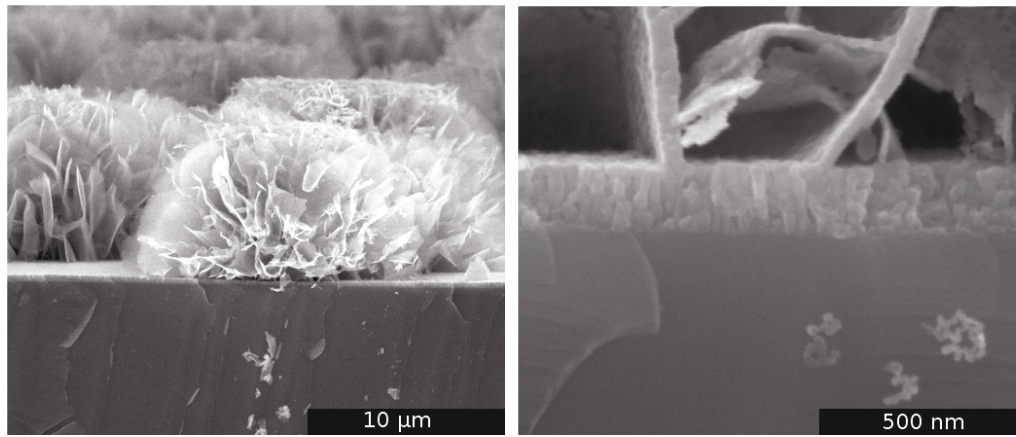
La croissance des dômes atteint sa plus haute vitesse à $500\text{ }^\circ\text{C}$ (FIGURE III.14 page suivante) et dépend de la vitesse de déposition du film. À cette température leur aspect se modifie vers une structure de bouloches fortement découpée et composée de plans enchevêtrés. La FIGURE III.14a montre l'image de la surface d'un échantillon synthétisé à $500\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 120 min à partir d'une solution faiblement concentrée ($0,01\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$). Malgré une température de synthèse favorable à la croissance de bouloches, nous remarquons qu'il y en a peu sur la surface. En revanche la FIGURE III.14b présente un échantillon synthétisé à $500\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 30 min à partir d'une solution normalement concentrée (condition standard à $0,03\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$). Cet échantillon est quand à lui recouvert de bouloches. Au vu des rapports de temps de synthèse et de concentration des solutions, ces échantillons auraient dû avoir un taux de bouloches semblable. La croissance des bouloches est donc fortement dépendante de l'apport de matière au niveau du substrat, avec un apport plus faible il ne se forme que peu de bouloches. Les bouloches peuvent atteindre de grandes tailles, jusqu'à $20\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre (FIGURE III.14c). L'analyse EDX a montré que les bouloches étaient constituées de dioxyde de titane comme la couche mince. Une image à fort grandissement sur la zone de contact entre le film et la bouloche (FIGURE III.14d) montre que certains des plans constituant les bouloches viennent directement de la couche mince. Nous n'avons pas poussé davantage l'étude de ces structures dans la mesure où ce phénomène est localisé à une température de synthèse différente de la température de synthèse optimale des couches minces.

Les clichés MEB-FEG (FIGURE III.15 page 65) montrent l'évolution de la couche mince avec un traitement thermique. Sur le premier cliché III.15a d'un échantillon brut les grains sont mal définis. Après traitement thermique ($800\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 h) nous observons sur le cliché III.15b des grains dans l'épaisseur de la couche mince avec une bonne densité.



(a) Surface avec peu de bouloches (120 min, $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$).

(b) Surface avec beaucoup de bouloches (30 min, $0,03 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$).



(c) Agrandissement d'une bouloche.

(d) Zoom sur l'ancrage d'une bouloche dans la couche mince.

FIGURE III.14 – Images MEB des bouloches, échantillons synthétisés à 500°C .

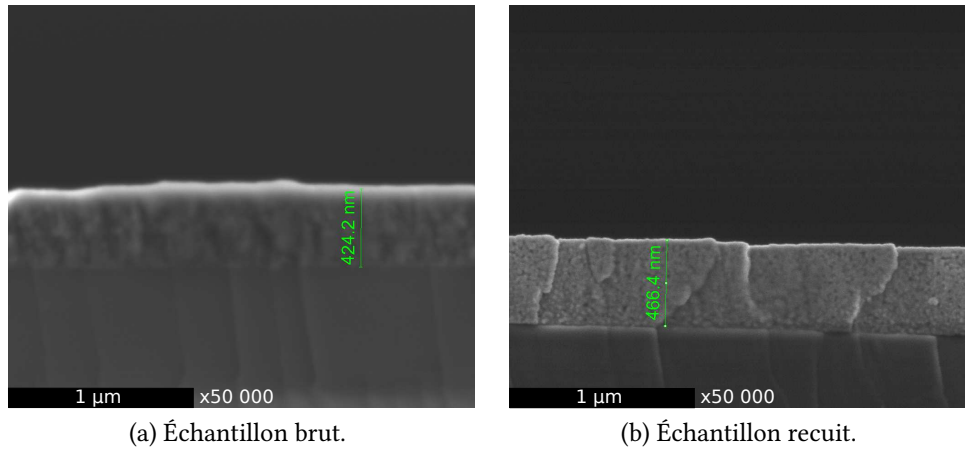


FIGURE III.15 – Images sur la tranche des couches minces TiO₂.

La limitation des phénomènes de diffusion à cause des bouloches appuie le choix d'une température standard de synthèse à 400 °C.

III.1.4.b AFM

Les images AFM des couches minces (FIGURE III.16 page suivante) permettent d'observer un changement de l'aspect de surface des échantillons après recuit qui n'était pas observé au MEB. Ces images ont aussi permis de mesurer les rugosités de surface des échantillons (III.3). La rugosité des échantillons bruts augmente avec la température de synthèse.

L'effet du recuit est différent entre l'échantillon synthétisé à 550 °C et les échantillons synthétisés à plus faible température. Pour ceux-ci l'augmentation de la rugosité est attribuée à l'amélioration de la cristallisation des couches minces ; tandis que pour l'échantillon synthétisé à 550 °C la diminution de la rugosité est attribuée à la densification de la couche mince.

Température (°C)	350		450		550	
Traitement	brut	recuit	brut	recuit	brut	recuit
Rugosité RMS (nm)	1,11	2,05	3,64	3,93	7,45	4,64

TABLE III.3 – Rugosités de surface mesurées par AFM.

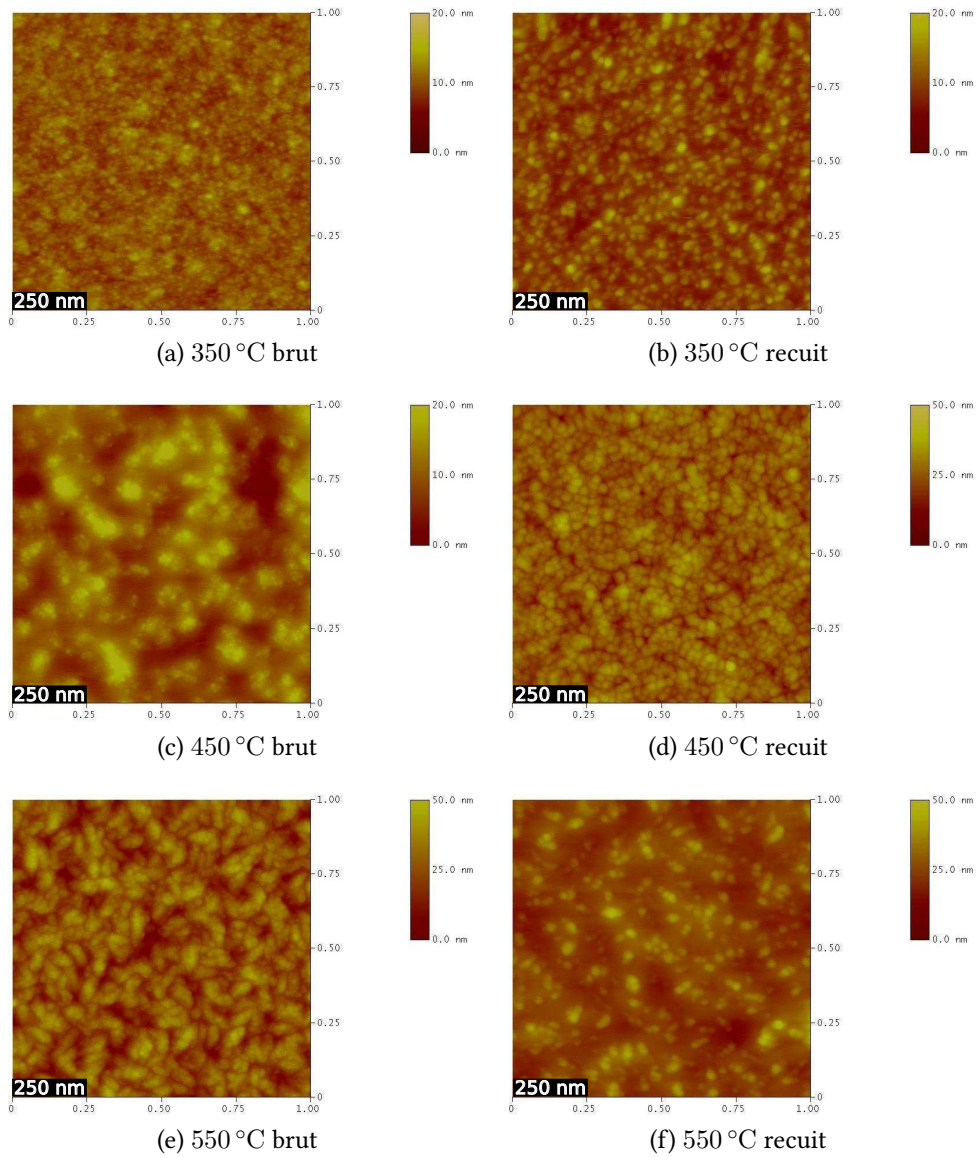


FIGURE III.16 – Images AFM de la surface en dehors des bouloches.

III.1.5 Microstructure

III.1.5.a DRX

L'analyse en diffraction des rayons X a permis d'identifier les phases présentes dans les couches minces synthétisées en l'état ou après recuit. Les diffractogrammes de couches minces de dioxyde de titane (FIGURE III.17) montrent les pics obtenus pour différentes températures de synthèse. Le pic étroit et intense à 33° provient du substrat de silicium sur lequel sont déposées les couches. Le dépôt par AAMOCVD permet d'obtenir la phase anatase à partir de 400°C . En-dessous de cette température les dépôts restent amorphes mais au-dessus la cristallinité s'améliore avec l'augmentation de la température de synthèse.

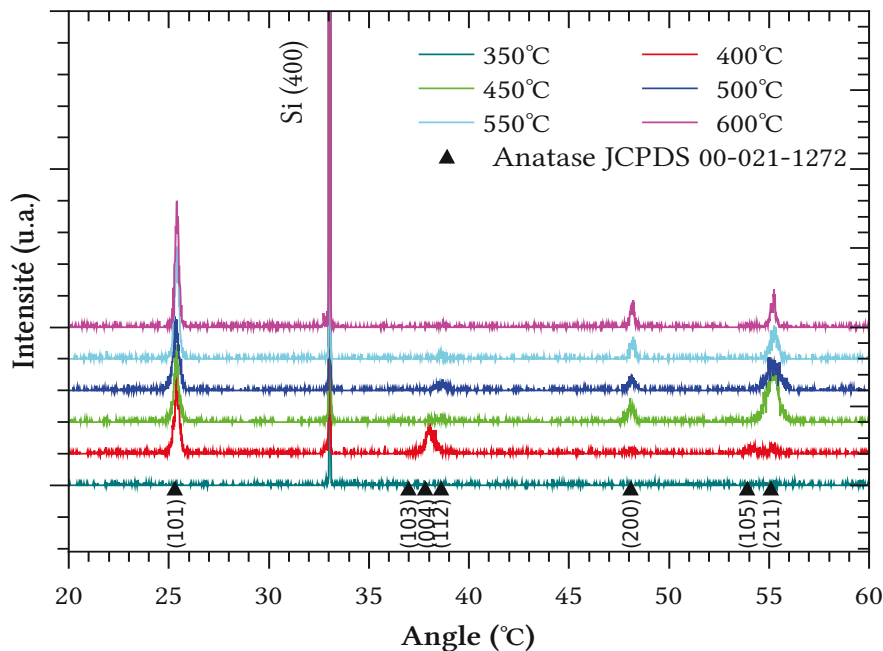


FIGURE III.17 – Diffractogramme des couches synthétisées sans recuit (350°C à 600°C).

La largeur des pics de Bragg est due à l'élargissement instrumental du diffractomètre, aux déformations non-homogène dans le matériau et à la taille finie des cristallites. Pour comparer la taille des cristallites entre deux couches minces nous avons supposé que la différence de contrainte entre les différentes couches minces était faible. Pour les échantillons synthétisés à différentes températures les contraintes vont éventuellement décaler la position des pics mais leur influence sur leur largeur est négligeable. Ceci nous permettra de comparer les échantillons mais pas de calculer une taille absolue pour les cristallites. Le lien entre la largeur

des pics de Bragg et la taille des cristallites est donné par la relation de Debye-Scherrer (III.3). Nous l'appliquerons sur le pic (101) de la phase anatase qui est le plus intense.

$$\beta = \frac{K\lambda}{(H - S) \cos \theta} \quad (\text{III.3})$$

K est un facteur correctif qui dépend de la forme et de la structure des cristallites ainsi que de la manière de mesurer la largeur à mi-hauteur H des pics. Dans notre étude une courbe lorentzienne convient bien pour approximer les pics mesurés, le facteur K vaut alors 0,89. S est la largeur instrumentale liée au diffractomètre, elle a été mesurée grâce à un diffractogramme de poudre d'hexaborure de lanthane.

Température de synthèse (°C)	350	400	450	500	550	600
Taille de cristallite (nm)	—	32	32	26	35	42

TABLE III.4 – Taille des cristallites de TiO₂ anatase à différentes températures de synthèse.

Nous observons que la taille des cristallites de dioxyde de titane en phase anatase reste dans une gamme inférieure ou proche des 30 nm selon l'axe cristallographique (101), sauf pour la synthèse à 600 °C qui présente une taille de cristallites plus importante (TABLE III.4). Nous n'observons pas l'augmentation attendue de la taille des cristallites avec la température de synthèse, en revanche l'évolution de taille correspond à l'évolution inverse de la vitesse de croissance en fonction de la température présentée SECTION III.1.2 ; les plus petites cristallites sont obtenues lorsque la vitesse de synthèse est la plus élevée.

Nous avons effectué plusieurs tests de recuits : un premier protocole à 500 °C pendant 1 h et un deuxième à 800 °C pendant 1 h. Les traitements thermiques ont lieu sous air, sans contrôle de la rampe de température ; la durée du recuit est entendu comme la durée du palier à la température de consigne. Le premier recuit améliore déjà la cristallisation de la couche mince (courbe verte FIGURE III.18 page ci-contre). Cependant cette température n'est pas suffisante pour terminer le phénomène, le deuxième recuit à 800 °C l'achève comme le montre un pic plus fin et plus intense (courbe bleue FIGURE III.18 page suivante). L'analyse de Debye-Scherrer sur ces échantillons montre que la taille des cristallites augmente de manière significative avec la température de recuit (TABLE III.5 page ci-contre). Par ailleurs pour un échantillon déjà en partie cristallisé au cours de la synthèse la taille des cristallites sera bien plus importante après recuit qu'en partant d'un échantillon amorphe.

Le dopage avec des terres rares est connu dans la littérature pour repousser à de plus hautes températures la transition de l'anatase vers le rutile [Graf *et al.*, 2007].

III.1. CROISSANCE DES COUCHES MINCES DE TiO₂ DOPÉES

Température (°C)	brut 350	recuit 500	recuit 800
Taille de cristallite (nm)	—	23	46
Température (°C)	brut 400	recuit 500	recuit 800
Taille de cristallite (nm)	32	53	63

TABLE III.5 – Évolution de la taille des cristallites de TiO₂ anatase avec le recuit.

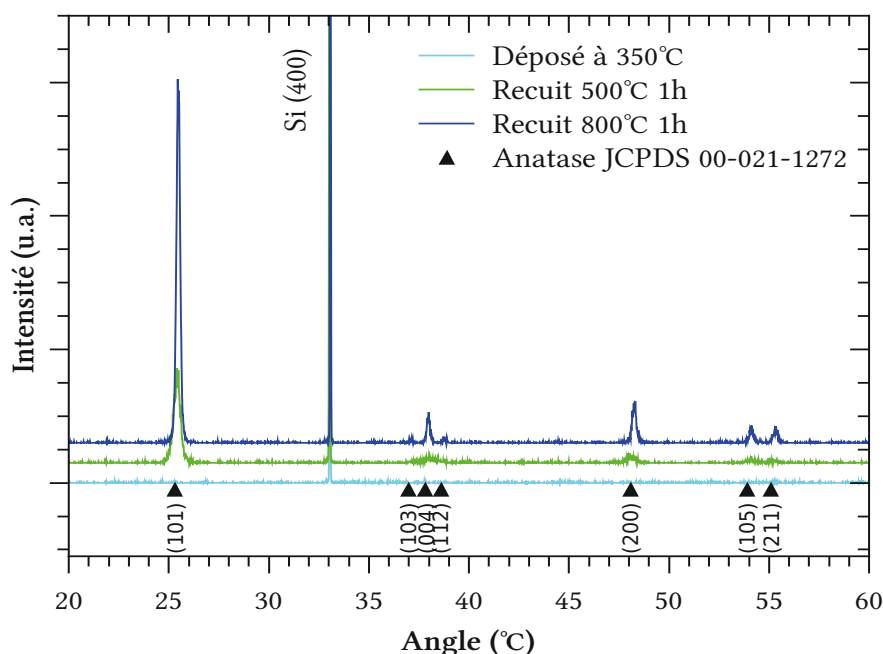


FIGURE III.18 – Effet des recuits sur la phase des couches.

De fait, le rutile n'a quasiment pas été observé dans les échantillons de ces travaux.

Pour des couches très fortement dopées (plus de 8 % d'atomes de terres rares dans la couche), nous avons observé la formation d'une phase supplémentaire (FIGURE III.19 page suivante) d'oxyde mixte de titane et de terre rare, le pyrochlore : Ti₂Tm₂O₇ ou Ti₂Yb₂O₇. La structure de ces deux oxydes est trop proche pour être différenciée via DRX.

III.1.5.b FTIR

Les mesures FTIR montrent que les couches minces TiO₂ synthétisées (FIGURE III.20 page suivante, courbe noire) contiennent des résidus de ligands organiques avec une bande hydroxyl typique de 3000 cm⁻¹ à 3500 cm⁻¹ ainsi que des signatures des liaisons C–O et C–C (1700 cm⁻¹ à 1300 cm⁻¹). Ces résidus sont

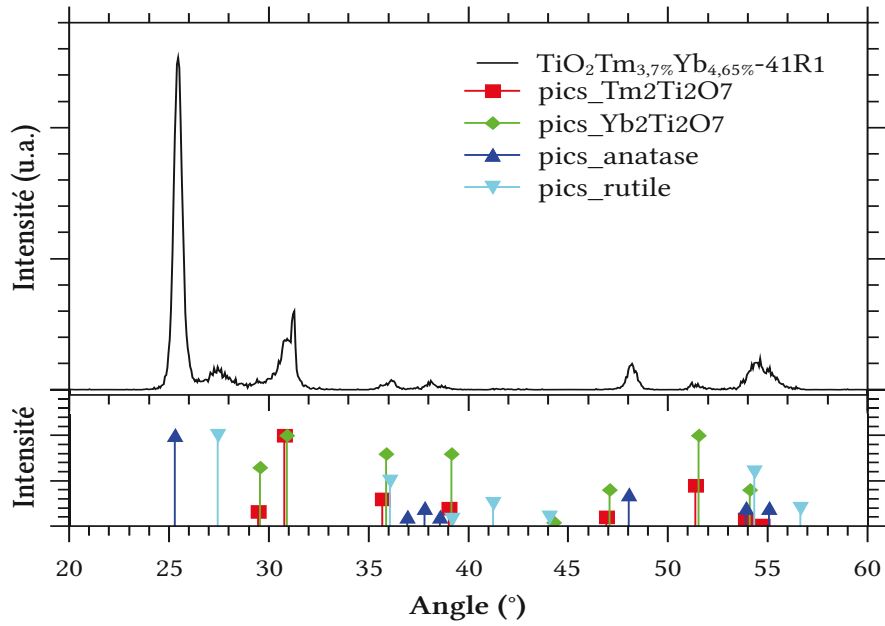


FIGURE III.19 – Diffractogramme en incidence rasante de couche recuite (800 °C – 1 h) TiO_2 :Tm,Yb fortement dopée.

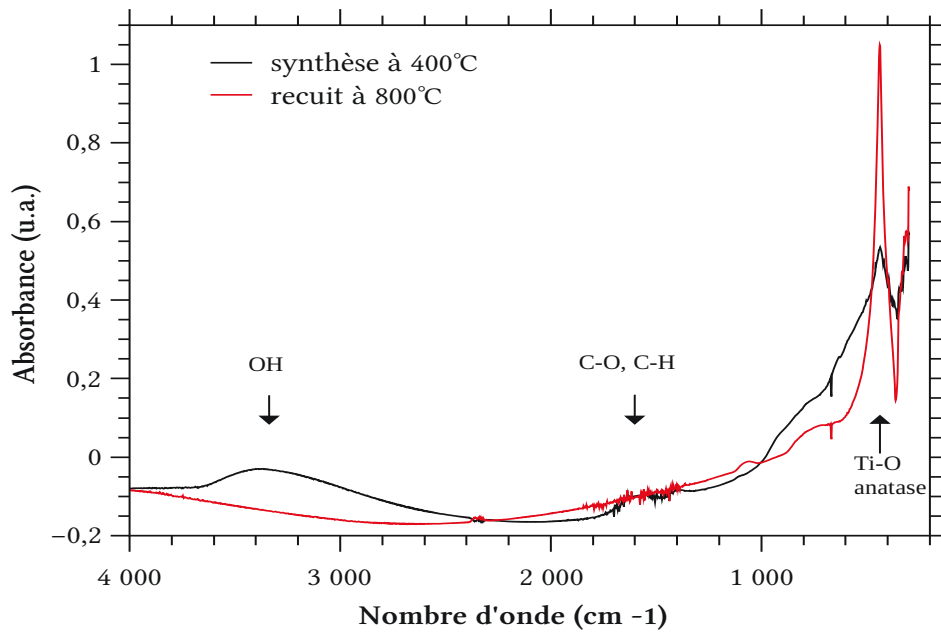


FIGURE III.20 – Spectres FTIR d'une couche mince TiO_2 brute et recuite.

éliminés par le traitement thermique ultérieur durant 1 h à 800 °C (FIGURE III.20 page précédente, courbe rouge). Nous observons à faible nombre d'onde la bande caractéristique de la phase anatase à 420 cm⁻¹. La largeur de cette bande diminue sensiblement avec le recuit du fait de l'amélioration de la cristallisation.

III.1.5.c TEM

Trois échantillons recuits ont été passés en TEM, un échantillon TiO₂ non-dopé (TiO₂-o6R1), un échantillon modérément dopé (TiO₂Tm_(2,0%)Yb_(1,4%)-24R1) et un échantillon fortement dopé (TiO₂Tm_(3,7%)Yb_(4,7%)-41R1).

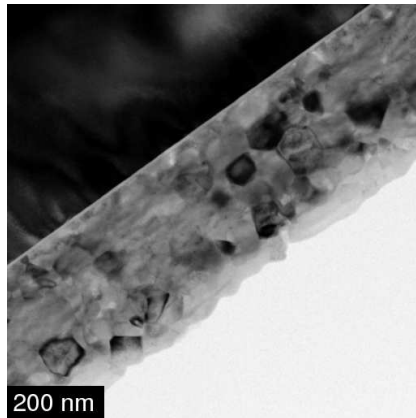
Les clichés de diffraction des échantillons TiO₂-o6R1 et TiO₂Tm_(2,0%)Yb_(1,4%)-24R1 (FIGURE III.21b page suivante et III.21d) confirment la présence de la phase anatase, pour l'échantillon TiO₂Tm_(3,7%)Yb_(4,7%)-41R1 (III.21f) la phase pyrochlore est détectée en plus. Cependant il reste des zones amorphes au sein des couches minces. La taille des grains varie suivant les échantillons et semble dépendre du taux de dopants. L'échantillon TiO₂-o6R1 présente les plus gros grains (plus de 120 nm), le TiO₂Tm_(2,0%)Yb_(1,4%)-24R1 a des grains plus petits (quelques dizaines de nm). L'échantillon TiO₂Tm_(3,7%)Yb_(4,7%)-41R1 a les tailles de grains les plus faibles mais ils sont assez difficile à définir à cause de la présence de zones amorphes. Cet effet du dopage sur l'évolution de la taille de grains a été décrite dans la littérature [Hafez *et al.*, 2011, Saif et Abdel-Mottaleb, 2007], les terres rares sont trop grosses pour se substituer au titane dans les grains et se placent à la surface avec des liens Ti-O-Ln. L'évolution de la taille de grains est aussi confirmée par des calculs grâce à la formule de Debye-Scherrer TABLE III.6.

Température (°C)	TiO ₂ -o6R1	TiO ₂ TmYb-24R1	TiO ₂ TmYb-41R1
Taille de cristallite (nm)	88	79	19

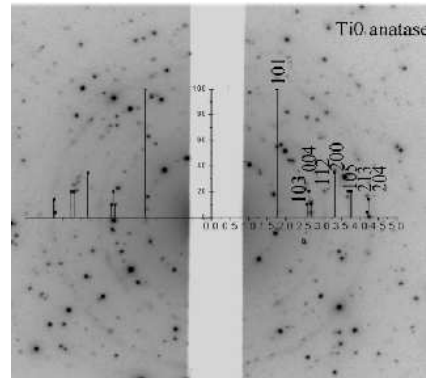
TABLE III.6 – Évolution de la taille des cristallites de TiO₂ anatase recuit en fonction du taux de dopage.

La croissance concurrentielle entre la phase anatase et la phase pyrochlore explique probablement la faible taille de grains de cet échantillon qui ne peuvent se développer.

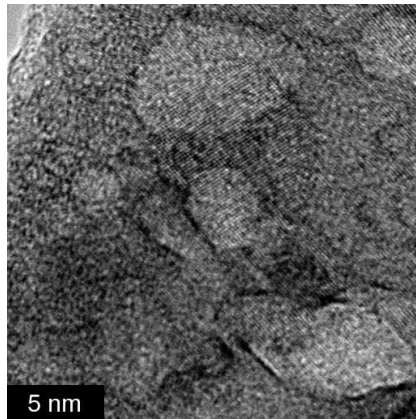
De plus les images obtenues montrent que parmi les échantillons (recuits) dopés (TiO₂Tm_(2,0%)Yb_(1,4%)-24R1 et TiO₂Tm_(3,7%)Yb_(4,7%)-41R1) les couches minces présentent des porosités (zones blanches). Ces porosités sont dues à l'élimination des ligands organiques par le traitement thermique.



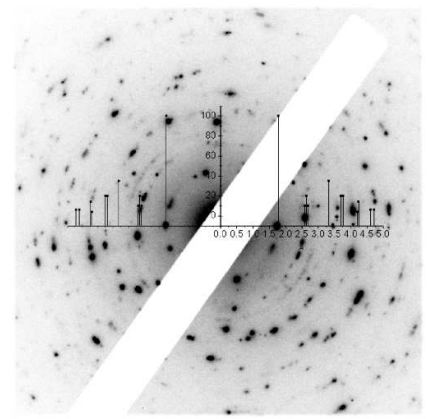
(a) Couche mince TiO_2 pure ($\text{TiO}_2\text{-o6R1}$).



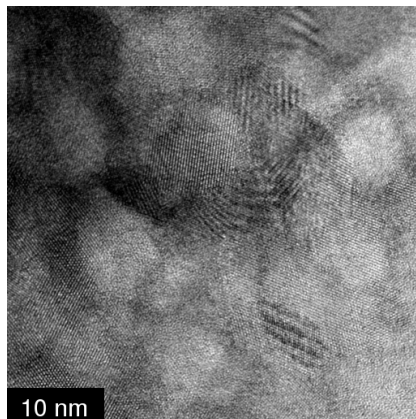
(b) Cliché de diffraction anatase.



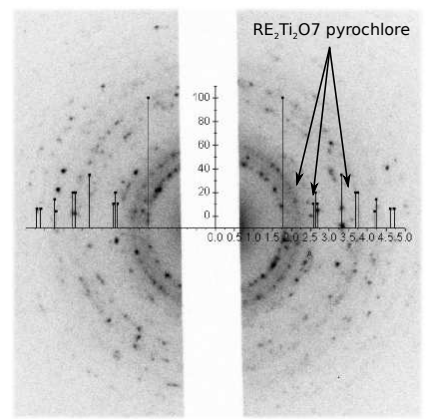
(c) Couche mince $\text{TiO}_2\text{Tm}_{(2,0\%)}\text{Yb}_{(1,4\%)}\text{-24R1}$.



(d) Cliché de diffraction anatase.



(e) Couche mince $\text{TiO}_2\text{Tm}_{(3,7\%)}\text{Yb}_{(4,7\%)}\text{-41R1}$.



(f) Cliché de diffraction anatase et pyrochlore.

FIGURE III.21 – Images et clichés de diffraction par TEM des échantillons $\text{TiO}_2\text{-o6R1}$ (a et b), $\text{TiO}_2\text{Tm}_{(2,0\%)}\text{Yb}_{(1,4\%)}\text{-24R1}$ (c et d) et $\text{TiO}_2\text{Tm}_{(3,7\%)}\text{Yb}_{(4,7\%)}\text{-41R1}$ (e et f).

III.2 Croissance de l'oxyde d'yttrium

III.2.1 Solution

La matrice yttria a pour précurseur de l'yttrium AcAc (FIGURE III.22) hydraté de formule $Y(CH_3COCHCOCH_3)_3 \cdot xH_2O$ [Strem, 2004d] (TABLE III.7). Nous avons d'abord commencé par préparer les solutions de manière identique à celles de TiO_2 mais le précurseur d'yttria présente des problèmes de solubilité. De plus ces difficultés dépendent des lots de précurseurs, à chaque nouveau lot nous avons dû refaire des tests. Pour solubiliser ce précurseur nous avons ajouté de l'acétylacétone au butanol, à raison de 2 % en volume. Par ailleurs il n'y a pas de difficulté particulière à ajouter les précurseurs des dopants dans cette solution.

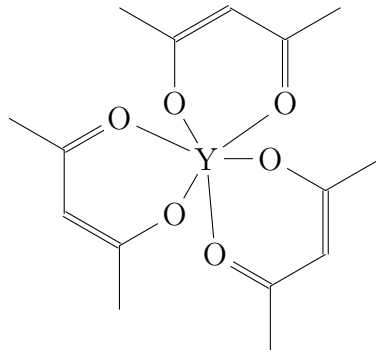


FIGURE III.22 – Yttrium (III) (tris)acétylacétonate.

Précurseur	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)	Pureté (%)	Numéro CAS
Y AcAc	pas de donnée	pas de donnée	100	15554-47-9

TABLE III.7 – Caractéristiques du précurseur de l'yttrium.

Les résultats de l'analyse thermo-gravimétrique sur le précurseur d'yttrium AcAc sont présentés FIGURE III.23 page suivante. La perte totale de masse est de 69 % ce qui est en bon accord avec les calculs sur les masses molaires (dont le résultat est 73 %) présentés TABLE III.8 page suivante. Comme pour le titanyl AcAc ce précurseur se décompose plutôt qu'il ne se vaporise.

Dans la poursuite de notre démarche d'étude des conditions de synthèse des couches minces, nous passerons en revue les paramètres gouvernant la vitesse de croissance des couches minces d'yttria.

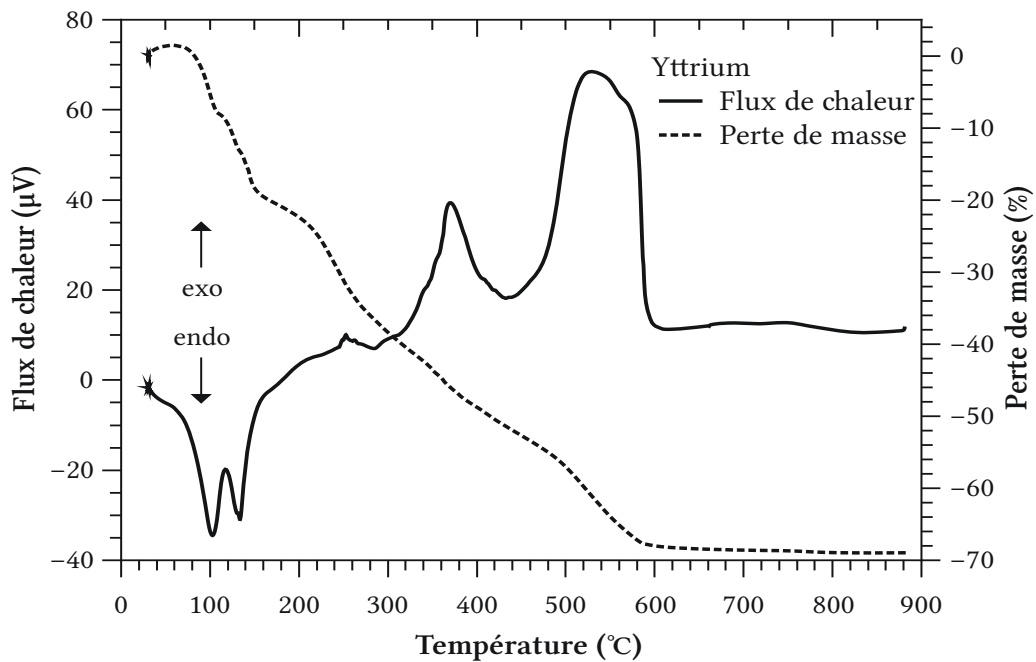


FIGURE III.23 – Analyse thermo-gravimétrique du précurseur yttrium de type AcAc.

Précurseur	Masse molaire du précurseur (gmol)	Masse molaire de l'oxyde (gmol)	Part dans le précurseur	
			Oxyde	Ligands
Y AcAc	386,23	225,81	27 %	73 %

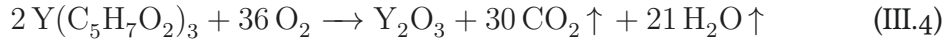
TABLE III.8 – Masse molaire du précurseur Y et de l'oxyde associé.

III.2.2 Vitesse de croissance

Pour synthétiser les couches minces d'yttria nous nous sommes basés sur les conditions de dépôt des couches minces de dioxyde de titane, cependant le précurseur d'yttrium se décompose à plus haute température. Les synthèses à 400 °C ont été des échecs avec un dépôt très faible voire inexistant. En revanche à 540 °C les synthèses se déroulent correctement, mais avec une vitesse plus faible que pour les couches minces de dioxyde de titane qui pour un dépôt de durée standard de 60 min à 400 °C ont une vitesse moyenne de déposition de 550 nm·h⁻¹ (FIGURE III.6 page 55) tandis que les couches d'yttria ont une vitesse moyenne de déposition de 330 nm·h⁻¹. Aussi pour une durée de synthèse de 90 min à 540 °C, nous obtenons des couches minces d'épaisseurs comparables à celles de dioxyde de titane dans ses conditions standards de synthèse (1 h à

400 °C).

La décomposition du précurseur d'yttria suit une route semblable à celle de celui du dioxyde de titane avec des dégagements d'eau et de dioxyde de carbone (Équation III.4) :



Cependant aussi bien pour les synthèses de couches minces de dioxyde de titane que d'yttria la récupération de solvant condensé par un piège à froid en sortie de réacteur ainsi que les dépôts parasites sur les parois de l'enceinte rendent impératifs un nettoyage régulier du bâti.

III.2.2.a FTIR

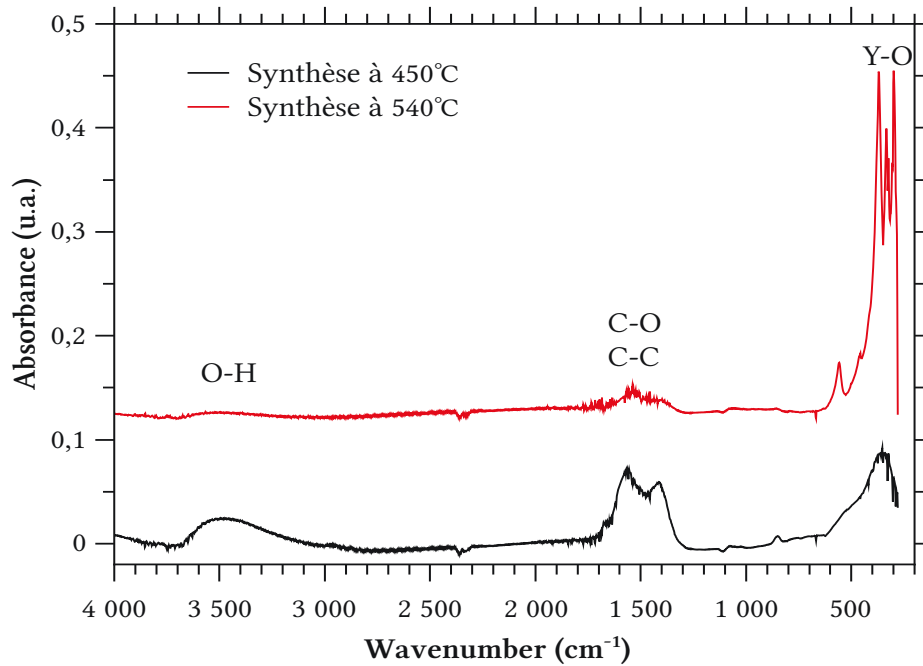


FIGURE III.24 – Spectres FTIR de couches minces Y_2O_3 à différentes température de synthèse.

Les spectres FTIR sur des couches minces Y_2O_3 (FIGURE III.24) montrent qu'en fonction de la température de synthèse la contamination organique n'est pas la même. À plus haute température (540 °C au lieu de 450 °C) cette contamination est fortement réduite. Nous observons également une séparation de la bande d'absorption à faible nombre d'onde en quatre bandes ce qui traduit un début de cristallisation pour la couche élaborée à 540 °C.

III.2.3 Dopage

En matrice yttria une série d'échantillons a été réalisée à partir d'une solution à Yb^{3+} constant (5 %) avec une concentration de précurseur de Tm^{3+} croissante. Les précurseurs de terres rares sont en concurrence avec le précurseur de la matrice, les taux respectifs dans la solution de départ et dans la couche mince sont présentés FIGURE III.25. Ici à la différence de la matrice dioxyde de titane les points se trouvent au dessus de la droite d'isocomposition montrant que la réactivité du précurseur de la matrice est plus faible que celle des précurseurs des dopants. La FIGURE III.26 page suivante permet de comparer relativement entre eux la réactivité des précurseurs de terres rares pour une température de dépôt de 540°C . Les points se trouvent toujours au-dessus de la droite d'isocomposition indiquant qu'à cette température le précurseur d' Yb^{3+} est toujours plus réactif que celui de thulium. À partir de ces deux courbes il est possible de contrôler la composition des films dopés et enfin comme pour les couches minces en matrice dioxyde de titane l'homogénéité du dopage est bonne sur la surface de l'échantillon FIGURE III.27 page ci-contre.

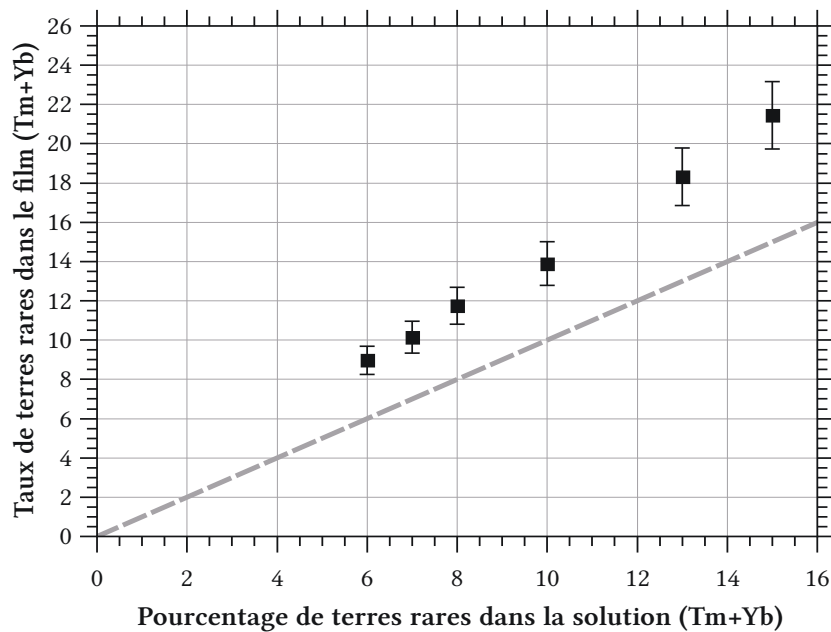


FIGURE III.25 – Efficacité des précurseurs terres rares par rapport au précurseur de la matrice pour des synthèses à 540°C pour Y_2O_3 .

III.2. CROISSANCE DES COUCHES MINCES DE Y_2O_3 DOPÉES

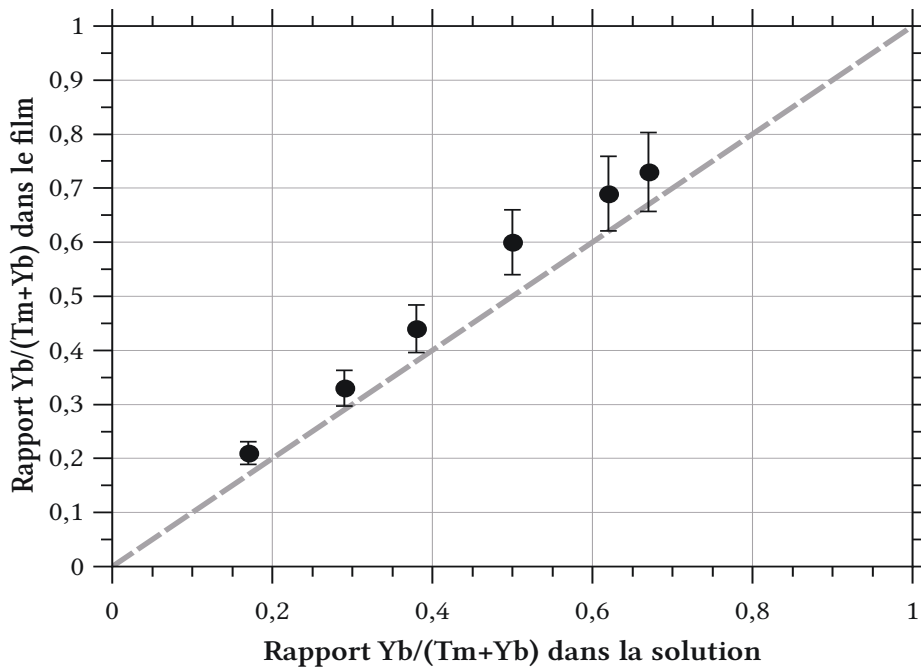


FIGURE III.26 – Efficacité relative des précurseurs des dopants terres rares dans Y_2O_3 pour des synthèses à 540 °C.

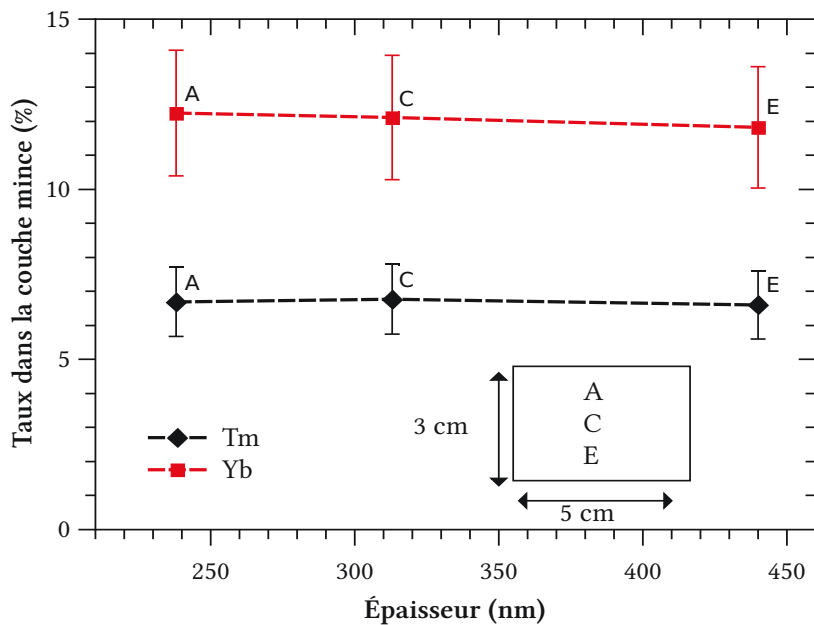


FIGURE III.27 – Taux de terres rares dans la couche mince Y_2O_3 en fonction de l'épaisseur mesurée par microsonde en différents points de l'échantillon (dessin en encart).

III.2.4 Morphologie

Quand aux échantillons à base de matrice yttria nous observons une modification de la morphologie de surface suivant la température de synthèse. En effet à 450 °C la surface est lisse tandis qu'à 540 °C la rugosité est plus importante.

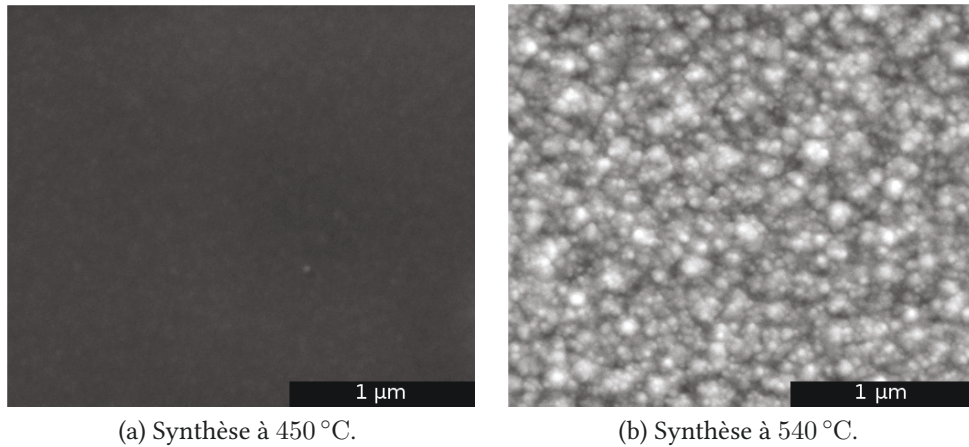


FIGURE III.28 – Images de la surface des couches minces Y_2O_3 .

III.2.5 Microstructure

La FIGURE III.29 page suivante présente les diffractogrammes des couches minces yttria brutes (synthèses à 450 °C et 540 °C) et après recuit (800 °C pendant 1 h). Concernant les couches minces brutes, nous remarquons qu'à 540 °C la cristallisation est meilleure qu'à 450 °C. Après recuit la cristallisation des deux films est améliorée mais de manière plus importante pour celui synthétisé à 540 °C.

En matrice yttria nous obtenons une phase pure (FIGURE III.30 page ci-contre) quel que soit le taux de dopants, en effet les structures des oxydes de terres rares et celle de l'oxyde d'yttrium sont semblables et par conséquent la solubilité des terres rares dans l'yttria est parfaite. Sur cette figure une série en dopage Tb,Yb est présentée avec le Tb^{3+} pour sensibilisateur à la place du Tm^{3+} pour les échantillons en matrice dioxyde de titane.

III.2. CROISSANCE DES COUCHES MINCES DE Y_2O_3 DOPÉES

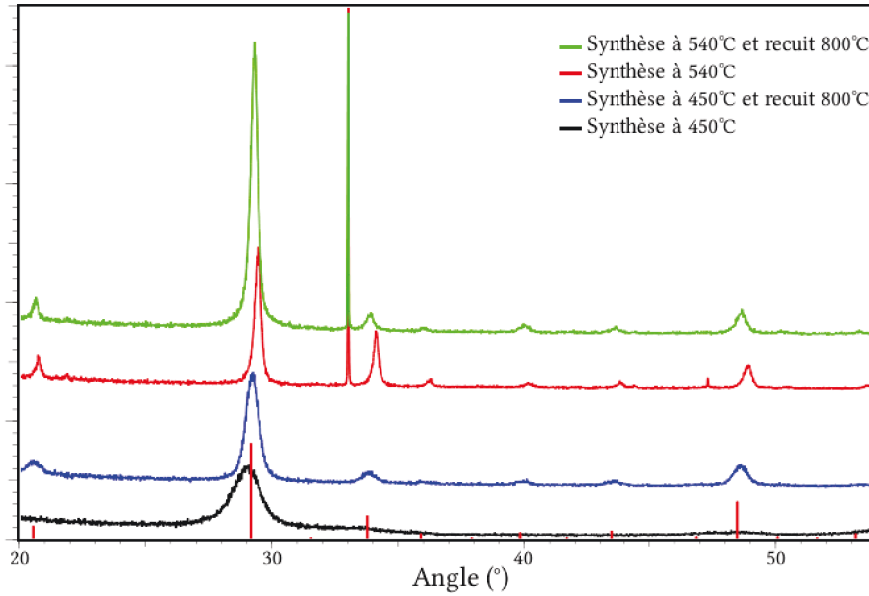


FIGURE III.29 – Effet du recuit sur les couches Y_2O_3 .

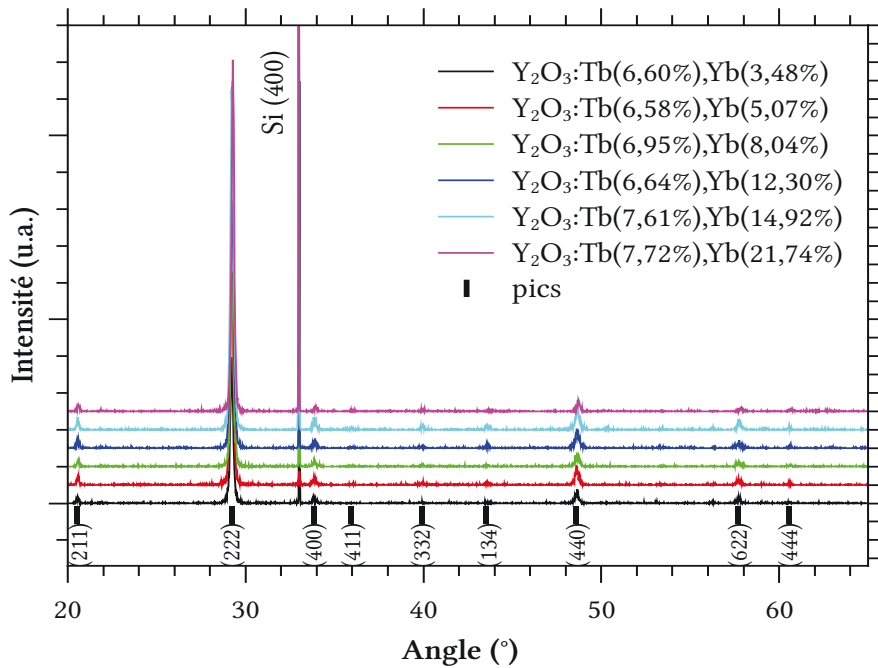


FIGURE III.30 – Diffractogramme des couches Y_2O_3 dopées Tb et Yb recuites à 800 °C pendant 1 h.

III.3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit l'élaboration des couches minces par la préparation des solutions et la description des paramètres gouvernant la vitesse de croissance des films. Cette analyse a permis de déterminer les conditions standards de synthèse (400 °C pendant 1 h pour TiO₂). Cette température permet à la fois d'amorcer la cristallisation des couches minces et présente le meilleur ratio de transfert des dopants de la solution au film. La cristallisation est ensuite achevée vers la phase anatase grâce à un traitement thermique à 800 °C pendant 1 h ; pour des échantillons fortement dopés (> 8 %) la phase pyrochlore fait son apparition comme l'ont confirmé les analyses par DRX et TEM. Le recuit permet également d'éliminer les ligands organiques issus de la décomposition des précurseurs. Dans les conditions standards la surface des couches minces est lisse alors qu'à plus haute température nous observons la présence de bouloches composées de feuillets cristallins prenant racine dans la couche mince.

Pour les couches minces Y₂O₃ les conditions optimales pour obtenir des échantillons d'épaisseur semblable aux TiO₂ sont 540 °C pendant 1,5 h, et nous obtenons toujours la phase cubique quel que soit le taux de dopants. À ses conditions optimales la surface des échantillons est légèrement rugueuse. Contrairement aux matrices TiO₂ le dopage est plus facile en matrice Y₂O₃ avec des ratios de transferts supérieurs à l'unité.

Dans le chapitre suivant nous étudierons les propriétés optiques et de luminescence des couches minces.

Bibliographie

- [Graf *et al.*, 2007] GRAF, C., OHSER-WIEDEMANN, R. et KREISEL, G. (2007). Preparation and characterization of doped metal supported TiO₂-layers. *Journal of photochemistry and photobiology A-chemistry*, 188(2-3):226–234. I.4.2.a, III.1.5.a
- [Hafez *et al.*, 2011] HAFEZ, H., SAIF, M. et ABDEL-MOTTALEB, M. (2011). Down-converting lanthanide doped TiO₂ photoelectrodes for efficiency enhancement of dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 196(13):5792 – 5796. I.4.2.a, III.1.5.c
- [Moses Ezhil Raj *et al.*, 2010] MOSES EZHIL RAJ, A., AGNES, V., BENA JOTHY, V. et SANJEEVIRAJA, C. (2010). Low temperature TiO₂ rutile phase thin film synthesis by chemical spray pyrolysis (CSP) of titanyl acetylacetonate. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 13:389–394. III.1.2
- [Saif et Abdel-Mottaleb, 2007] SAIF, M. et ABDEL-MOTTALEB, M. S. A. (2007). Titanium dioxide nanomaterial doped with trivalent lanthanide ions of Tb, Eu and Sm : Preparation, characterization and potential applications. *Inorg. Chim. Acta*, 360(9):2863–2874. III.1.5.c
- [Strem, 2004a] STREM, C. (2004a). TiO₂ ACAC material safety data sheet. III.1.1
- [Strem, 2004b] STREM, C. (2004b). Tm ACAC material safety data sheet. III.1.1
- [Strem, 2004c] STREM, C. (2004c). Tm TMHD material safety data sheet. III.1.1
- [Strem, 2004d] STREM, C. (2004d). Y ACAC material safety data sheet. III.2.1
- [Strem, 2004e] STREM, C. (2004e). Yb ACAC material safety data sheet. III.1.1

*Lune froide -
le vent de la rivière
aiguise les rochers*

Miura Chora

IV

Propriétés spectroscopiques

CE QUATRIÈME CHAPITRE présente les propriétés optiques et spectroscopiques (transparence, indice optique, spectroscopie d'émission et d'excitation) des matrices dioxyde de titane et yttria dopées.

Sommaire

IV.1	Matériau TiO₂ dopé Tm³⁺ et Yb³⁺	87
IV.1.1	Transparence et indice du matériau	87
IV.1.1.a	Transparence	87
IV.1.1.b	Indice optique	87
IV.1.2	Luminescence du matériau	90
IV.1.2.a	Matériau mono-dopé	90
IV.1.2.b	Matériau co-dopé	94
IV.1.3	Étude du transfert d'énergie	96
IV.1.3.a	Chemins possibles	96
IV.1.3.b	Spectroscopie d'excitation	97
IV.1.3.c	Temps de vie	99
IV.1.3.d	Rendement	104
IV.2	Matériau Y₂O₃ dopé Yb³⁺ et Tm³⁺ ou Tb³⁺	105
IV.2.1	Indice du matériau	105
IV.2.2	Luminescence du matériau	107
IV.2.2.a	Matériau mono-dopé	107
IV.2.2.b	Matériau co-dopé	109
IV.2.3	Étude du transfert d'énergie	116
IV.2.3.a	Spectroscopie d'excitation	116
IV.2.3.b	Temps de vie	117
IV.3	Conclusion	118
	Bibliographie	120

Figures

IV.1	Courbes de transmittance et de réflectance du substrat nu et du substrat après dépôt d'une couche mince de TiO ₂ dopé recuit.	88
IV.2	Indice optique calculé à partir de la transmittance et de la réflectance à l'aide du programme Matlab.	89
IV.3	Spectre d'émission des échantillons TiO ₂ :Yb excités à 210 nm.	92
IV.4	Diagramme d'énergie du thulium en matrice LiYF ₄ .	92
IV.5	Spectre d'émission des échantillons TiO ₂ :Tm excités à 210 nm.	93
IV.6	Intensité intégrée (de 760 nm à 880 nm pour Tm ³⁺ et de 950 nm à 1050 nm pour Yb ³⁺) de la luminescence des échantillons TiO ₂ monodopés excités à 210 nm.	94
IV.7	Spectre d'émission d'échantillons co-dopés Tm,Yb en matrice TiO ₂ excités à 340 nm.	95
IV.8	Chemins de transferts d'énergie possibles.	97

(a)	Transfert de la matrice à l'ytterbium.	97
(b)	Transfert de la matrice au Tm puis à l'Yb.	97
IV.9	Spectres d'excitation de la luminescence du thulium à 800 nm.	98
IV.10	Spectres d'excitation de la luminescence de l'ytterbium à 973 nm.	99
IV.11	Spectre d'excitation en matrice TiO ₂ de la luminescence du thulium à 800 nm.	100
IV.12	Spectre d'excitation en matrice TiO ₂ de la luminescence de l'ytterbium à 973 nm.	100
IV.13	Déclins d'échantillons semblable en thulium.	101
IV.14	Déclins d'échantillons semblable en thulium.	102
IV.15	Évolution du temps de vie en fonction du vieillissement (+6 mois). Les valeurs en indice sont les taux d'ytterbium des couches minces.	103
IV.16	Excitation et émission d'une couche mince TiO ₂ :Tm,Yb sur quartz.	105
IV.17	Constances optiques d'une couche mince Y ₂ O ₃ brute synthétisée à 450 °C.	106
IV.18	Constances optiques d'une couche mince Y ₂ O ₃ brute synthétisée à 540 °C.	107
IV.19	Luminescence du Tb dans Y ₂ O ₃ , excitation à 210 nm pour un échantillon synthétisé à 540 °C recuit 1 h à 800 °C.	108
IV.20	Luminescence d'Yb ³⁺ dans Y ₂ O ₃ , excitation à 210 nm.	108
IV.21	Intensités intégrée de la luminescence d'Yb ³⁺ dans Y ₂ O ₃ , excitation à 210 nm.	109
IV.22	Luminescence d'échantillons Y ₂ O ₃ co-dopés Tm, Yb ; solution à Tm constant et Yb progressif ; excités à 210 nm	110
(a)	Échantillons Y ₂ O ₃ :Tm,Yb ; visible	110
(b)	Échantillons Y ₂ O ₃ :Tm,Yb ; proche-infrarouge	110
IV.23	Intensités intégrées (de 450 nm à 700 nm pour Tb ³⁺ et de 950 nm à 1050 nm pour Yb ³⁺) de la luminescence d'Yb ³⁺ et de Tb ³⁺ dans Y ₂ O ₃ , excitée à 210 nm, en fonction de la teneur en Yb ³⁺ et pour un taux de Tb ³⁺ ~ 7 %.	112
IV.24	Intensités intégrée de la luminescence d'Yb ³⁺ et de Tb ³⁺ dans Y ₂ O ₃ , excitée à 210 nm, en fonction de la teneur en Tb ³⁺ et pour un taux d'Yb ³⁺ ~ 8 %.	113
IV.25	Diagramme du transfert d'énergie entre le Tb ³⁺ et l'Yb ³⁺ par transfert coopératif (adapté de [Huang <i>et al.</i> , 2009]).	113
IV.26	Luminescence d'échantillons Y ₂ O ₃ co-dopés Tb, Yb ; solution à Tb constant et Yb progressif ; excités à 210 nm	114
(a)	Échantillons Y ₂ O ₃ :Tb,Yb ; visible	114

CHAPITRE IV. PROPRIÉTÉS SPECTROSCOPIQUES

(b) Échantillons $Y_2O_3 : Tb, Yb$; proche-infrarouge	114
IV.27 Luminescence d'échantillons Y_2O_3 co-dopés Yb, Tb ; solution à Yb constant et Tb progressif ; excités à 210 nm	115
(a) Échantillons $Y_2O_3 : Yb, Tb$; visible	115
(b) Échantillons $Y_2O_3 : Yb, Yb$; proche-infrarouge	115
IV.28 Spectres d'excitation en matrice Y_2O_3 de la luminescence du Tm^{3+} à 800 nm.	116
IV.29 Spectres d'excitation en matrice Y_2O_3 de la luminescence d' Yb^{3+} à 975 nm.	117
IV.30 Courbe de déclin d'échantillon $Y_2O_3 : Tm, Yb$	118

Tableaux

IV.1 Indice optique des couches minces recuites à 800 °C.	89
IV.2 Porosité des couches minces TiO_2	90
IV.3 Composition cationique des échantillons TiO_2 monodopés.	90
IV.4 Valeurs intégrées après normalisation de l'épaisseur des lumi- nescence du thulium et de l'ytterbium en matrice TiO_2 avec une excitation à 210 nm.	96
IV.5 Taux de transfert entre le thulium et l'ytterbium à partir du niveau 3H_4	103
IV.6 Porosité des couches minces Y_2O_3	106
IV.7 Valeurs intégrées des luminescence du terbium et de l'ytter- bium en matrice Y_2O_3	111

IV.1 Matériau TiO₂ dopé Tm³⁺ et Yb³⁺

IV.1.1 Transparence et indice du matériau

Pour certaines de ces mesures les couches minces ont été déposées sur des substrats de quartz afin de permettre des études en transmission dans le visible. Le recuit de ces couches minces est différent de celles sur substrat silicium : ici la rampe en température est fixée à 100 °C·h⁻¹ jusqu'à la consigne à 800 °C à laquelle est effectué un palier pendant 1 h. La rampe de température plus douce est imposée par la différence de dilatation thermique entre la couche mince et le substrat de quartz, sans cette rampe la couche mince se délamine du fait des trop fortes contraintes mécaniques induites par la différence de dilatation entre la couche mince et le substrat de quartz qui possède un coefficient de dilatation faible ($\alpha = 5 \cdot 10^{-7}$).

IV.1.1.a Transparence

La transmittance et la réflectance des échantillons ont été mesurées sur le spectromètre λ 950 du LMGP. La FIGURE IV.1 page suivante présente les courbes obtenues pour un substrat de quartz et pour un échantillon de dioxyde de titane dopé (Tm 12,0 %, Yb 16,2 %). Le quartz est transparent à plus de 93 % depuis l'UV jusqu'à l'infrarouge.

En ce qui concerne l'échantillon avec une couche mince nous remarquons de larges oscillations dues aux interférences optiques liées à l'épaisseur de la couche mince. Cependant pour les longueurs d'ondes supérieures à 400 nm la transmittance est toujours supérieure à 66 % et en moyenne est égale à 84 %.

IV.1.1.b Indice optique

L'indice optique n des couches minces a été mesuré de plusieurs manières : directement grâce à un ellipsomètre mono-longueur d'onde (633 nm) ou par calcul suite aux mesures d'absorption / transmission sur le spectromètre λ 950 par un programme Matlab.

Les mesures ellipsométriques présentent une variabilité en fonction des échantillons. Plusieurs mesures sur un seul échantillon montrent que la valeur mesurée par ellipsométrie présente un écart-type de 0,09 %. De plus sur l'ensemble des couches minces mesurées l'indice moyen des couches minces brutes élaborées à 400 °C est de 2,34 et celui après traitement thermique de 2,37. L'écart-type des mesures reste identique après recuit, à 0,05 %.

Le résultat du modèle Matlab est tracé FIGURE IV.2 page 89. Ce modèle utilise la réflectance et la transmittance pour calculer les indices d'un film mince par une

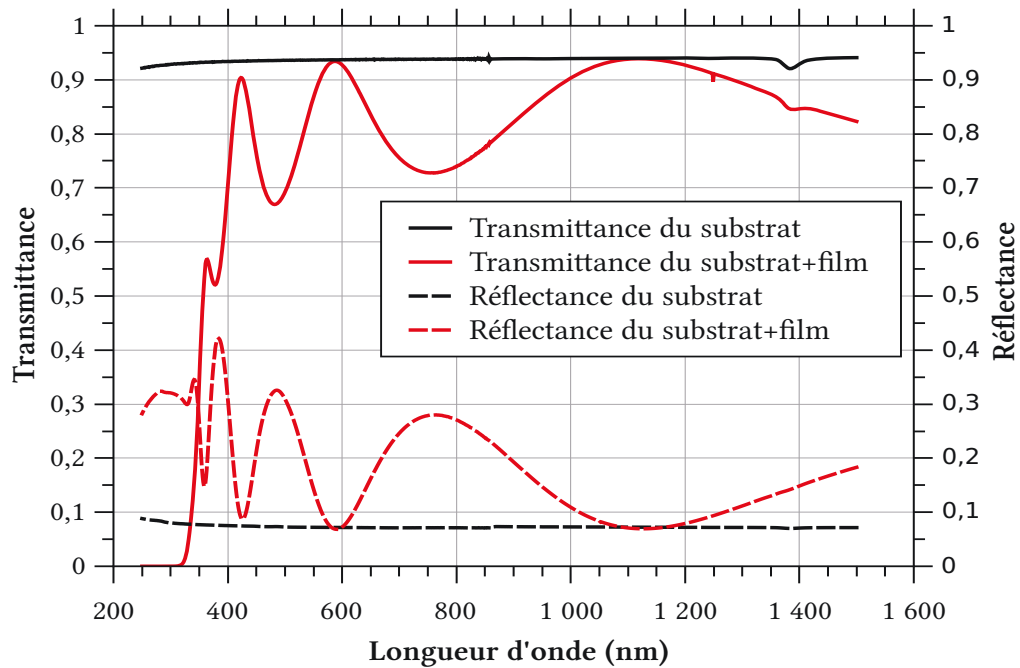


FIGURE IV.1 – Courbes de transmittance et de réflectance du substrat nu et du substrat après dépôt d'une couche mince de TiO_2 dopé recuit.

méthode d'inversion [Chambouleyron *et al.*, 1997, Poelman et Smet, 2003] avec la relation de dispersion de Lorentz pour obtenir les valeurs initiales de l'indice de réfraction. Une présentation plus complète du modèle est effectuée dans la thèse de Germain Rey [Rey, 2012]. L'indice moyen est calculé pour les longueurs d'ondes supérieures à 400 nm. En deçà de cette valeur le modèle donne des résultats erronés (Indice de réfraction négatif).

Les résultats de ces deux méthodes de mesure sont récapitulés dans la TABLE IV.1 page suivante. La différence d'indice entre les deux méthodes peut s'expliquer en partie par le fait que les échantillons mesurés à l'ellipsomètre soient déposés sur silicium et ceux mesurés par le spectrophotomètre et passés dans le modèle Matlab soient déposés sur quartz. L'épaisseur des wafers de silicium utilisés est de 500 μm tandis que les substrats de quartz ont une épaisseur de 2 mm. Cette différence d'épaisseur fait que la température effective à la surface du substrat est différente entre le silicium et le quartz, avec la même consigne à 400 $^\circ\text{C}$ cet écart est de l'ordre de 20 $^\circ\text{C}$ ce qui a une influence sur l'importance des restes de ligands organiques et par là des porosités de la couche mince.

Ces indices restent inférieurs à ceux cités dans la littérature pour le massif : 2,5 [Weast, 1990]. Les variations d'indice au sein des échantillons peuvent être

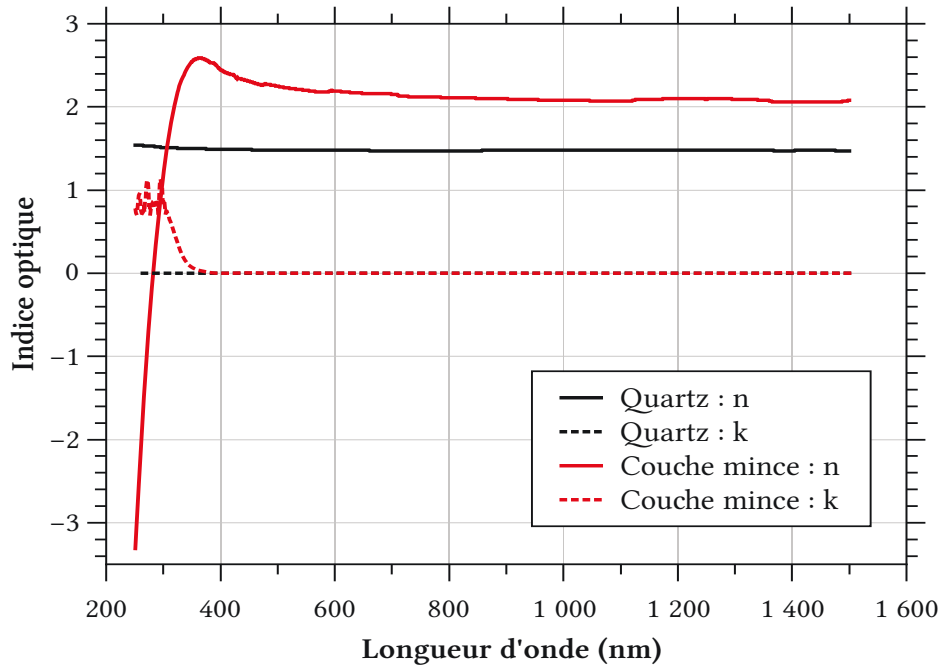


FIGURE IV.2 – Indice optique calculé à partir de la transmittance et de la réflectance à l'aide du programme Matlab.

	Ellipsomètre	Matlab
Indice à 633 nm	$2,37 \pm 0,05$	$2,17 \pm 0,10$

TABLE IV.1 – Indice optique des couches minces recuites à 800 °C.

dûs à des variations de densité au sein des couches minces. En particulier par rapport aux résultats de la littérature où l'indice est donné pour un matériau massif, les couches minces sont moins denses.

La différence d'indice entre les couches minces et le dioxyde de titane massif permet d'estimer la porosité des couches minces grâce à la formule de Lorentz-Lorentz [Born et Wolf, 1999] où N est l'indice du massif et n l'indice de la couche mince :

$$1 - \frac{P}{100} = \frac{n^2 - 1}{N^2 - 1} \times \frac{N^2 + 2}{n^2 + 2} \quad (\text{IV.1})$$

Grâce à cette relation nous avons pu établir la TABLE IV.2 page suivante suivante :

Même dans le cas le plus défavorable la porosité est inférieure à 15 % ce qui est en bon accord avec la densité des couches observées au MEB section III.1.4.a

	Ellipsomètre		Matlab
	recuit	brut	recuit
Indice	2,37	2,34	2,17
Porosité (%)	4,75	5,92	13,13

TABLE IV.2 – Porosité des couches minces TiO₂.

IV.1.2 Luminescence du matériau

IV.1.2.a Matériau mono-dopé

L'étude en luminescence concerne les échantillons après traitement thermique, les échantillons avant recuit présentent une luminescence très faible ou inexistante.

Pour chacun des dopants étudiés des séries de concentration croissante ont été synthétisées, puis observées en luminescence. Ces séries avaient pour but de déterminer la concentration maximale de dopant possible avant auto-extinction de la luminescence. Les concentrations cationiques de chacune des séries sont rassemblées TABLE IV.3. Ces échantillons ont tous subi un recuit durant 1 h à 800 °C. Pour compenser les différences d'épaisseur d'une couche mince à l'autre, les intensités de luminescence des échantillons suivants ont été normalisées à une épaisseur arbitraire de 500 nm, avec l'hypothèse que les phénomènes d'émission observés soient du premier ordre.

Nom	Taux d'Yb	Nom	Taux de Tm
TiO ₂ Yb-o1R1	0,08 %	TiO ₂ Tm-o1R1	0,07 %
TiO ₂ Yb-o2R1	0,19 %	TiO ₂ Tm-o4R1	0,31 %
TiO ₂ Yb-o3R1	0,52 %	TiO ₂ Tm-o5R1	0,78 %
TiO ₂ Yb-o4R1	0,80 %	TiO ₂ Tm-o6R1	0,86 %
TiO ₂ Yb-o5R1	0,84 %	TiO ₂ Tm-o7R1	2,08 %
TiO ₂ Yb-o6R1	1,46 %	TiO ₂ Tm-o8R1	1,73 %
TiO ₂ Yb-o7R1	2,44 %	TiO ₂ Tm-o9R1	7,44 %

TABLE IV.3 – Composition cationique des échantillons TiO₂ mono-dopés $\frac{Yb \text{ (ou Tm)}}{Yb+Tm+Ti}$, mesurée à la microsonde.

Les spectres obtenus au LPCML à partir des échantillons TiO₂:Yb sont présentés FIGURE IV.3 page 92. Nous observons la luminescence de la transition $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ de l'ytterbium, dédoublée par effet Stark. Pour davantage de clarté, les intensités intégrées des pics de luminescence sont présentées FIGURE IV.6

page 94 en fonction du taux de dopant pour les deux séries de couches minces dioxyde de titane mono-dopées, ytterbium puis thulium. L'incertitude sur les intensités intégrées de luminescence a été calculée grâce au ratio signal/bruit constaté dans les mesures de spectres. Pour calculer le niveau de bruit des échantillons mono-dopés Yb^{3+} nous avons intégré sur la même plage (de 950 nm à 1050 nm) des échantillons mono-dopés Tm^{3+} . Nous avons ensuite effectué l'opération inverse pour la plage d'intégration de la luminescence du Tm^{3+} (de 760 nm à 860 nm). L'intégration dans les plages où les échantillons ne luminescent pas permet de bien estimer le niveau de bruit de la mesure. Le ratio moyen signal/bruit constaté sur ces séries d'échantillons est de 5, ce qui nous a conduit à placer les barres d'incertitudes à $\pm 20\%$. L'intensité de la luminescence augmente avec la concentration en dopant pour les quatre premiers échantillons, avec une intensité maximale pour le quatrième ($\text{TiO}_2\text{Yb}_{(0,80\%)}\text{-o4R1}$, courbe cyan). En revanche à partir du cinquième ($\text{TiO}_2\text{Yb}_{(0,84\%)}\text{-o5R1}$, courbe bleue) cette intensité diminue avec une valeur minimale pour le dernier échantillon ($\text{TiO}_2\text{Yb}_{(2,44\%)}\text{-o7R1}$, courbe rouge). La diminution progressive de l'intensité de luminescence avec l'augmentation du taux de dopant est un indicateur de l'auto-extinction de luminescence ; au-delà d'un certain taux les ions dopants sont trop concentrés et cela conduit à des désexcitations non-radiatives.

Pour la matrice TiO_2 mono-dopée Yb^{3+} ce taux limite est compris entre 0,80 et 0,84 %.

En ce qui concerne les échantillons mono-dopés Tm^{3+} en matrice TiO_2 les spectres sont présentés FIGURE IV.5 page 93.

L'indexation des transitions du Tm^{3+} est présentée FIGURE IV.4 page suivante, mesurées à 12 K en matrice LiYF_4 [Tsuboi *et al.*, 2006]. Il existe une controverse dans la littérature sur l'indexation des niveaux $^3\text{F}_4$ et $^3\text{H}_4$ entre le niveau inférieur du triplet composé des niveaux $^3\text{F}_2$, $^3\text{F}_3$ et le premier niveau excité. Dans le diagramme de Dieke le troisième niveau du triplet est nommé $^3\text{F}_4$ mais dans la littérature plus récente il est nommé $^3\text{H}_4$ et c'est le premier niveau excité qui est indexé $^3\text{F}_4$. Par la suite, nous suivrons cette notation utilisée dans le diagramme. La luminescence présente une large bande autour de 800 nm composée de deux transitions du thulium. Ces transitions peuvent être interprétées de deux manières :

- $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_2$ et $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$,
- relaxation croisée de $^1\text{D}_2$ vers $^3\text{F}_2$, désexcitation non radiative vers le $^3\text{H}_4$ et émission depuis ce niveau doublée par effet Stark.

Le thulium étant connu pour ses relaxations croisées rapides [Guy *et al.*, 1996], la deuxième interprétation est privilégiée d'autant plus que le rapport d'intensité entre les deux pics est relativement constant ce qui appuie l'hypothèse qu'ils proviennent du même niveau. L'excitation directe d'un niveau inférieur, par exemple le niveau $^1\text{G}_4$ aurait assuré l'indexation des niveaux cependant elle n'a

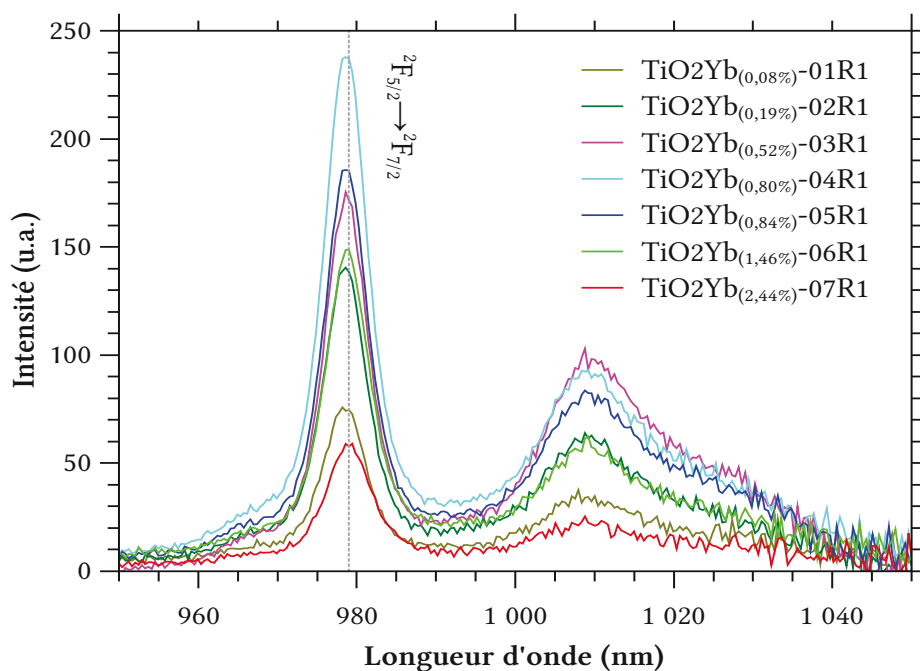


FIGURE IV.3 – Spectre d'émission des échantillons TiO₂:Yb excités à 210 nm.

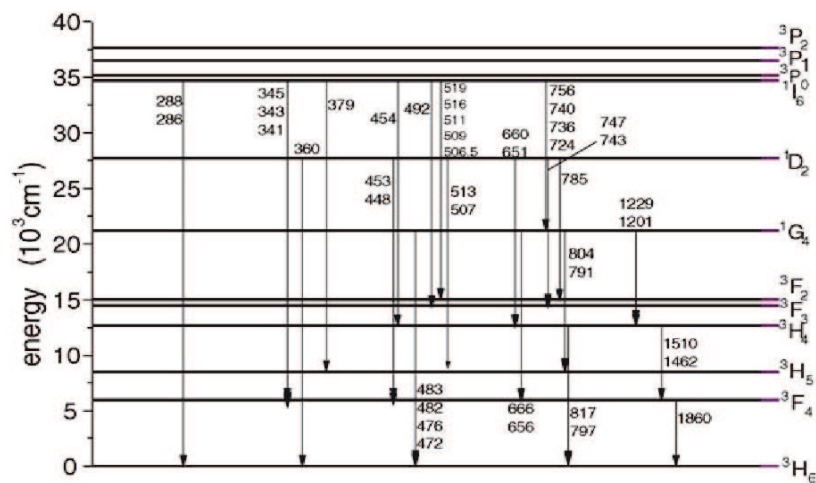


FIGURE IV.4 – Diagramme d'énergie du thulium en matrice LiYF₄.

donné lieu à aucune luminescence en matrice TiO₂.

Nous observons également le même phénomène que pour les échantillons mono-dopés Yb, l'intensité de luminescence augmente progressivement avec le taux de dopage pour les trois premiers échantillons avec une intensité maximale

pour le troisième ($\text{TiO}_2\text{Tm}_{(0,78\%)}\text{-05R1}$, courbe verte) puis diminue. La diminution est elle aussi fonction du taux de dopage avec un minimum d'intensité pour l'échantillon le plus dopé ($\text{TiO}_2\text{Tm}_{(7,44\%)}\text{-09R1}$, courbe vert olive).

Le taux limite d'auto-extinction pour le Tm^{3+} mono-dopé en matrice TiO_2 est compris entre 0,78 % et 0,86 %.

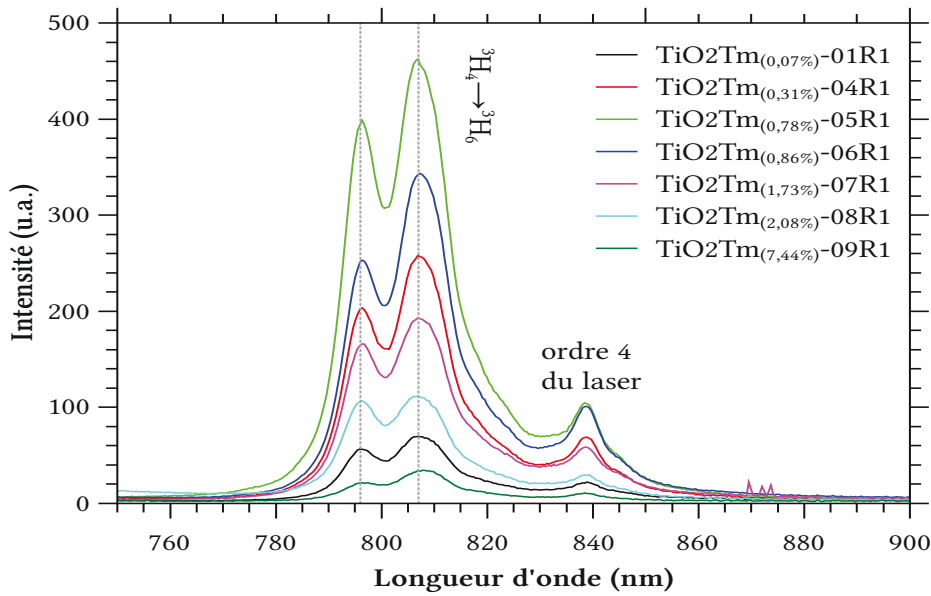


FIGURE IV.5 – Spectre d'émission des échantillons $\text{TiO}_2:\text{Tm}$ excités à 210 nm.

Pour chacun des deux cations étudiés, Tm^{3+} et Yb^{3+} , nous obtenons la même valeur limite pour l'auto-extinction vers 0,8 % en cations. La littérature rapporte des valeurs de 1,5 % pour Yb en matrice céramique $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_3$ [Chen *et al.*, 2008]. En matrice pyrochlore $(\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{Y}_{1-x-y})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ des taux de 7,5 % (préparé par sol-gel) et 6,5 % (préparé par aérosol-gel) sont rapportés respectivement par [Chen *et al.*, 2012] et [Jenouvrier *et al.*, 2005]. Ces deux travaux étudiaient l'up-conversion. L'équipe de [Gorgulu *et al.*, 2012] a constaté un taux de quenching inférieur au pourcent pour des verres tellurites préparés par fusion de poudres de type $\text{Tm}_2\text{O}_3:(\text{TeO}_2)_{0,70}(\text{K}_2\text{O})_{0,15}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0,15}$. La valeur relativement faible de l'auto-extinction que nous obtenons est cohérente avec le fait que dans le cas du TiO_2 , et à l'inverse de la phase pyrochlore $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ou de la phase fluorure YF_3 , les atomes dopants ne viennent pas se substituer à un atome de même taille. Nous sommes ainsi plus proches du cas des verres tellurites.

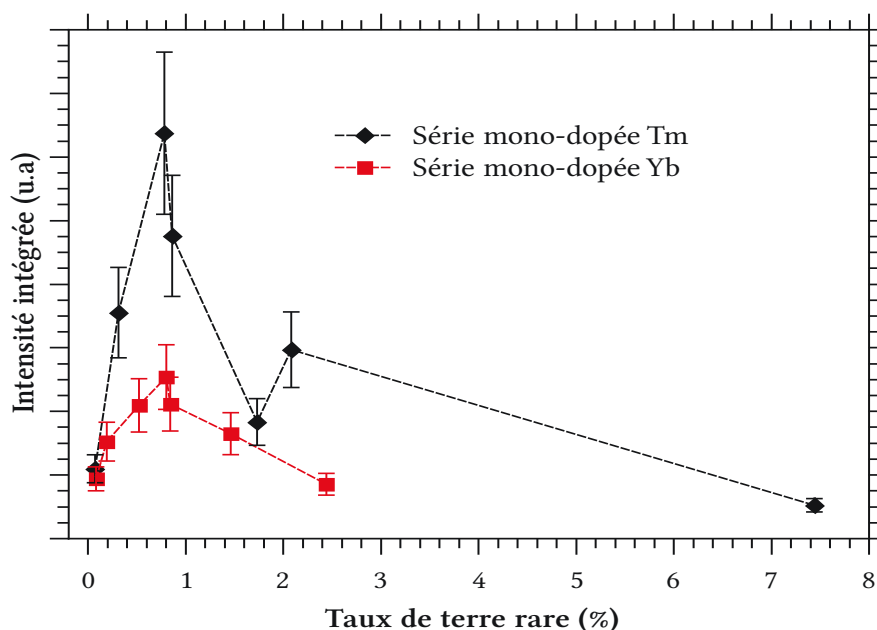


FIGURE IV.6 – Intensité intégrée (de 760 nm à 880 nm pour Tm^{3+} et de 950 nm à 1050 nm pour Yb^{3+}) de la luminescence des échantillons TiO_2 mono-dopés excités à 210 nm.

IV.1.2.b Matériau co-dopé

Les matériaux co-dopés ont été mesurés d'une part au CEA en excitant avec une lampe xénon dans un spectrophotomètre commercial (cf SECTION II.3.3.d). L'excitation a été faite à 340 nm et nous observons les transitions respectives du thulium et de l'ytterbium. Ceci montre également que les échantillons luminescent même avec une excitation faible par rapport à la puissance délivrée par le laser du LPCML.

Les échantillons co-dopés ont également été mesurés au LPCML dans les mêmes conditions que les échantillons mono-dopés avec une excitation à 210 nm et une normalisation ultérieure pour compenser les différences d'épaisseur entre les échantillons (voir SECTION IV.1.2.a §2). Pour faciliter la comparaison entre les échantillons les intensités de luminescence ont été intégrées et les valeurs obtenues sont rassemblées TABLE IV.4 page 96.

L'interprétation des effets de l'évolution de la concentration d'un dopant par rapport à l'autre sur les intensités de luminescence est compliquée par le fait que les deux ions sont excités via la matrice. Dans le cas idéal, des séries d'échantillons avec un ion à taux constant et l'autre variable permettraient de limiter ces effets et d'interpréter plus facilement les spectres. C'est la voie suivie dans ces travaux mais concernant l'élaboration les effets de compétition entre les précurseurs

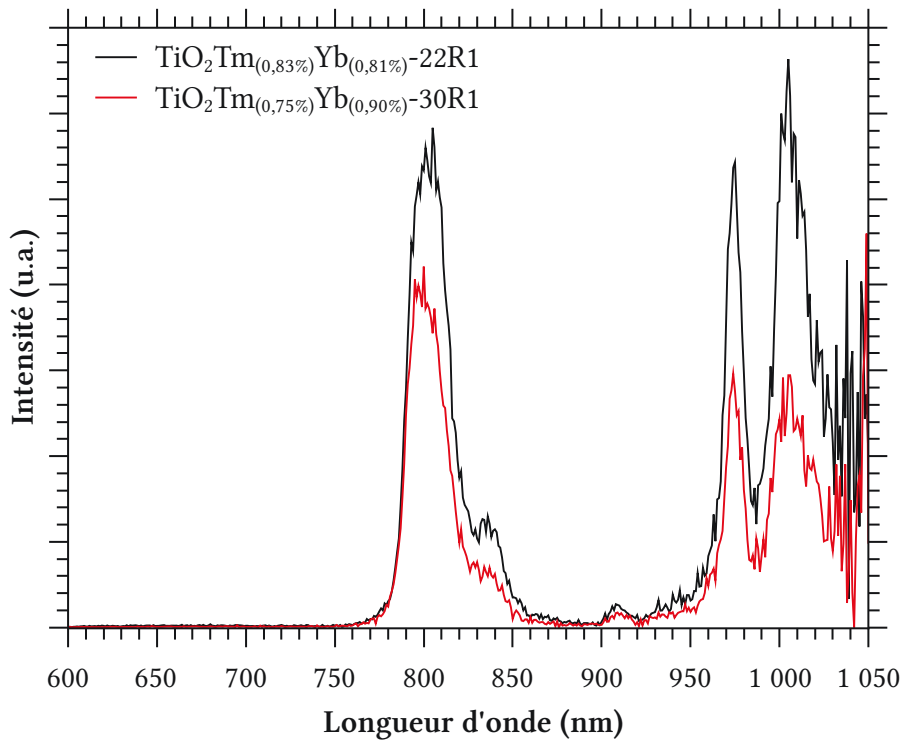


FIGURE IV.7 – Spectre d'émission d'échantillons co-dopés Tm,Yb en matrice TiO_2 excités à 340 nm.

présentés SECTION III.1.3 ont rendu difficile le contrôle de la composition. De plus nous atteignons assez rapidement les seuils d'auto-extinction pour les deux ions.

Nous observons que pour les échantillons mono-dopés et co-dopés présentant un taux de dopage semblable en Tm^{3+} les intensités de la luminescence du Tm^{3+} sont bien supérieures chez les mono-dopés. Par exemple les échantillons $\text{TiO}_2\text{Tm}_{(0,31\%)}\text{-04R1}$ et $\text{TiO}_2\text{Tm}_{(0,33\%)}\text{Yb}_{(0,85\%)}\text{-37R1}$ ont des intensités intégrées de luminescence respectives de 7107 et 2530 coups. Pour les échantillons $\text{TiO}_2\text{Tm}_{(0,78\%)}\text{-05R1}$ et $\text{TiO}_2\text{Tm}_{(0,73\%)}\text{Yb}_{(1,33\%)}\text{-02R2}$ l'écart est encore plus important avec 12 748 et 2295 coups respectivement.

Ceci nous conduit à penser qu'il y a transfert d'énergie du Tm^{3+} vers l' Yb^{3+} mais ne permet pas de conclure sur ce phénomène car l' Yb^{3+} peut aussi être excité directement via la matrice.

	Tm (%)	Intégration Tm (u.a)	Yb (%)	Intégration Yb (u.a)
TiO ₂ TmYb-37R1	0,37	2530,31	0,85	6246,32
TiO ₂ TmYb-31R1	0,41	3382,88	0,69	3045,24
TiO ₂ TmYb-21R1	0,44	3599,18	0,75	3773,13
TiO ₂ TmYb-23R1	1,54	2102,89	1,25	1808,85
TiO ₂ TmYb-25R1	4,19	3583,85	2,34	1112,95
TiO ₂ Yb-01R1	—	—	0,08	1880
TiO ₂ Yb-02R1	—	—	0,19	3050
TiO ₂ Yb-03R1	—	—	0,52	4190
TiO ₂ Yb-04R1	—	—	0,8	5080
TiO ₂ Yb-05R1	—	—	0,84	4230
TiO ₂ Yb-06R1	—	—	1,46	3300
TiO ₂ Yb-07R1	—	—	2,44	1710
TiO ₂ Tm-01R1	0,07	2197,24	—	—
TiO ₂ Tm-04R1	0,31	7106,88	—	—
TiO ₂ Tm-05R1	0,78	12 748,5	—	—
TiO ₂ Tm-06R1	0,86	9519,73	—	—
TiO ₂ Tm-07R1	1,73	3668,41	—	—
TiO ₂ Tm-08R1	2,08	5940,32	—	—
TiO ₂ Tm-09R1	7,44	1048,94	—	—

TABLE IV.4 – Valeurs intégrées après normalisation de l'épaisseur des luminescence du thulium et de l'ytterbium en matrice TiO₂ avec une excitation à 210 nm.

IV.1.3 Étude du transfert d'énergie

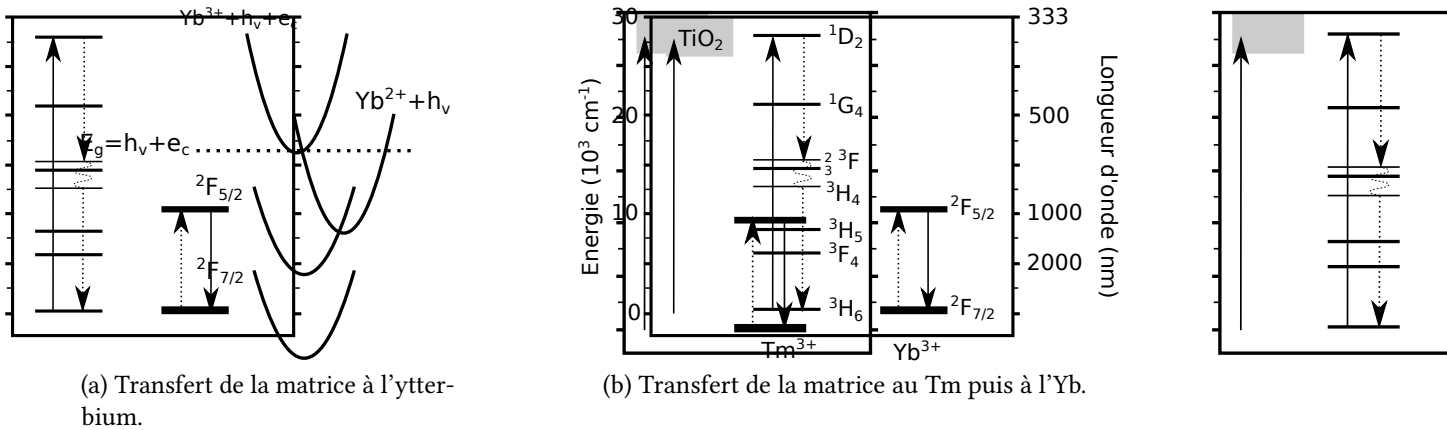
IV.1.3.a Chemins possibles

La luminescence du matériau pourrait avoir lieu selon plusieurs chemins au sein du matériau, schématisés FIGURE IV.8 page suivante :

- l'énergie est directement transférée depuis la matrice jusqu'au Yb³⁺ :

$$\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Yb}^{3+} : \{^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}\}$$
 Cette luminescence est rendu possible par une bande de transfert de charge [Guerassimova *et al.*, 2001].
- l'énergie est directement transférée depuis la matrice jusqu'au Tm³⁺ :

$$\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Tm}^{3+} : \{^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_2, ^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6\}$$
 Ce processus est rendu possible grâce au niveau ¹D₂ du Tm³⁺ qui est inclus dans la bande de conduction de la matrice de dioxyde de titane.
- l'énergie est absorbée par le sensibilisateur (Tm) puis transmise à l'émetteur



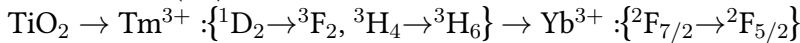
(a) Transfert de la matrice à l'ytterbium.

(b) Transfert de la matrice au Tm puis à l'Yb.

FIGURE IV.8 – Chemins de transferts d'énergie possibles.

(Yb) par une relaxation en deux étapes :
 $Tm^{3+} : \{^1D_2 \rightarrow ^3F_2, ^3H_4 \rightarrow ^3H_6\} \rightarrow Yb^{3+} : \{^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}\}$
 Cependant la relaxation croisée est très efficace entre les ions thulium ce qui limite les possibilités de relaxation croisée avec l'ytterbium, d'autant plus que les niveaux 3H_4 du Tm^{3+} et $^2F_{7/2}$ de l' Yb^{3+} ne sont pas résonnants et que cette relaxation nécessiterait au moins trois phonons de la matrice.

– l'énergie absorbée par la matrice est transmise au sensibilisateur (Tm) puis à l'émetteur (Yb) :



Ce processus serait le plus intéressant pour l'application photovoltaïque grâce à l'absorption large de la matrice par rapport à la section efficace du seul niveau 1D_2 du thulium.

– un transfert coopératif depuis le niveau 1G_4 du Tm^{3+} vers deux ions Yb^{3+} :
 $Tm^{3+} : ^1G_4 \rightarrow 2 Yb^{3+} : ^2F_{7/2}$ [Lin *et al.*, 2010]

La proximité des niveaux 3F_2 et 3F_3 du Tm^{3+} conduit à une désexcitation non-radiative vers le niveau 3H_4 . Par ailleurs, les trois derniers chemins sont les seuls à offrir la possibilité de quantum-cutting entre le Tm^{3+} et l' Yb^{3+} .

IV.1.3.b Spectroscopie d'excitation

Les spectres d'excitation des luminescences du Tm^{3+} et de l' Yb^{3+} FIGURE IV.9 page suivante et FIGURE IV.10 page 99 ont été réalisés au CEA et ils montrent une large bande d'absorption dans l'ultraviolet, de 300 nm à 350 nm. Cette absorption est celle de la matrice de dioxyde de titane. Les échantillons ont un dopage proche pour l'ytterbium mais pour le thulium l'échantillon $TiO_2Tm_{(0,83\%)}Yb_{(0,81\%)}-22R1$ a un dopage double de celui de l'échantillon $TiO_2Tm_{(0,44\%)}Yb_{(0,75\%)}-21R1$.

Cette différence dans le dopage est visible dans les spectres d'excitation, les spectres obtenus en observant à 973 nm la transition de l' Yb^{3+} sont de même intensité. En revanche pour le Tm^{3+} l'excitation de l'échantillon $\text{TiO}_2\text{Tm}_{(0,83\%)}\text{Yb}_{(0,81\%)}-22\text{R1}$ est plus intense que celui de $\text{TiO}_2\text{Tm}_{(0,44\%)}\text{Yb}_{(0,75\%)}-21\text{R1}$.

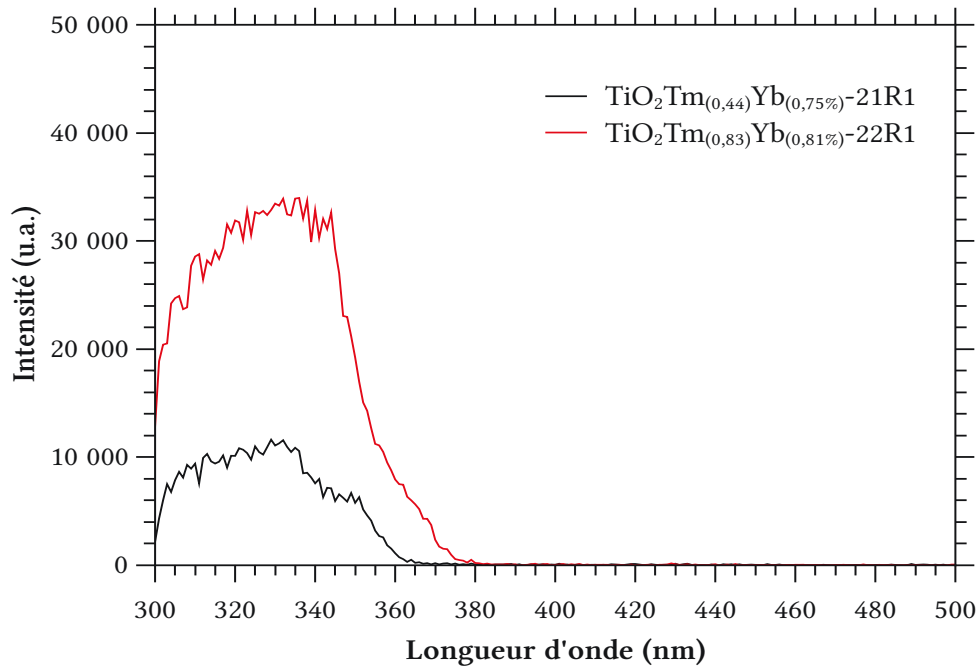


FIGURE IV.9 – Spectres d'excitation de la luminescence du thulium à 800 nm.

Nous avons répété ces mesures pour des échantillons mono-dopés, d'abord pour le Tm^{3+} FIGURE IV.11 page 100. Nous remarquons que l'intensité diminue avec l'augmentation du taux de thulium, le premier échantillon $\text{TiO}_2\text{Tm}_{(0,86\%)}-06\text{R1}$ est en limite d'auto-extinction et les deux autres sont largement au-dessus. Pour l' Yb^{3+} FIGURE IV.12 page 100 nous observons une évolution de la forme du spectre en plus de l'évolution d'intensité. À faible dopage ($\text{TiO}_2\text{Yb}_{(0,08\%)}-01\text{R1}$ et $\text{TiO}_2\text{Yb}_{(0,52\%)}-03\text{R1}$) la forme du spectre est plutôt plate avant la coupure au delà de 350 nm mais avec l'augmentation du dopage une bosse apparaît vers 340 nm. En particulier pour l'échantillon le plus dopé $\text{TiO}_2\text{Yb}_{(3,63\%)}-08\text{R1}$ qui est bien au-dessus du taux d'auto-extinction le reste du spectre est de basse intensité par rapport à cette bosse. Nous n'avons pas déterminé l'origine de ce phénomène. Son attribution à une bande de transfert de charge est peu vraisemblable du fait que cette bande devrait se situer à de plus hautes énergies dans les oxydes, vers 4 eV (~ 300 nm) [van Pieterse *et al.*, 2000].

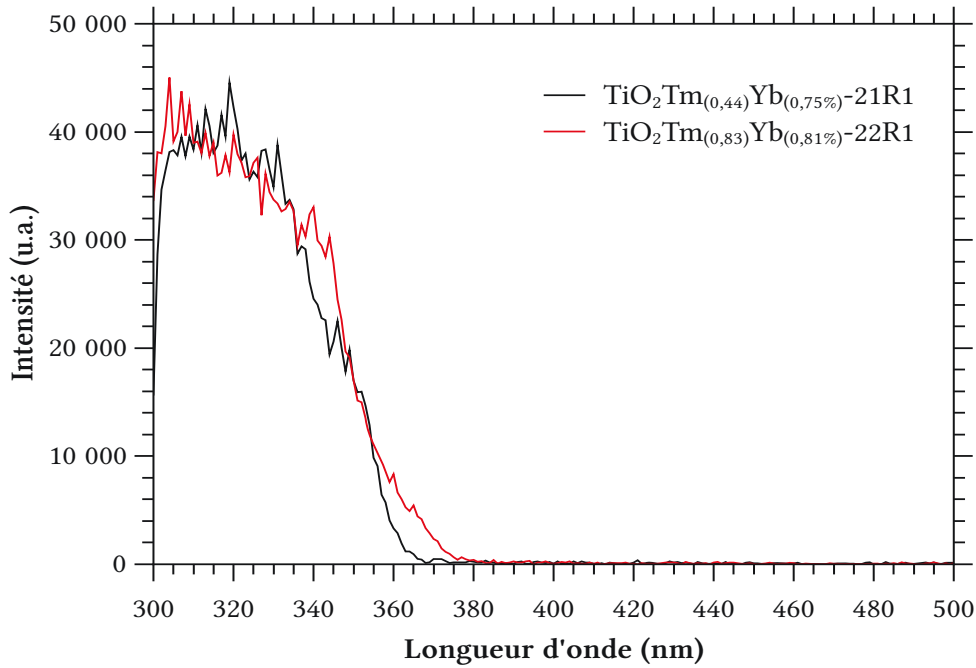


FIGURE IV.10 – Spectres d'excitation de la luminescence de l'ytterbium à 973 nm.

IV.1.3.c Temps de vie

Pour déterminer les transferts d'énergie entre le Tm^{3+} et l' Yb^{3+} nous avons étudié le temps de vie du Tm^{3+} .

Les temps de vie ont été mesurés au LPCML grâce à un analyseur multicanal Stanford Research SR430 sur la transition ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ du Tm^{3+} sélectionnée par un monochromateur. La courbe de déclin obtenue suit une loi exponentielle d'où le temps de vie moyen du niveau τ_x (où x est le taux de Tm dans le film) peut être extrait grâce à la relation IV.2.

$$\tau_{x,y} = \frac{\int_0^{+\infty} I(t) \times t \, dt}{\int_0^{+\infty} I(t) \, dt} \quad (\text{IV.2})$$

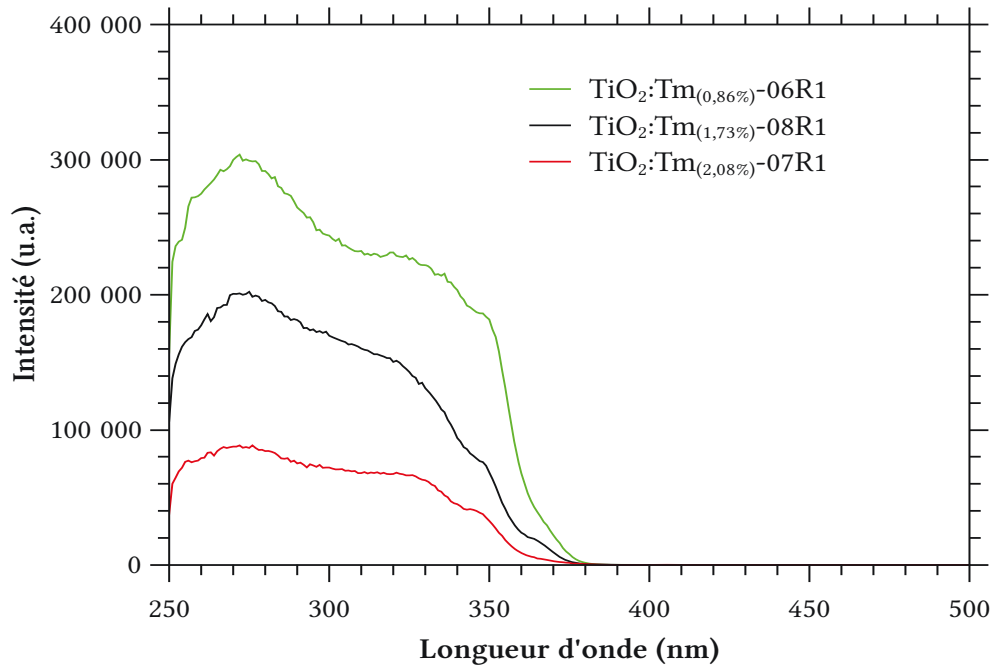


FIGURE IV.11 – Spectre d'excitation en matrice TiO₂ de la luminescence du thulium à 800 nm.

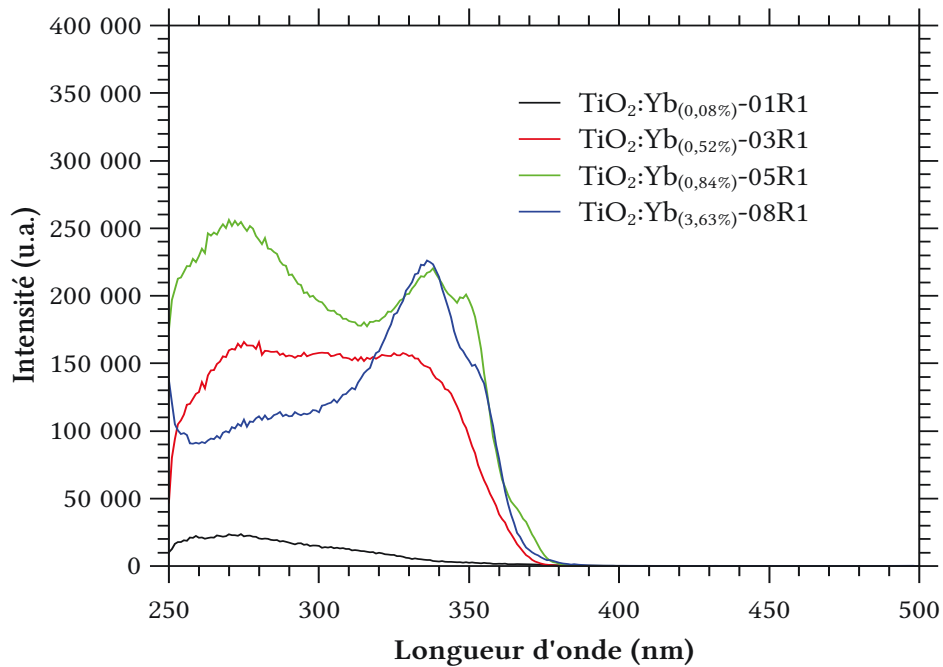


FIGURE IV.12 – Spectre d'excitation en matrice TiO₂ de la luminescence de l'ytterbium à 973 nm.

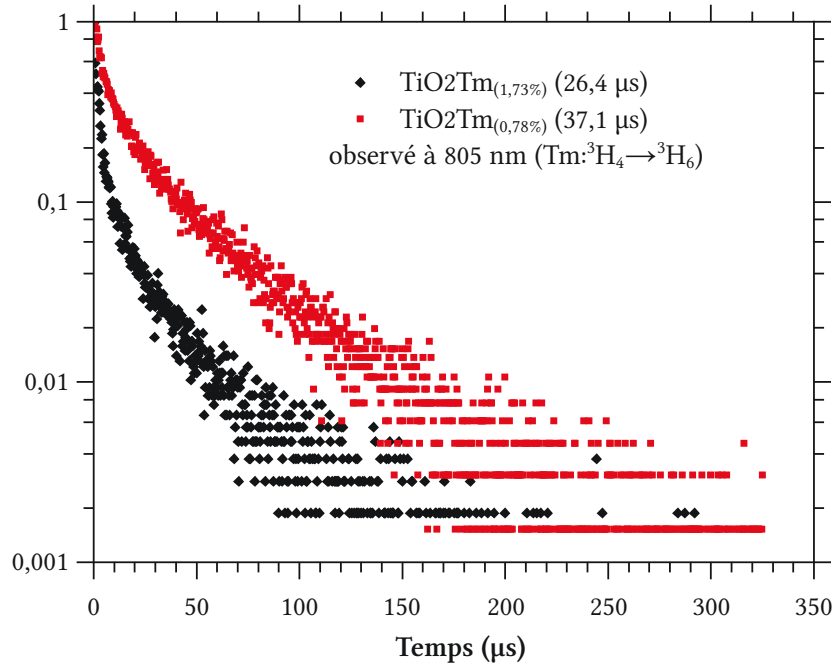


FIGURE IV.13 – Déclins d'échantillons semblable en thulium.

Les courbes de déclins et les temps de vie associés montrent que lorsque l'on augmente le taux de Tm³⁺, le temps de vie du niveau diminue (FIGURE IV.13). C'est une autre preuve de l'effet d'auto-extinction au sein des couches minces. Dans le cas du Tm³⁺ cette auto-extinction est souvent associée à des phénomènes de relaxations croisées [Borik *et al.*, 2012]. À taux de Tm³⁺ égal (FIGURE IV.14 page suivante), lorsqu'on augmente le taux d'ytterbium dans la couche mince le temps de vie moyen du thulium diminue. Cela montre bien l'existence d'un transfert entre de l'ion Tm³⁺ à l'ion Yb³⁺.

De plus le temps de vie moyen est sensible au vieillissement des échantillons. La FIGURE IV.15 page 103 montre des mesures de temps de vie effectuées à 6 mois d'écart sur les mêmes échantillons. Elle montre une diminution du temps de vie, probablement dû à la pollution accumulée à la surface de l'échantillon. Avec un traitement thermique à 800 °C cette différence de comportement disparaît.

Après avoir calculé le temps de vie moyen $\tau_{x,y}$ d'une couche mince co-dopée Tm,Yb nous pouvons le comparer au temps de vie moyen d'une couche mince mono-dopée Tm $\tau_{x,0}$ pour estimer un taux de transfert ($\eta_{x,y}$, relation IV.3) entre le Tm³⁺ et l'ytterbium à taux de Tm³⁺ donné. Pour que ce calcul soit valide il faut que les taux de Tm³⁺ soient identiques dans les deux couches minces.

$$\eta_{x,y} = 1 - \frac{\tau_{x,y}}{\tau_{x,0}} \quad (\text{IV.3})$$

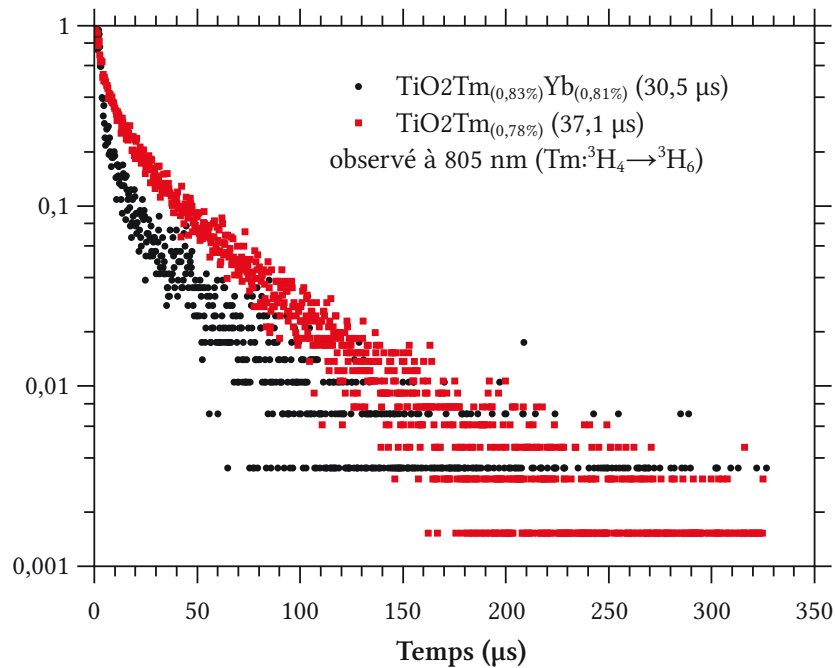


FIGURE IV.14 – Déclins d'échantillons semblable en thulium.

En considérant une incertitude relative de 5 % pour la détermination des constantes de déclin, le taux de transfert est déterminé avec une valeur de 20 ± 5 %. Dans la littérature quelques publications récentes font état de valeurs de taux de transfert entre le Tm^{3+} et l' Yb^{3+} . Tout d'abord pour des poudres de YPO_4 avec deux publications [Xie *et al.*, 2009] et [Zheng *et al.*, 2012] qui donnent des valeurs proches de transfert avec un maximum d'efficacité de 75 % mais pour des concentrations relatives (concentration par rapport aux terres rares et non à la totalité des cations comme dans ces travaux) en Yb^{3+} de 50 % (pour une teneur en Tm^{3+} de 1 %). Pour des concentrations en Yb^{3+} de 10 % l'efficacité chute à 28 %. Les autres valeurs rapportées sont pour des verres oxyfluorides aluminosilicates [Lakshminarayana *et al.*, 2008]. Pour une teneur cationique en Tm^{3+} de 0,75 % une efficacité de transfert maximale de 87 % est obtenue pour une concentration cationique d' Yb^{3+} de 20 %. L'efficacité n'est plus que de 24 % pour une teneur cationique en Yb^{3+} de 5 % qui correspond à la limite de quenching.

La mesure que nous avons réalisée a également été faite à la limite de concentration d'auto-extinction de 0,8 % pour les deux terres rares dans notre matrice dioxyde de titane et le taux que nous obtenons apparaît satisfaisant. Par contre la limitation des dépôts que nous avons réalisés est révélée par les valeurs de temps de vie que nous obtenons qui sont de l'ordre de 30 à 50 μs . Ces valeurs apparaissent très faibles vis à vis des résultats rapportés dans la littérature : pour

1 % de Tm^{3+} 450 μs en matrice Cs_2ZrCl_6 pour [Kirk *et al.*, 1996], 735 μs et 870 μs respectivement en matrice ZBLAN et IBZP pour [Kozak *et al.*, 2005]. Cette différence est associée sans doute à un niveau d'impuretés encore trop important même après de recuit à 800 °C pendant 1 h.

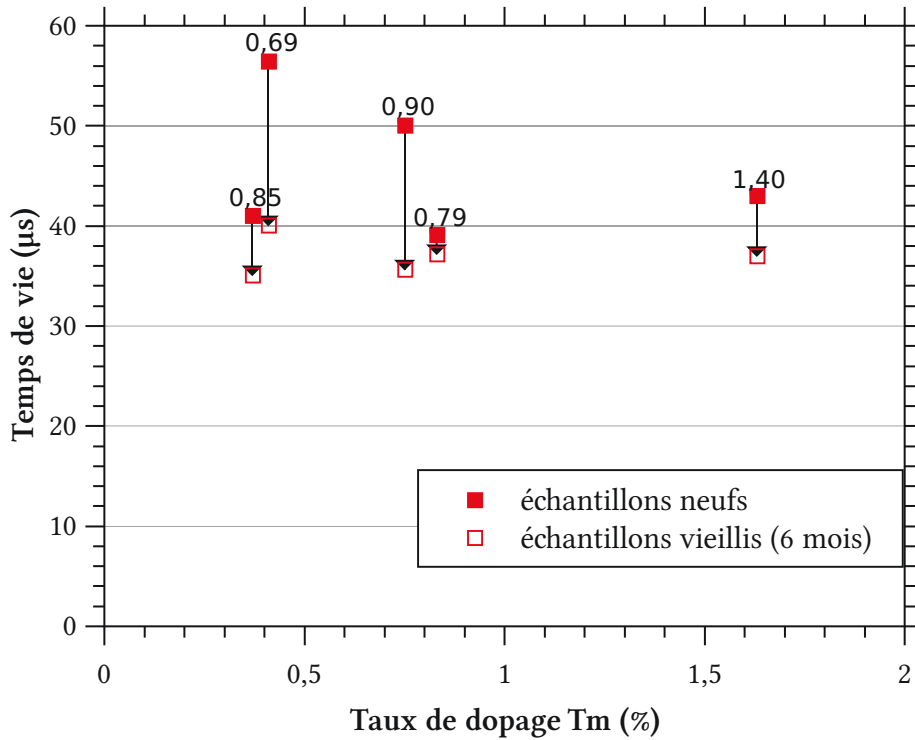


FIGURE IV.15 – Évolution du temps de vie en fonction du vieillissement (+6 mois). Les valeurs en indice sont les taux d'ytterbium des couches minces.

Échantillon	$\text{TiO}_2\text{Tm}_{(0,78\%)}\text{-05R1}$	$\text{TiO}_2\text{Tm}_{(0,83\%)}\text{Yb}_{(0,81\%)}\text{-22R1}$
Temps de vie (μs)	37, 1	30, 5
Taux de transfert η (%)	—	21

TABLE IV.5 – Taux de transfert entre le thulium et l'ytterbium à partir du niveau $^3\text{H}_4$.

IV.1.3.d Rendement

Une valeur d'efficacité quantique interne peut être estimée à partir de la relation IV.4 qui met en rapport l'intensité émise I_{em} et l'intensité absorbée I_{abs} par l'échantillon. La relation entre le temps de déclin et l'efficacité quantique interne est linéaire et définie comme suit :

$$\begin{aligned}\eta_{IQE} &= \frac{I_{em}}{I_{abs}} = \frac{\eta_{Tm}[(1 - \eta_{x,y})]I_{abs} + 2\eta_{Yb}(\eta_{x,y}I_{abs})}{I_{abs}} \\ &= \eta_{Tm}(1 - \eta_{x,y}) + 2\eta_{Yb}\eta_{x,y}\end{aligned}\quad (IV.4)$$

Les efficacités des ions Tm^{3+} (η_{Tm}) et Yb^{3+} (η_{Yb}) sont définies à 1 [Qu *et al.*, 2012]. L'hypothèse sous-jacente est que chacun des ions se désexcite de manière uniquement radiative sans pertes. Cette hypothèse est très largement optimiste compte tenu de la présence de défauts au sein des couches minces et d'une énergie de phonons non nulle ce qui se traduit en particulier au travers des déclins non mono-exponentiels. Avec un taux de transfert calculé de 21 % l'efficacité quantique interne vaudrait alors 121 %. Cependant cette valeur ne prend pas en compte (par définition) l'absorption du matériau et l'hypothèse d'un transfert total du thulium à l'ytterbium n'est pas valide.

La mesure de l'efficacité quantique externe a été effectuée sur des couches minces synthétisées sur quartz et grâce à la sphère intégrante du LPCML. Les pics sont intégrés par la méthode des trapèzes de 336 nm à 346 nm pour l'excitation laser, de 780 nm à 830 nm pour le Tm^{3+} et de 960 nm à 1020 nm pour l'ytterbium. La mesure est compliquée du fait du fort niveau de bruit ; en effet il faut compter le même temps pour la mesure de l'excitation laser et du signal de la couche afin de pouvoir calculer leur rapport d'intensité. Ceci implique de mesurer sur un temps court afin de ne pas saturer le détecteur pendant la mesure de l'impulsion laser, par conséquent avec des couches minces peu émissives le rapport signal/bruit est mauvais. L'efficacité quantique externe est calculée en faisant le rapport des surfaces du pic du laser excitateur et des pics des émissions du Tm^{3+} et de l'ytterbium. L'efficacité quantique externe calculée ainsi est de $0,2 \pm 0,1$ %. Comparé à la valeur de transfert de 20 % la différence est très importante, elle provient d'une part de la composition en Tm^{3+} et Yb^{3+} qui est trop forte par rapport au taux de quenching ce qui affecte l'efficacité de luminescence mais la différence intègre surtout la première étape du processus de conversion qui est l'absorption pour exciter l'ion Tm^{3+} sensibilisateur. La faiblesse de ce rendement peut provenir de plusieurs facteurs : un mauvais transfert de la matrice au Tm^{3+} , une relaxation croisée peu efficace entre le Tm^{3+} et l'ytterbium ou une absorption globalement peu efficace.

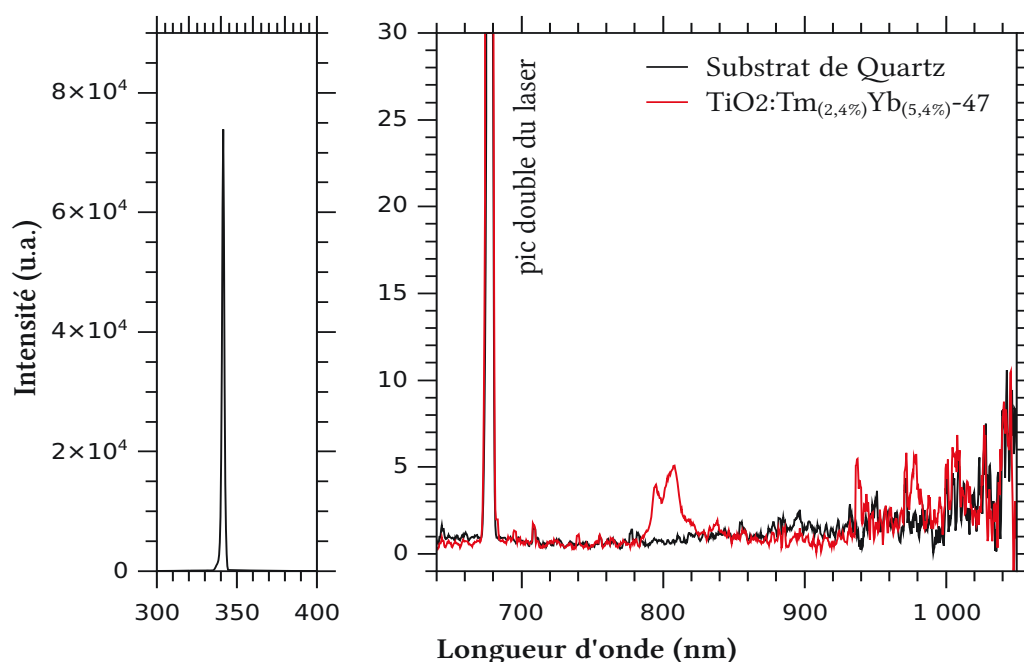


FIGURE IV.16 – Éxcitation et émission d’une couche mince $TiO_2 :Tm,Yb$ sur quartz.

Cette première partie a présenté les propriétés spectroscopiques du dioxyde de titane dopé Tm^{3+} et ytterbium, sans pouvoir conclure sur l’existence dans le matériau du phénomène de quantum-cutting. Cependant s’il existe dans ce système il est très peu efficace et par conséquent inutile pour les applications photovoltaïques visées dans ces travaux.

IV.2 Matériau Y_2O_3 dopé Yb^{3+} et Tm^{3+} ou Tb^{3+}

IV.2.1 Indice du matériau

Pour déterminer les constantes optiques du matériau, les couches minces à base de matrice yttria ont été caractérisées au Tyndall National Institute – University College Cork (Irlande) par Mircea Modreanu avec un ellipsomètre spectroscopique. L’étude a été menée pour deux températures de synthèse : $450\text{ }^\circ\text{C}$ (FIGURE IV.17 page suivante) et $540\text{ }^\circ\text{C}$ (FIGURE IV.18 page 107).

L’indice obtenu se stabilise vers le proche infrarouge à une valeur de 1,7 pour une synthèse à $450\text{ }^\circ\text{C}$ et 1,8 pour une synthèse à $540\text{ }^\circ\text{C}$. Ces valeurs sont inférieures à celle rapportée dans la littérature à 1,923 (TABLE I.2 page 16). Cet écart est expliqué par la porosité des couches minces et les restes organiques en-

core présents dans ces échantillons bruts de dépôt. Nous retrouvons les traces de ligands mises en évidence par le FTIR (FIGURE III.24 page 75) à 3400 et 1500 cm^{-1} principalement pour l'échantillon synthétisé à plus basse température. Ces traces organiques se manifestent par un coefficient d'extinction non-nul dans les domaines spectraux où absorbent les organiques. Pour l'échantillon synthétisé à plus haute température l'effet des ligands organiques sur le coefficient d'extinction est très faible et visible uniquement à 1500 cm^{-1} , l'effet de la température de synthèse sur l'élimination des restes organiques est marqué.

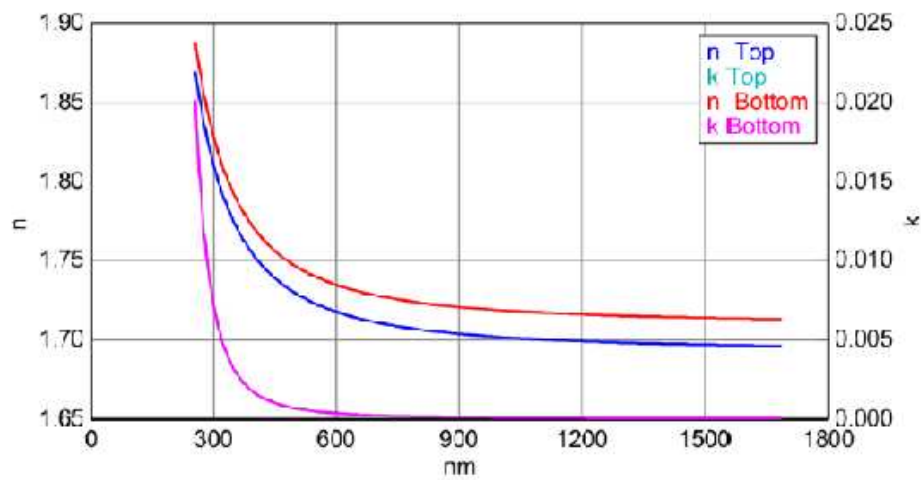


FIGURE IV.17 – Constantes optiques d'une couche mince Y_2O_3 brute synthétisée à 450 °C.

Là aussi la différence d'indice entre les couches minces et le matériau massif permet d'estimer la porosité des films :

Synthèse	450 °C	540 °C
Indice	1,7	1,8
Porosité (%)	18,3	9,7

TABLE IV.6 – Porosité des couches minces Y_2O_3 .

Nous remarquons que malgré une plus haute température de synthèse (540 °C) la porosité des couches minces Y_2O_3 est plus importante que celles des films TiO_2 , même bruts.

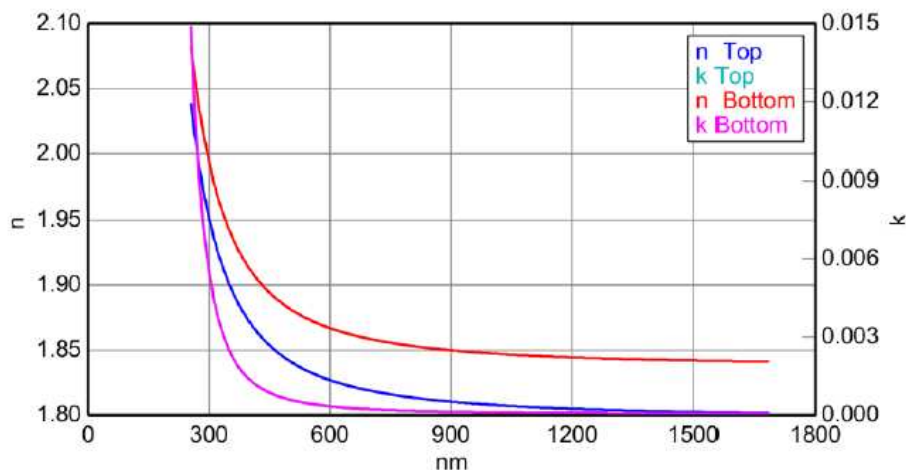


FIGURE IV.18 – Constantes optiques d'une couche mince Y_2O_3 brute synthétisée à $540^\circ C$.

IV.2.2 Luminescence du matériau

IV.2.2.a Matériau mono-dopé

L'étude en matrice yttria a principalement porté sur des échantillons co-dopés, cependant quelques échantillons mono-dopés Tb^{3+} et Yb^{3+} ont été synthétisés. La luminescence d'un de ces échantillons est présentée FIGURE IV.19 page suivante, le Tb^{3+} présente beaucoup plus de pics de luminescence que le thulium. De plus ces pics sont situés dans le visible jusqu'à 700 nm et pas au-delà, contrairement au Tm^{3+} et son double pic vers 800 nm . En revanche comparée à la luminescence des échantillons en matrice dioxyde de titane dont le taux maximal avant l'auto-extinction était vers $0,8\%$, ici la luminescence est présente à un taux nettement supérieur ($7,41\%$). De plus les spectres ont été enregistrés dans les mêmes conditions que les spectres de la section précédente et avec la même correction de l'épaisseur, les intensités de luminescence sont donc comparables et là où les échantillons précédents avaient des intensités de quelques centaines de coups ici l'intensité atteint plusieurs milliers de coups.

Les spectres de luminescence $Y_2O_3 : Yb^{3+}$ sont présentés FIGURE IV.20 page suivante, nous observons la transition $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$. Cependant les intensités intégrées FIGURE IV.21 page 109 montrent une diminution de l'intensité de la luminescence, et ce dès les faibles dopages. Ceci est contradictoire avec les résultats présentés dans la littérature avec des taux d'auto-extinction en matrice Y_2O_3 de 7% [Lin *et al.*, 2010].

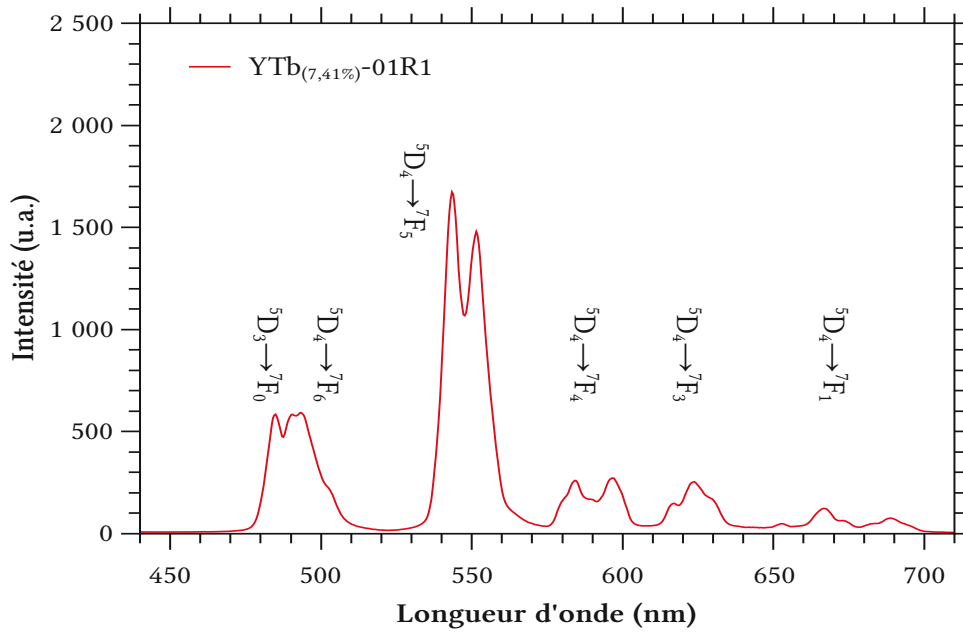


FIGURE IV.19 – Luminescence du Tb dans Y₂O₃, excitation à 210 nm pour un échantillon synthétisé à 540 °C recuit 1 h à 800 °C.

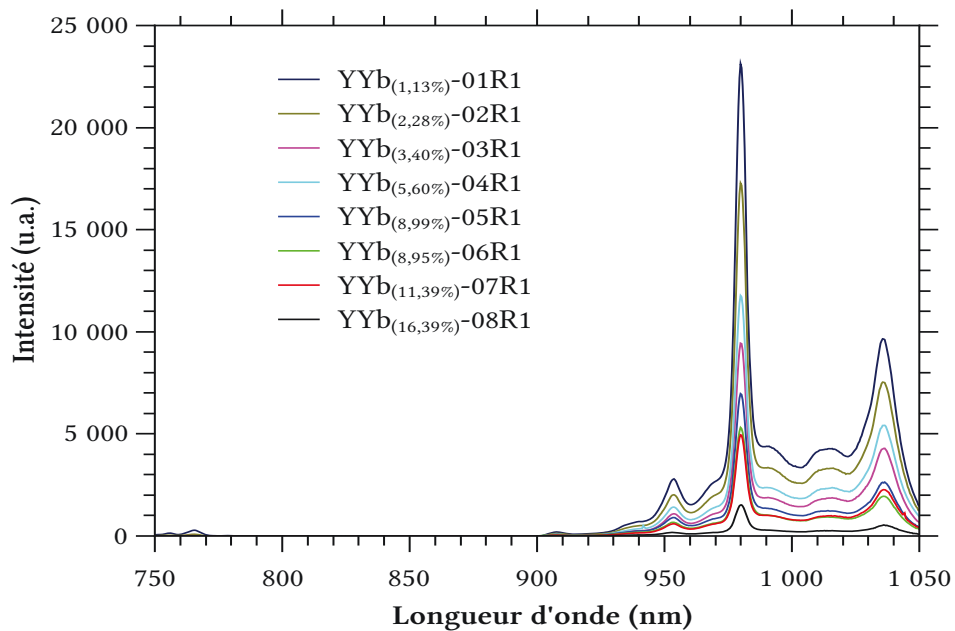


FIGURE IV.20 – Luminescence d'Yb³⁺ dans Y₂O₃, excitation à 210 nm.

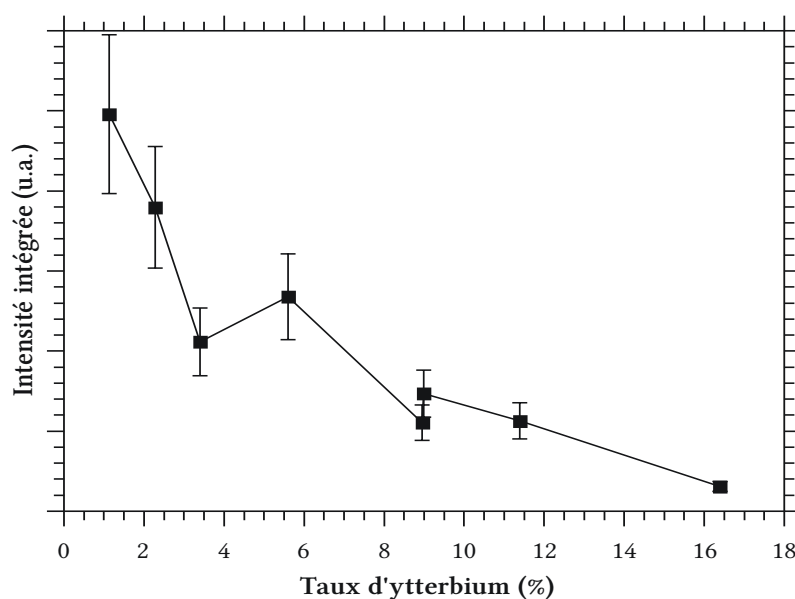
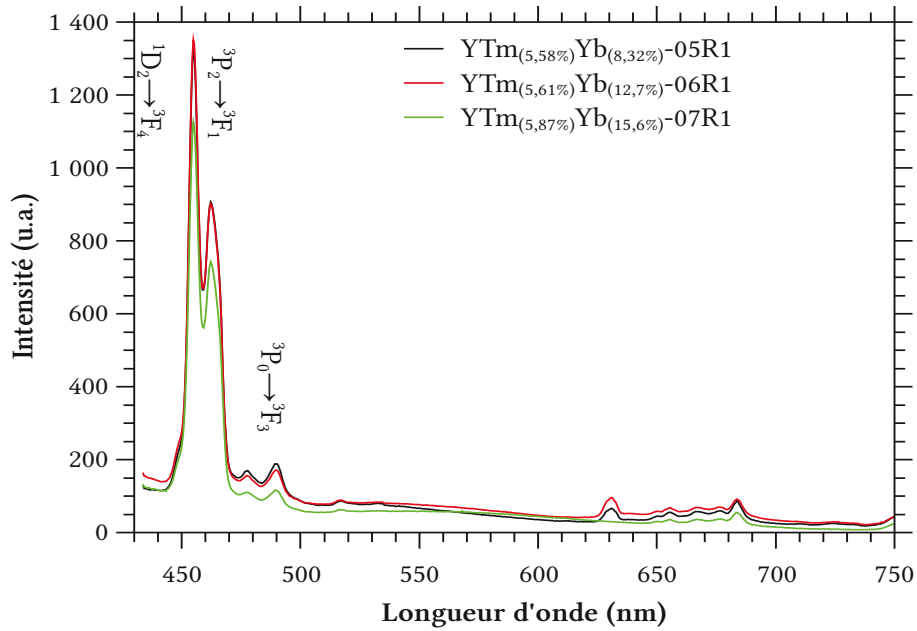


FIGURE IV.21 – Intensités intégrées de la luminescence d' Yb^{3+} dans Y_2O_3 , excitation à 210 nm.

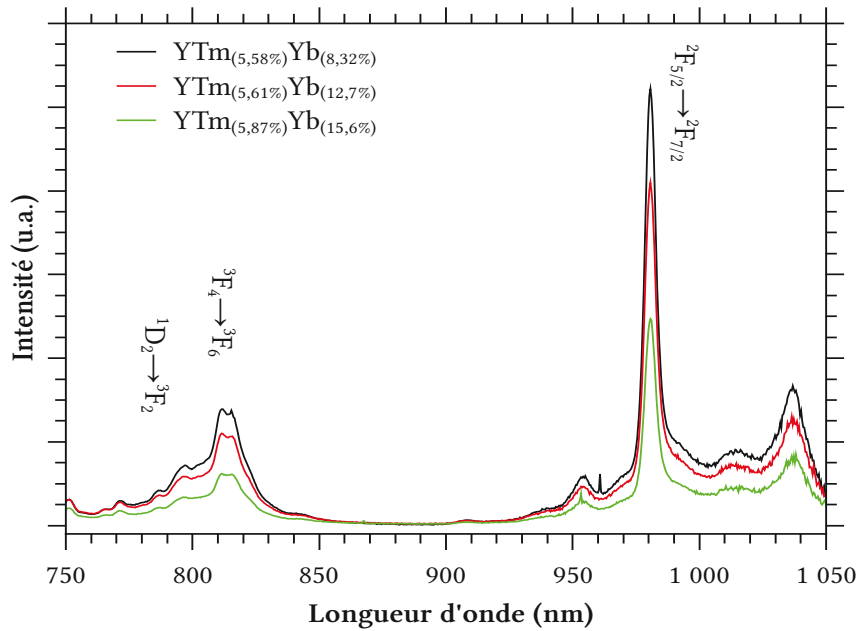
IV.2.2.b Matériau co-dopé

IV.2.2.b.i Co-dopage Tm,Yb La série d'échantillons co-dopés $Y_2O_3 :Tm,Yb$ a été préparée avec un taux constant (5 %) de Tm^{3+} dans la solution et un taux croissant d'ytterbium. La luminescence du Tm^{3+} (FIGURE IV.22a page suivante) est nettement plus intense (environ dix fois) qu'en matrice dioxyde de titane, et cela même avec des taux de dopage très au-delà de l'auto-extinction observée précédemment. Cependant cette luminescence très intense est due à des transitions qui n'étaient pas présentes en matrice TiO_2 : $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$, $^3P_2 \rightarrow ^3F_1$ et plus faiblement $^3P_0 \rightarrow ^3F_3$.

Les deux échantillons les moins dopés en Tm^{3+} ($YTm_{(5,58\%)}Yb_{(8,32\%)}-o5R1$ et $YTm_{(5,61\%)}Yb_{(12,7\%)}-o6R1$) ont une luminescence du Tm^{3+} semblable tandis que le plus dopé en Yb^{3+} ($YTm_{(5,87\%)}Yb_{(15,6\%)}-o7R1$) montre une intensité plus faible. Pour les transitions déjà observées en matrice TiO_2 ($^1D_2 \rightarrow ^3F_2$ et $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$) les intensités sont plus faibles que celles de la luminescence des échantillons Y_2O_3 dans le visible mais comparables à celle en matrice TiO_2 . Cette décroissance peut aussi être expliquée par l'augmentation de la concentration en Yb^{3+} qui favorise un transport d'énergie vers celui-ci.



(a) Échantillons Y₂O₃ :Tm,Yb ; visible



(b) Échantillons Y₂O₃ :Tm,Yb ; proche-infrarouge

FIGURE IV.22 – Luminescence d'échantillons Y₂O₃ co-dopés Tm, Yb ; solution à Tm constant et Yb progressif ; excités à 210 nm

La luminescence de l' Yb^{3+} (FIGURE IV.22b page précédente est beaucoup plus intense en matrice Y_2O_3 qu'en matrice TiO_2 , là aussi malgré des taux de dopage bien supérieurs à ceux de la matrice à base titane. Cependant l'intensité de la luminescence liée à la transition ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ de l' Yb^{3+} diminue avec l'augmentation du taux de dopage dans la couche mince. Cet effet d'auto-extinction supprime l'effet de transfert mentionné au paragraphe précédent.

IV.2.2.b.ii Co-dopage Tb,Yb Deux séries d'échantillons co-dopés $Y_2O_3 : Tb, Yb$ ont été préparées, une première avec un taux constant (5 %) de Tb^{3+} dans la solution et un taux croissant d' Yb^{3+} et l'autre avec un taux constant d' Yb^{3+} et un taux croissant de terbium. Les intensités intégrées sont présentées dans la TABLE IV.7 :

	Tb (%)	Intégration Tb (u.a)	Yb (%)	Intégration Yb (u.a)
YTb-o1R1	7,41	49 386,1	—	—
YTbYb-o1R1	6,6	47 836,4	3,48	89 980,2
YTbYb-o2R1	6,58	48 068,3	5,07	118 475
YTbYb-o3R1	6,95	49 539,6	8,04	159 238
YTbYb-o4R1	6,64	36 389,4	12,3	90 057,9
YTbYb-o5R1	7,61	4785,52	14,92	14 559,2
YTbYb-o6R1	7,72	9300,32	21,74	37 270,2
YYbTb-o1R1	1,28	1 505 500	8,48	1 800 340
YYbTb-o2R1	3,57	434 394	8,32	465 490
YYbTb-o3R1	5,52	372 016	8,58	812 160
YYbTb-o4R1	9,66	174 811	8,21	447 719
YYbTb-o5R1	11,7	53 364,3	8,1	177 006
YYbTb-o6R1	18,59	10 185,7	7,87	56 515,2

TABLE IV.7 – Valeurs intégrées des luminescence du terbium et de l'ytterbium en matrice Y_2O_3 .

Pour la première série dans le visible nous observons la luminescence du Tb^{3+} (FIGURE IV.26a page 114) avec les mêmes transitions que celles observées sur l'échantillon mono-dopé terbium. Cette intensité est comparable à celle du Tm^{3+} en matrice Y_2O_3 avec des dopages comparables. La luminescence du Tb^{3+} reste stable jusqu'à 8 % et diminue brutalement par la suite (FIGURE IV.23 page suivante). Par rapport à l'échantillon mono-dopé $YTb_{(7,41\%)}-o1R1$ présenté dans la section précédente la luminescence visible des échantillons co-dopés à Tb^{3+} équivalent $YTb_{(7,61\%)}Yb_{(14,92\%)}-o5R1$ et $YTb_{(7,72\%)}Yb_{(21,74\%)}-o6R1$ est nettement plus faible ce qui indique un transfert d'énergie vers l' Yb^{3+} .

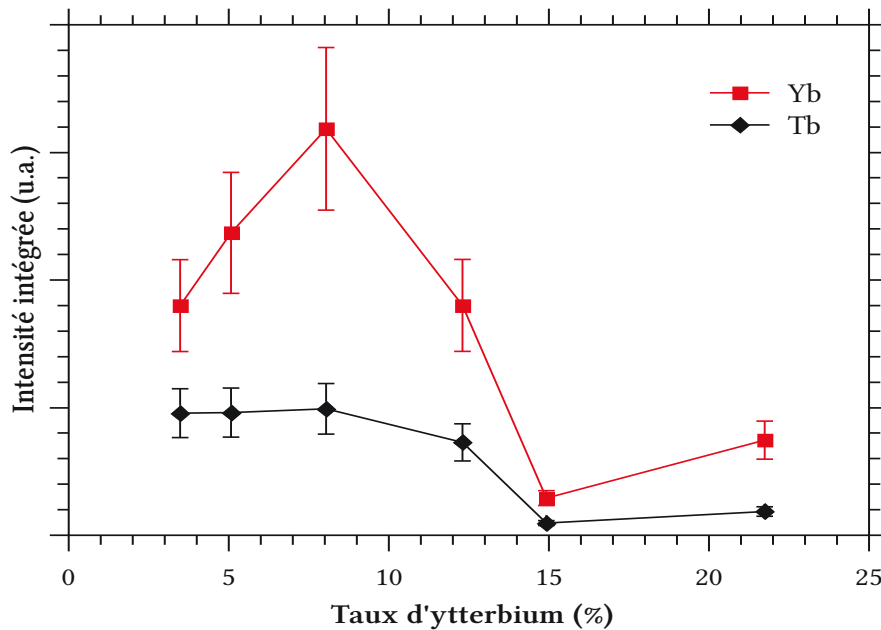


FIGURE IV.23 – Intensités intégrées (de 450 nm à 700 nm pour Tb^{3+} et de 950 nm à 1050 nm pour Yb^{3+}) de la luminescence d' Yb^{3+} et de Tb^{3+} dans Y_2O_3 , excitée à 210 nm, en fonction de la teneur en Yb^{3+} et pour un taux de $Tb^{3+} \sim 7\%$.

Dans l'infrarouge la luminescence de l' Yb^{3+} (FIGURE IV.26b page 114) est plus intense sur cette série que sur la série précédente co-dopée Tm,Yb. La variation d'intensité d'une couche mince à l'autre est présentée FIGURE IV.23. Nous observons jusqu'à 8% une augmentation sensible qui est liée au transfert d'énergie du Tb^{3+} vers l' Yb^{3+} et au-delà une décroissance quand le phénomène d'auto-extinction devient prépondérant. En effet le Tb^{3+} n'a pas de transition résonnante avec celle de l'ytterbium mais un transfert coopératif du niveau 5D_4 Tb^{3+} vers deux Yb^{3+} est rapporté dans la littérature [Huang *et al.*, 2009] (FIGURE IV.25 page suivante). L' Yb^{3+} paraît sensibilisé par le Tb^{3+} mais le fort taux d' Yb^{3+} au sein des couches conduit à une auto-extinction de sa luminescence.

Pour la deuxième série dans le visible nous observons la luminescence du Tb^{3+} FIGURE IV.27a page 115 avec les mêmes transitions que celles observées sur l'échantillon mono-dopé terbium. Le premier échantillon $Yb_{(8,48\%)}Tb_{(1,28\%)}O_3$ qui présente la luminescence la plus intense est aussi celui qui est le moins dopé en Tb^{3+} . Quand le taux de Tb^{3+} augmente l'intensité de luminescence diminue à cause de l'auto-extinction. La luminescence de l' Yb^{3+} diminue alors que son taux de dopage reste constant en suivant l'évolution du taux de Tb^{3+} . Ceci pourrait être dû à un transfert inverse d' Yb^{3+} vers Tb^{3+} important.

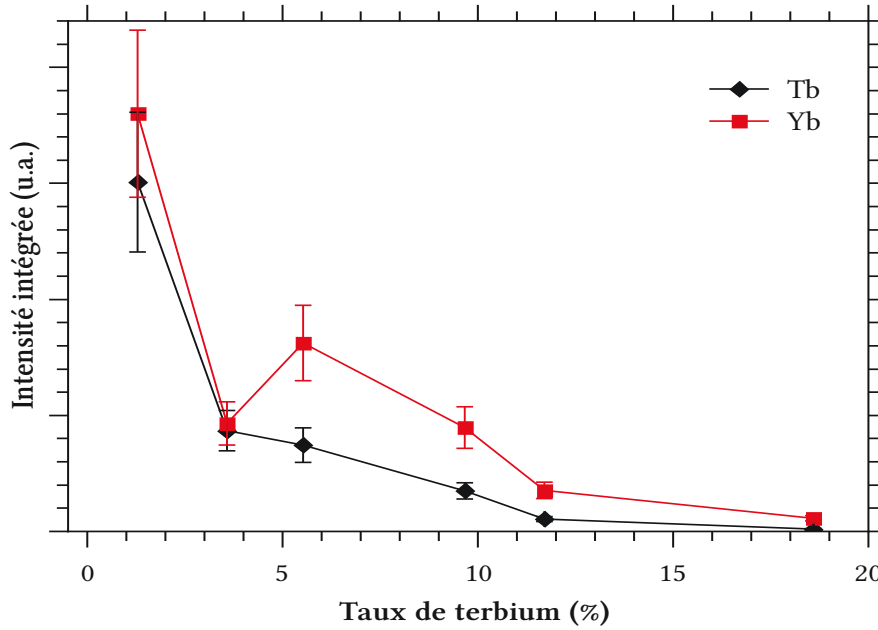


FIGURE IV.24 – Intensités intégrée de la luminescence d' Yb^{3+} et de Tb^{3+} dans Y_2O_3 , excitée à 210 nm, en fonction de la teneur en Tb^{3+} et pour un taux d' $Yb^{3+} \sim 8\%$.

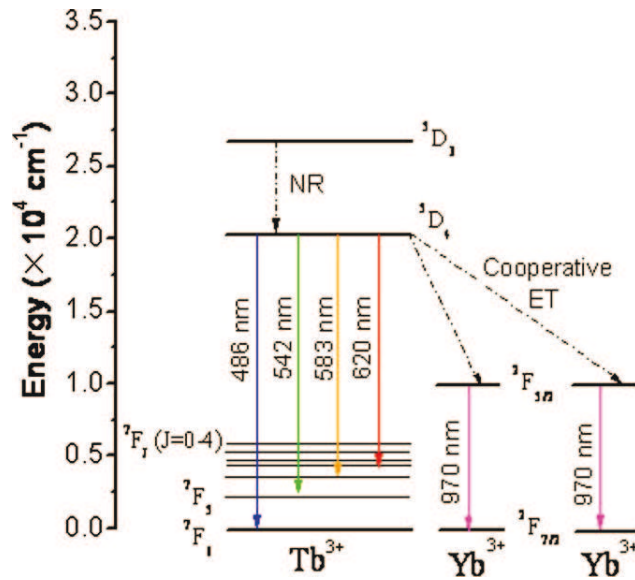
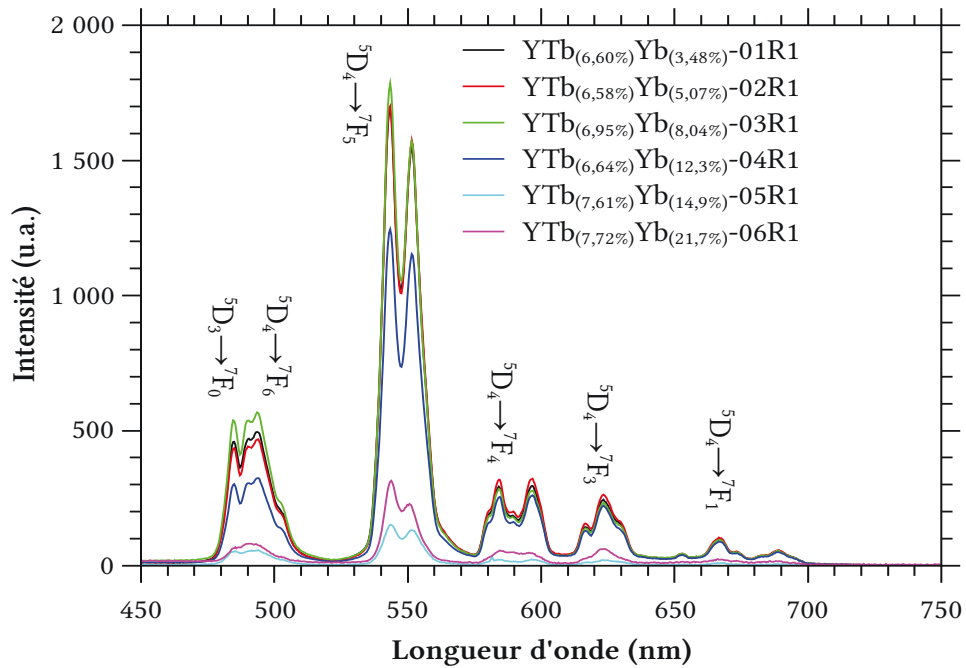
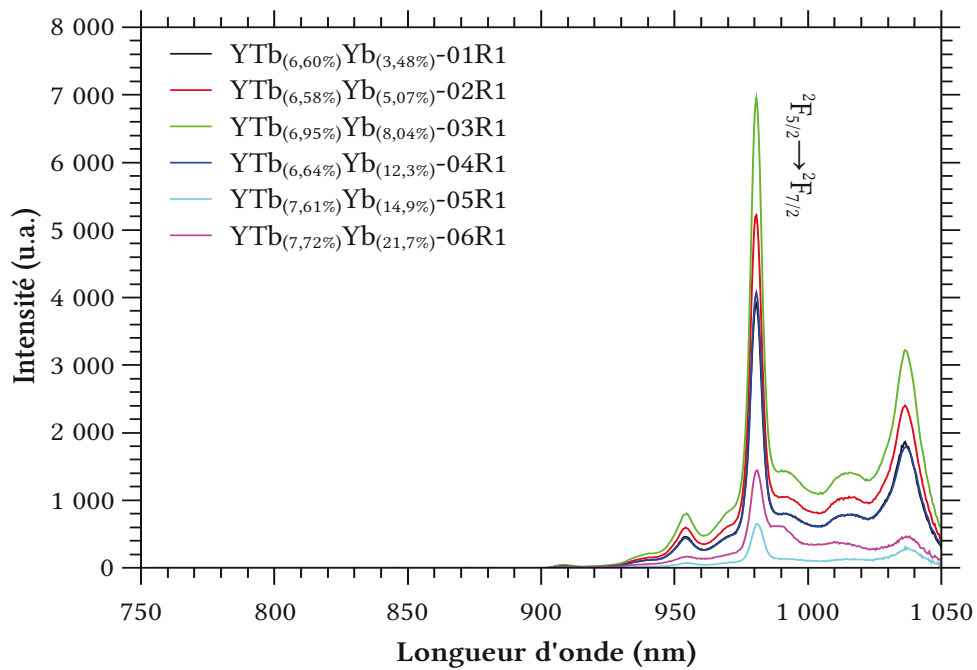


FIGURE IV.25 – Diagramme du transfert d'énergie entre le Tb^{3+} et l' Yb^{3+} par transfert coopératif (adapté de [Huang *et al.*, 2009]).

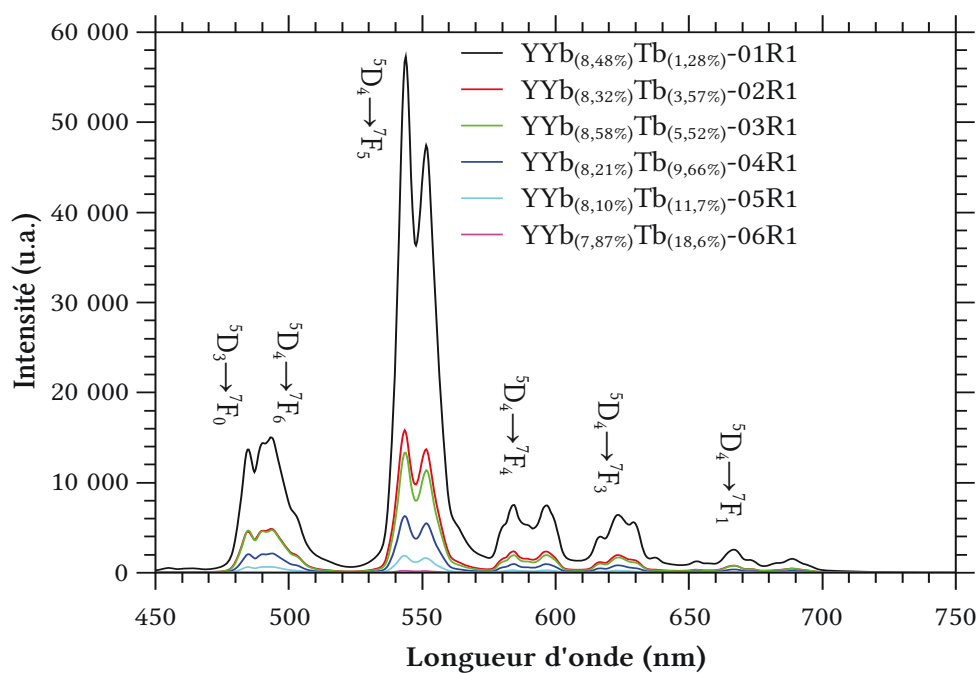


(a) Échantillons $Y_2O_3 : Tb, Yb$; visible

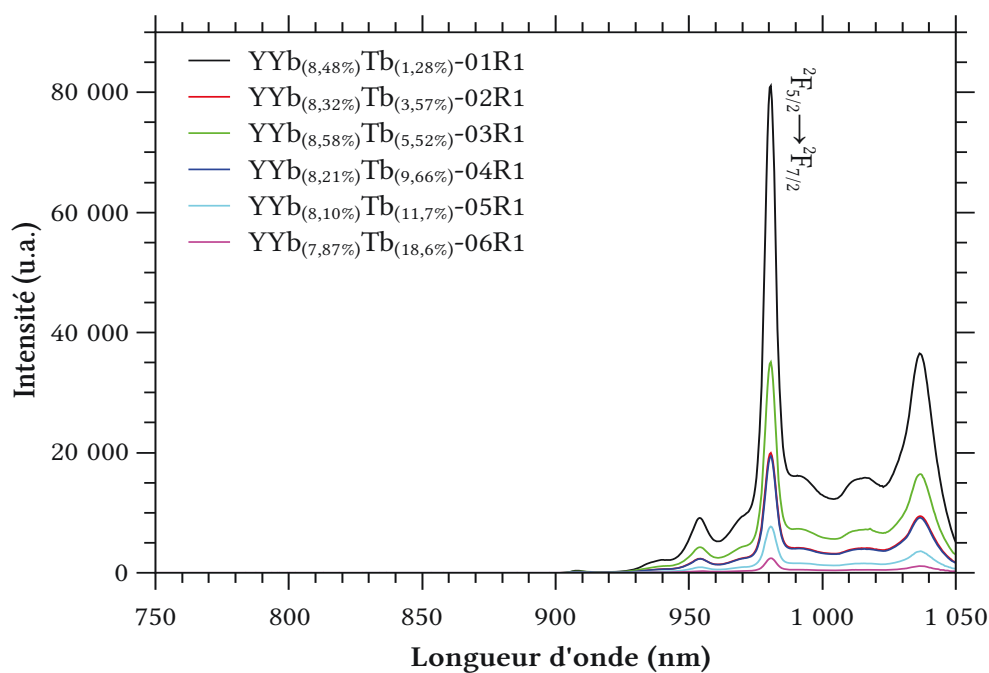


(b) Échantillons $Y_2O_3 : Tb, Yb$; proche-infrarouge

FIGURE IV.26 – Luminescence d'échantillons Y_2O_3 co-dopés Tb, Yb ; solution à Tb constant et Yb progressif ; excités à 210 nm



(a) Échantillons $Y_2O_3 :Yb,Tb$; visible



(b) Échantillons $Y_2O_3 :Yb,Yb$; proche-infrarouge

FIGURE IV.27 – Luminescence d'échantillons Y_2O_3 co-dopés Yb, Tb ; solution à Yb constant et Tb progressif ; excités à 210 nm

IV.2.3 Étude du transfert d'énergie

Les chemins possibles pour la luminescence de ces couches minces sont du même type que ceux présentés SECTION IV.1.3.a pour les couches minces en matrice dioxyde de titane. Dans les échantillons dopés Tb^{3+} celui-ci remplace le Tm^{3+} dans le rôle de sensibilisateur. De plus le Tb^{3+} a davantage de niveaux à haute énergie susceptibles d'absorber sous excitation UV.

IV.2.3.a Spectroscopie d'excitation

Les spectres d'excitation mesurés au CEA sur des couches minces $Y_2O_3 :Tm,Yb$ confirment l'absorption par la matrice du rayonnement. L'absorption a lieu à plus faible longueur d'onde qu'en matrice dioxyde de titane, ce qui est directement lié à la différence de largeur de bande interdite entre ces deux matériaux.

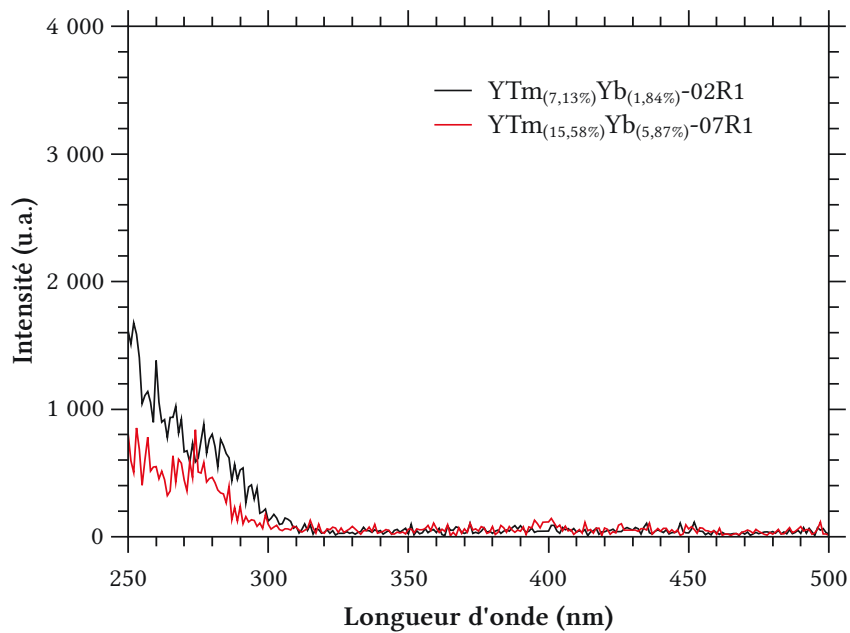


FIGURE IV.28 – Spectres d'excitation en matrice Y_2O_3 de la luminescence du Tm^{3+} à 800 nm.

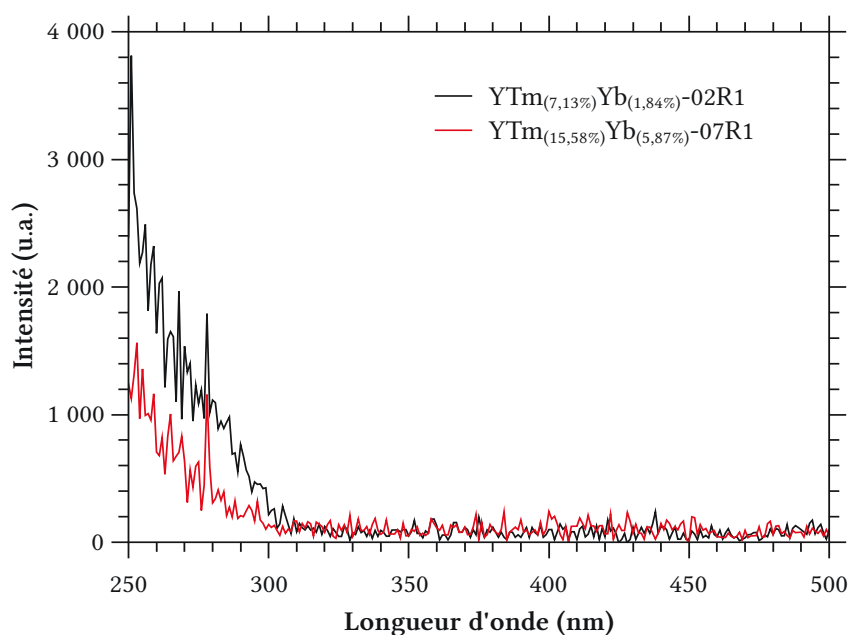


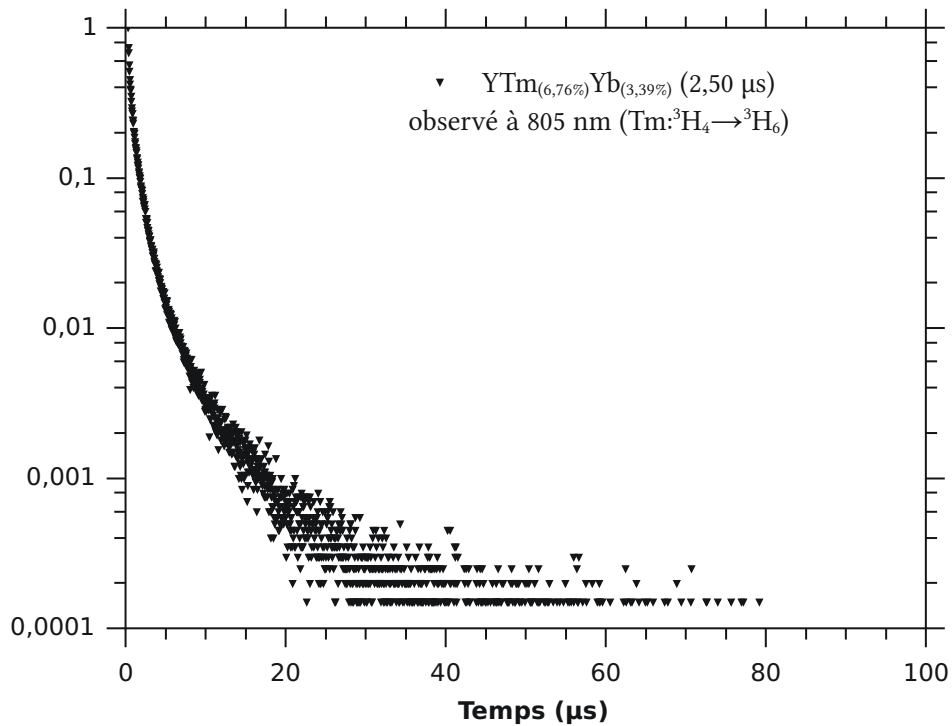
FIGURE IV.29 – Spectres d'excitation en matrice Y_2O_3 de la luminescence d' Yb^{3+} à 975 nm.

IV.2.3.b Temps de vie

La mesure des temps de vie a été effectuée sur quatre échantillons co-dopés Tm,Yb sur la transition ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$. Les courbes obtenues ne sont pas exponentielles (FIGURE IV.30 page suivante), mais nous pouvons calculer des temps de vie grâce à la relation IV.2.

L'échantillon dont le déclin est présenté ici a un temps de vie de $2,5 \mu s$. Dans la littérature ([Guyot *et al.*, 1996]) un temps de vie de $56 \mu s$ est reporté pour un échantillon $Y_2O_3 : Tm_{(2\%)}$. Il est aussi fait état de l'allure non-exponentielle des courbes de temps de vie qui s'accroît avec l'augmentation du taux de thulium.

Les dépôts sur substrat quartz afin de faire des mesures en transmission et pouvoir estimer un efficacité quantique externe n'ont pas pu être utilisés. En effet lors de la phase de recuit la couche mince s'est finement craquelée, donnant malheureusement aux échantillons un aspect opaque blanchâtre très diffusif.

FIGURE IV.30 – Courbe de déclin d'échantillon Y₂O₃ :Tm,Yb.

IV.3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés optiques et de luminescences des couches minces après recuit. Les couches minces à base de dioxyde de titane dopé Tm³⁺ et Yb³⁺ montrent la luminescence des deux ions avec une double émission du Tm³⁺ vers 800 nm et l'émission de l'Yb³⁺ dans le proche-infrarouge.

Ces couches minces sont transparentes à plus de 84 % en moyenne depuis le visible jusqu'au proche infrarouge. Les spectres d'excitation ont montré une large absorption par la matrice TiO₂ et le transfert d'énergie vers les ions luminescents.

En matrice yttria nous observons également après recuit les émissions des ions que nous avons testés, Tm³⁺ et Yb³⁺ de la même manière que dans dioxyde de titane et les émissions du Tb³⁺, comme autre sensibilisateur, dans le visible. Comme pour les échantillons en matrice dioxyde de titane nous observons qu'il faut exciter les films au-delà de la largeur de bande interdite pour observer la luminescence. Les temps de vie mesurés sont plus faible que ceux rapportés dans la littérature. Pour l'étude du transfert d'énergie du Tm³⁺ vers l'Yb³⁺ en matrice TiO₂, la mesure du temps de vie du niveau ³F₄ du Tm³⁺ a permis d'estimer le taux de transfert du Tm³⁺ à l'Yb³⁺, de l'ordre de 20 % pour des teneurs cationiques en Tm³⁺ et Yb³⁺ de 0,8 % qui correspond au seuil d'auto-extinction.

Par contre le quantum-cutting depuis le Tm^{3+} ou le Tb^{3+} vers l'ytterbium n'est pas démontré. Au vu des premiers résultats assez décevants sur le plan de la luminescence il n'a pas été entrepris d'étude détaillée des mécanismes en jeu dans ces couches minces. Globalement pour nos échantillons les valeurs de temps de vie sont un ordre de grandeur plus forte que pour des matériaux purs. Ceci est lié à la présence de phénomènes non radiatifs associés sans doute à une élimination incomplète lors du recuit des résidus de précurseurs ou aussi à l'existence de défauts aux joints de grains.

Bibliographie

- [Borik *et al.*, 2012] BORIK, M. A., LOMONOVA, E. E., MALOV, A. V., KULEBYAKIN, A. V., RYABOCHKINA, P. A., USHAKOV, S. N., USLAMINA, M. A. et CHABUSHKIN, A. N. (2012). Spectral, luminescent, and lasing properties of $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Tm}_2\text{O}_3$ crystals. *Quantum Electronics*, 42(7):580. IV.1.3.c
- [Born et Wolf, 1999] BORN, M. et WOLF, E. (1999). *Principles of Optics*. Cambridge University Press. IV.1.1.b
- [Chambouleyron *et al.*, 1997] CHAMBOULEYRON, I., MARTINEZ, J. M., MORETTI, A. C. et MULATO, M. (1997). Retrieval of optical constants and thickness of thin films from transmission spectra. *Appl. Opt.*, 36(31):8238–8247. IV.1.1.b
- [Chen *et al.*, 2008] CHEN, D., WANG, Y., YU, Y., HUANG, P. et WENG, F. (2008). Near-infrared quantum cutting in transparent nanostructured glass ceramics. *Opt. Lett.*, 33(16):1884–1886. I.3.2.a, IV.1.2.a
- [Chen *et al.*, 2012] CHEN, Z., GONG, W., CHEN, T., LI, S., WANG, D. et WANG, Q. (2012). Preparation and upconversion luminescence of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nanocrystals. *Materials Letters*, 68(0):137 – 139. IV.1.2.a
- [Gorgulu *et al.*, 2012] GORGULU, A. T., CANKAYA, H., KURT, A., SPEGHINI, A., BETTINELLI, M. et SENNAROGLU, A. (2012). Spectroscopic characterization of $\text{Tm}^{3+}:\text{TeO}_2\text{-K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ glasses for $2\text{-}\mu\text{m}$ lasing applications. *Journal of Luminescence*, 132(1):110 – 113. IV.1.2.a
- [Guerassimova *et al.*, 2001] GUERASSIMOVA, N., GARNIER, N., DUJARDIN, C., PETROSYAN, A. et PÉDRINI, C. (2001). X-ray-excited charge transfer luminescence in YAG :Yb and YbAG. *Journal of Luminescence*, 94–95(0):11 – 14. International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids. IV.1.3.a
- [Guy *et al.*, 1996] GUY, S., MALINOWSKI, M., FRUKACZ, Z., JOUBERT, M. et JACQUIER, B. (1996). Dynamics of the high lying excited states of Tm^{3+} ions in YAG. *Journal of Luminescence*, 68(2–4):115 – 127. IV.1.2.a
- [Guyot *et al.*, 1996] GUYOT, Y., MONCORGÉ, R., MERKLE, L., PINTO, A., MCINTOSH, B. et VERDUN, H. (1996). Luminescence properties of Y_2O_3 single crystals doped with Pr^{3+} or Tm^{3+} and codoped with Yb^{3+} , Tb^{3+} or Ho^{3+} ions. *Optical Materials*, 5(1–2):127 – 136. IV.2.3.b
- [Huang *et al.*, 2009] HUANG, X. Y., YU, D. C. et ZHANG, Q. Y. (2009). Enhanced near-infrared quantum cutting in $\text{GdBO}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ phosphors by Ce^{3+} codoping. *J. Appl. Phys.*, 106(11). (document), I.3.2.a, I.3.2.c, IV, IV.2.2.b.ii, IV.25
- [Jenouvrier *et al.*, 2005] JENOUVRIER, P., BOCCARDI, G., FICK, J., JURDYC, A.-M. et LANGLET, M. (2005). Up-conversion emission in rare earth-doped $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sol-gel thin films. *Journal of Luminescence*, 113(3–4):291 – 300. IV.1.2.a

- [Kirk *et al.*, 1996] KIRK, A., FURER, N. et GÜDEL, H. (1996). Transition metal sensitizers of thulium luminescence and up-conversion. *Journal of Luminescence*, 68(2-4):77 – 89. IV.1.3.c
- [Kozak *et al.*, 2005] KOZAK, M., GOEBEL, D., CASPARY, R. et KOWALSKY, W. (2005). Spectroscopic properties of thulium-doped zirconium fluoride and indium fluoride glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(24-26):2009 – 2021. IV.1.3.c
- [Lakshminarayana *et al.*, 2008] LAKSHMINARAYANA, G., YANG, H., YE, S., LIU, Y. et QIU, J. (2008). Co-operative downconversion luminescence in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF-GdF}_3$ glasses. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 41(17):175111. I.3.2.b, IV.1.3.c
- [Lin *et al.*, 2010] LIN, H., ZHOU, S., HOU, X., LI, W., LI, Y., TENG, H. et JIA, T. (2010). Down-Conversion From Blue to Near Infrared in $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ Codoped Y_2O_3 Transparent Ceramics. *Photonics Technology Letters*, 22:866–868. IV.1.3.a, IV.2.2.a
- [Poelman et Smet, 2003] POELMAN, D. et SMET, P. F. (2003). Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements : a critical review. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 36(15):1850. IV.1.1.b
- [Qu *et al.*, 2012] QU, M., WANG, R., CHEN, Y., ZHANG, Y., LI, K. et YAN, H. (2012). Broadband near infrared quantum cutting in bi-yb codoped Y_2O_3 transparent films on crystalline silicon. *Journal of Luminescence*, 132(5):1285 – 1289. IV.1.3.d
- [Rey, 2012] REY, G. (2012). *Étude d'oxydes métalliques nanostructurés (ZnO, SnO₂) pour applications photovoltaïques*. Thèse de doctorat, I-MEP2. IV.1.1.b
- [Tsuboi *et al.*, 2006] TSUBOI, T., MURAYAMA, H. et SHIMAMURA, K. (2006). Low temperature luminescence of Tm^{3+} ions in LiYF_4 crystal. *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412(o):776 – 779. IV.1.2.a
- [van Pieterse *et al.*, 2000] VAN PIETERSE, L., HEEROMA, M., DE HEER, E. et MEIJERINK, A. (2000). Charge transfer luminescence of Yb^{3+} . *J. Lumin.*, 91:177–193. IV.1.3.b
- [Weast, 1990] WEAST, R. (1990). *CRC handbook of chemistry and physics - Seventeenth edition*. CRC Press. IV.1.1.b
- [Xie *et al.*, 2009] XIE, L., WANG, Y. et ZHANG, H. (2009). Near-infrared quantum cutting in $\text{YPO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ via cooperative energy transfer. *Applied Physics Letters*, 94(6):061905. IV.1.3.c
- [Zheng *et al.*, 2012] ZHENG, W., ZHU, H., LI, R., TU, D., LIU, Y., LUO, W. et CHEN, X. (2012). Visible-to-infrared quantum cutting by phonon-assisted energy transfer in $\text{YPO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ phosphors. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:6974–6980. IV.1.3.c

Conclusion et perspectives

Ces travaux avaient pour sujet l'élaboration et la caractérisation de couches minces fluorescentes en vue d'application comme couche de conversion de longueur d'onde pour le photovoltaïque.

Pour ceci deux matrices oxydes ont été choisies pour leur transparence dans le visible et le proche-infrarouge, leurs faibles énergies de phonons et l'innocuité du matériau : le dioxyde de titane et l'yttria. Les ions utilisés pour la luminescence sont de la famille des terres rares dont les niveaux d'émissions sont connus et stables suivant les matrices car protégés par la couche électronique $5s$ et $5p$: le Tm^{3+} et le Tb^{3+} comme ions sensibilisateurs et l' Yb^{3+} comme émetteur. Les couches minces ont été synthétisées par la technique de dépôt chimique en phase vapeur assistée par aérosol à pression atmosphérique, à partir de précurseurs organo-métalliques.

L'étude des conditions de dépôt en fonction des températures de synthèse, de dopage des solutions et des temps de synthèse a permis de définir des conditions standards pour la synthèse des couches minces : $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 60 min pour les couches minces dioxyde de titane et $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 90 min pour les couches minces d'yttria. Ces conditions permettent d'obtenir des dépôts d'épaisseur semblable pour les deux matrices (plusieurs centaines de nanomètres). $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ est la température minimale à laquelle nous observons une cristallisation des couches minces dioxyde de titane dans la phase anatase et aussi la température optimale pour le dopage des couches minces, avec une efficacité d'insertion des terres rares assez faible. Elles subissent ensuite un traitement thermique à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour 60 min pour éliminer les restes de précurseurs organiques et achever la cristallisation des couches minces en phase anatase. La phase pyrochlore apparait seulement à fort dopage ($>8\%$). En ce qui concerne les couches minces yttria la synthèse est difficile à basse température mais le dopage est bien plus facile qu'en matrice dioxyde de titane avec des taux de transferts de la solution à la couche mince supérieurs à l'unité. Le traitement thermique à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ achève la cristallisation en phase cubique.

L'étude en luminescence a permis de mettre en évidence la luminescence de chacun des ions dopants. En matrice dioxyde de titane nous observons le Tm^{3+} avec une double transition ($^1D_2 \rightarrow ^3F_2$ et $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$) vers 800 nm et l' Yb^{3+} avec la luminescence proche infrarouge ($^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$) dédoublée par effet Stark à 980 nm et 1050 nm. Ces mêmes émissions sont observées en matrice yttria et avec le dopage Tb^{3+} nous observons dans le visible les différentes transitions depuis le niveau 5D_4 . L'obtention de luminescence dans le domaine proche-infrarouge nous permet d'affirmer la présence d'un mécanisme de down-shifting grâce à une absorption via la matrice (TiO_2 ou Y_2O_3) puis l'émission des ions terres rares. De plus, un transfert d'énergie entre les ions sensibilisateurs et l'ion émetteur Yb^{3+} a

été mis en évidence dans les deux matrices, il a été quantifié pour les couches minces de dioxyde de titane dopé Tm^{3+} et Yb^{3+} à partir de la mesure des temps de déclin et la valeur estimée est assez faible (de l'ordre de 20 %). Du fait qu'elle a été obtenue pour des teneurs faibles de 0,8 % en Tm^{3+} et Yb^{3+} qui correspondent à la concentration d'auto-extinction en matrice TiO_2 . Cette mesure nous permet tout de même de supposer qu'il existe un chemin de transfert entre le Tm^{3+} et l' Yb^{3+} où la transition $\text{Tm}^{3+} : ^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_2$ permet d'exciter un ion $\text{Yb}^{3+} : ^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ et ensuite chacun des ions retourne à son état fondamental $\text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ et $\text{Yb}^{3+} : ^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$. Ce processus permettrait la multiplication de photons. Pour l'application comme couche de conversion spectrale la valeur du taux de transfert n'est qu'un paramètre et pour évaluer les possibilités dans des conditions réelles d'utilisation un dispositif avec une sphère intégrante a permis d'estimer l'efficacité quantique externe d'une couche élaborée du quartz. Cette mesure directe de l'efficacité quantique externe, bien que peu précise du fait du bruit, donne des valeurs très faibles. Cela traduit un matériau non optimisé à la fois du point de vue des transferts d'énergie et des rendements de luminescence mais surtout au niveau de la première étape d'absorption des photons de haute énergie pour l'excitation de l'ion sensibilisateur, ici le thulium.

Comme perspective pour le développement de matériaux applicables à la conversion spectrale les matériaux pyrochlore $\text{Ti}_2\text{Y}_2\text{O}_7$ sont de possibles candidats. Ils conjuguent en effet une bonne solubilité des dopants terres rares avec un gap proche de celui du TiO_2 . Vis à vis de la croissance des films en couche mince il est également important d'optimiser l'étape d'élimination des résidus de précurseurs pour obtenir après recuit des dépôts présentant la meilleure pureté.

Financements

Cette thèse est financée par une Allocation Doctorale de Recherche de la Région Rhône-Alpes.

Elle a également bénéficié du soutien de l'ANR HABISOL par l'intermédiaire du projet Multiphot et de l'institut Carnot par le projet MacsiPV.

Bibliographie générale

- [Aesar, 2010] AESAR, A. (2010). Fiche technique de sécurité – butanol. II.2.3.a
- [Borik *et al.*, 2012] BORIK, M. A., LOMONOVA, E. E., MALOV, A. V., KULEBYAKIN, A. V., RYABOCHKINA, P. A., USHAKOV, S. N., USLAMINA, M. A. et CHABUSHKIN, A. N. (2012). Spectral, luminescent, and lasing properties of $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ crystals. *Quantum Electronics*, 42(7):580. IV.1.3.c
- [Born et Wolf, 1999] BORN, M. et WOLF, E. (1999). *Principles of Optics*. Cambridge University Press. IV.1.1.b
- [Boulbar *et al.*, 2012] BOULBAR, E. L., MILLON, E., NTSOENZOK, E., HAKIM, B., SEILER, W., BOULMER-LEBORGNE, C. et PERRIÈRE, J. (2012). UV to NIR photon conversion in Nd-doped rutile and anatase titanium dioxide films for silicon solar cell application. *Optical Materials*, 34(8):1419 – 1425. I.4.2.a
- [Carp *et al.*, 2004] CARP, O., HUISMAN, C. et RELLER, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid State Chem.*, 32(1-2):33 – 177. I.4.2.a
- [Chambouleyron *et al.*, 1997] CHAMBOULEYRON, I., MARTINEZ, J. M., MORETTI, A. C. et MULATO, M. (1997). Retrieval of optical constants and thickness of thin films from transmission spectra. *Appl. Opt.*, 36(31):8238–8247. IV.1.1.b
- [Chen *et al.*, 2008] CHEN, D., WANG, Y., YU, Y., HUANG, P. et WENG, F. (2008). Near-infrared quantum cutting in transparent nanostructured glass ceramics. *Opt. Lett.*, 33(16):1884–1886. I.3.2.a, IV.1.2.a
- [Chen *et al.*, 2003] CHEN, S.-Y., TING, C.-C. et HSIEH, W.-F. (2003). Comparison of visible fluorescence properties between sol-gel derived Er^{3+} - Yb^{3+} and Er^{3+} - Y^{3+} co-doped TiO_2 films. *Thin Solid Films*, 434(1-2):171 – 177. I.4.2.c
- [Chen *et al.*, 2012] CHEN, Z., GONG, W., CHEN, T., LI, S., WANG, D. et WANG, Q. (2012). Preparation and upconversion luminescence of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nanocrystals. *Materials Letters*, 68(0):137 – 139. IV.1.2.a
- [Cheng *et al.*, 2010] CHENG, Z., SU, F., PAN, L., CAO, M. et SUN, Z. (2010). CdS quantum dot-embedded silica film as luminescent down-shifting layer for crystalline Si solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 494(1-2):L7 – L10. I.2.4
- [Das et Mandal, 2012] DAS, S. et MANDAL, K. C. (2012). Optical downconversion in rare earth (Tb^{3+} and Yb^{3+}) doped CdS nanocrystals. *Mater. Lett.*, 66(1):46 – 49. I.2, I.3.2.a
- [de Mello *et al.*, 1997] de MELLO, J. C., WITTMANN, H. F. et FRIEND, R. H. (1997). An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency. *Advanced Materials*, 9(3):230–232. II.3.3.c

BIBLIOGRAPHIE GÉNÉRALE

- [Deschanvres *et al.*, 1993] DESCHANVRES, J.-L., BOCHU, B. et JOUBERT, J.-C. (1993). Deposition conditions for the growth of textured ZnO thin films by aerosol CVD process. *J. Phys. IV France*, 03:C3-485-C3-491. I.4.1.b
- [Deschanvres *et al.*, 1998] DESCHANVRES, J. L., MEFFRE, W., JOUBERT, J. C., SENATEUR, J. P., ROBAUT, F., BROQUIN, J. E. et RIMET, R. (1998). Rare earth-doped alumina thin films deposited by liquid source CVD processes. *J. Alloys Compd.*, 275-277:742 - 745. I.4.1.b
- [Diebold, 2003] DIEBOLD, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Rep.*, 48(5-8):53 - 229. I.8
- [Dieke *et al.*, 1968] DIEKE, G., CROSSWHITE, H. et CROSSWHITE, H. (1968). *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*. Interscience Publishers. I.5
- [Dominiak-Dzik *et al.*, 2009] DOMINIAK-DZIK, G., RYBA-ROMANOWSKI, W., LISIECKI, R., FOLDVÁRI, I. et BEREGI, E. (2009). $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$:Yb, Tm a nonlinear crystal : Up- and down-conversion phenomena and excited state relaxations. *Optical materials*, 31(6):989 - 994. I.3.2.a, I.3.2.c
- [Dorenbos, 2002] DORENBOS, P. (2002). 5d-level energies of Ce^{3+} and the crystalline environment. IV. aluminates and "simple" oxides. *J. Lumin.*, 99(3):283 - 299. I.3.2.c
- [Ekspla, 2011] EKSPLA (2011). Fiche technique – NT342-10-AW. II.3.3.c
- [Florescu *et al.*, 2007] FLORESCU, M., LEE, H., PUSCASU, I., PRALLE, M., FLORESCU, L., TING, D. Z. et DOWLING, J. P. (2007). Improving solar cell efficiency using photonic band-gap materials. *Solar energy materials and solar cells*, 91(17):1599-1610. I.1.2
- [Foster *et al.*, 2011] FOSTER, H., DITTA, I., VARGHESE, S. et STEELE, A. (2011). Photocatalytic disinfection using titanium dioxide : spectrum and mechanism of antimicrobial activity. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 90:1847-1868. 10.1007/s00253-011-3213-7. I.4.2.a
- [Goetzberger et Greube, 1977] GOETZBERGER, A. et GREUBE, W. (1977). Solar energy conversion with fluorescent collectors. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 14:123-139. 10.1007/BF00883080. I.2.4
- [Gorgulu *et al.*, 2012] GORGULU, A. T., CANKAYA, H., KURT, A., SPEGHINI, A., BETTINELLI, M. et SENNAROGLU, A. (2012). Spectroscopic characterization of $\text{Tm}^{3+}:\text{TeO}_2\text{-K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ glasses for 2- μm lasing applications. *Journal of Luminescence*, 132(1):110 - 113. IV.1.2.a
- [Graf *et al.*, 2007] GRAF, C., OHSER-WIEDEMANN, R. et KREISEL, G. (2007). Preparation and characterization of doped metal supported TiO_2 -layers. *Journal of photochemistry and photobiology A-chemistry*, 188(2-3):226-234. I.4.2.a, III.1.5.a

- [Guerassimova *et al.*, 2001] GUERASSIMOVA, N., GARNIER, N., DUJARDIN, C., PETROSYAN, A. et PÉDRINI, C. (2001). X-ray-excited charge transfer luminescence in YAG :Yb and YbAG. *Journal of Luminescence*, 94-95(0):11 – 14. International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids. IV.1.3.a
- [Guille *et al.*, 2012] GUILLE, A., PEREIRA, A., BRETON, G., BENSALAH-LEDoux, A. et MOINE, B. (2012). Energy transfer in CaYAlO₄ : Ce³⁺ Pr³⁺ for sensitization of quantum cutting with the Pr³⁺-Yb³⁺ couple. *J. Appl. Phys.* AIP ID : 074204JAP (posted 22 September 2011, in press). I.3.2.c
- [Guy *et al.*, 1996] GUY, S., MALINOWSKI, M., FRUKACZ, Z., JOUBERT, M. et JACQUIER, B. (1996). Dynamics of the high lying excited states of Tm³⁺ ions in YAG. *Journal of Luminescence*, 68(2-4):115 – 127. IV.1.2.a
- [Guyot *et al.*, 1996] GUYOT, Y., MONCORGÉ, R., MERKLE, L., PINTO, A., MCINTOSH, B. et VERDUN, H. (1996). Luminescence properties of Y₂O₃ single crystals doped with Pr³⁺ or Tm³⁺ and codoped with Yb³⁺, Tb³⁺ or Ho³⁺ ions. *Optical Materials*, 5(1-2):127 – 136. IV.2.3.b
- [Hafez *et al.*, 2011] HAFEZ, H., SAIF, M. et ABDEL-MOTTALEB, M. (2011). Down-converting lanthanide doped TiO₂ photoelectrodes for efficiency enhancement of dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 196(13):5792 – 5796. I.4.2.a, III.1.5.c
- [Hamamatsu, 2005] HAMAMATSU (2005). Fiche technique – E2762506. II.3.3.c
- [Henderson, 1996] HENDERSON, M. A. (1996). An HREELS and TPD study of water on TiO₂(110) : the extent of molecular versus dissociative adsorption. *Surf. Sci.*, 355(1-3):151 – 166. I.4.2.a
- [Hertz, 1887] HERTZ, H. (1887). Ueber einen einfluss des ultravioletten lichtes auf die electriche entladung. *Annalen der Physik*, 267(8):983-1000. I.1.1
- [Horiba Jobin Yvon, 2003] HORIBA JOBIN YVON (2003). Fiche technique – TRIAX 190. II.3.3.c
- [Huang *et al.*, 2009] HUANG, X. Y., YU, D. C. et ZHANG, Q. Y. (2009). Enhanced near-infrared quantum cutting in GdBO₃ :Tb³⁺,Yb³⁺ phosphors by Ce³⁺ codoping. *J. Appl. Phys.*, 106(11). (document), I.3.2.a, I.3.2.c, IV, IV.2.2.b.ii, IV.25
- [Ikeda *et al.*, 2008] IKEDA, M., LI, J.-G., KOBAYASHI, N., MORIYOSHI, Y., HAMANAKA, H. et ISHIGAKI, T. (2008). Phase formation and luminescence properties in Eu³⁺-doped TiO₂ nanoparticles prepared by thermal plasma pyrolysis of aqueous solutions. *Thin Solid Films*, 516(19):6640-6644. 20th Symposium on Plasma Science for Materials (SPSM-20), Nagoya, JAPAN, JUN 21-22, 2007. I.4.2.c
- [Jenouvrier *et al.*, 2005] JENOUVRIER, P., BOCCARDI, G., FICK, J., JURDYC, A.-M. et LANGLET, M. (2005). Up-conversion emission in rare earth-doped Y₂Ti₂O₇ sol-gel thin films. *Journal of Luminescence*, 113(3-4):291 – 300. IV.1.2.a

- [Kantarjov *et al.*, 2008] KANARJOV, P., REEDO, V., ACIK, I. O., MATISEN, L., VOROBYOV, A., KIISK, V., KRUNKS, M. et SILDOS, I. (2008). Luminescent materials based on thin metal oxide films doped with rare earth ions. *Phys. Solid State*, 50(9):1727–1730. I.4.2.c
- [Kirk *et al.*, 1996] KIRK, A., FURER, N. et GÜDEL, H. (1996). Transition metal sensitizers of thulium luminescence and up-conversion. *Journal of Luminescence*, 68(2–4):77 – 89. IV.1.3.c
- [Klampaftis *et al.*, 2009] KLAMPAFTIS, E., ROSS, D., MCINTOSH, K. R. et RICHARDS, B. S. (2009). Enhancing the performance of solar cells via luminescent downshifting of the incident spectrum : A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(8):1182 – 1194. I.2.4
- [Kozak *et al.*, 2005] KOZAK, M., GOEBEL, D., CASPARY, R. et KOWALSKY, W. (2005). Spectroscopic properties of thulium-doped zirconium fluoride and indium fluoride glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(24–26):2009 – 2021. IV.1.3.c
- [Lakshminarayana *et al.*, 2008] LAKSHMINARAYANA, G., YANG, H., YE, S., LIU, Y. et QIU, J. (2008). Co-operative downconversion luminescence in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF-GdF}_3$ glasses. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 41(17):175111. I.3.2.b, IV.1.3.c
- [Lang, 1962] LANG, R. J. (1962). Ultrasonic atomization of liquids. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 34(1):6–8. II.2.2
- [Latroche *et al.*, 1989] LATROCHE, M., BROHAN, L., MARCHAND, R. et TOURNOUX, M. (1989). New hollandite oxides : $\text{TiO}_2(\text{H})$ and $\text{K}_{0.06}\text{TiO}_2$. *J. Solid State Chem.*, 81(1):78 – 82. I.4.2.a
- [Li *et al.*, 2008] LI, L., TSUNG, C.-K., YANG, Z., STUCKY, G. D., SUN, L., WANG, J. et YAN, C. (2008). Rare-earth-doped nanocrystalline titania microspheres emitting luminescence via energy transfer. *Advanced materials*, 20(5):903+. I.4.2.c
- [Li *et al.*, 2011] LI, Q., LIN, J., WU, J., LAN, Z., WANG, Y., PENG, F. et HUANG, M. (2011). Enhancing photovoltaic performance of dye-sensitized solar cell by rare-earth doped oxide of Lu_2O_3 : (Tm^{3+} , Yb^{3+}). *Electrochimica Acta*, 56(14):4980 – 4984. I.3.2.c
- [Lide, 2007] LIDE, D. (2007). *Handbook of chemistry and physics*. CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS. CRC. I.4.2.b
- [Lierke et Griebshammer, 1967] LIERKE, E. et GRIESSHAMMER, G. (1967). The formation of metal powders by ultrasonic atomization of molten metals. *Ultrasonics*, 5(4):224 – 228. II.2.2
- [Lin *et al.*, 2010] LIN, H., ZHOU, S., HOU, X., LI, W., LI, Y., TENG, H. et JIA, T. (2010). Down-Conversion From Blue to Near Infrared in $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ Codoped

- Y₂O₃ Transparent Ceramics. *Photonics Technology Letters*, 22:866–868. IV.1.3.a, IV.2.2.a
- [Maruyama *et al.*, 2000] MARUYAMA, T., ENOMOTO, A. et SHIRASAWA, K. (2000). Solar cell module colored with fluorescent plate. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 64(3):269 – 278. I.2.4
- [Meijerink *et al.*, 2006] MEIJERINK, A., WEGH, R., VERGEER, P. et VLUGT, T. (2006). Photon management with lanthanides. *Optical materials*, 28(6-7):575–581. I.2
- [Meneses-Rodriguez *et al.*, 2005] MENESES-RODRIGUEZ, D., HORLEY, P., GONZALEZ-HERNANDEZ, J., VOROBIEV, Y. et GORLEY, P. (2005). Photovoltaic solar cells performance at elevated temperatures. *Solar energy*, 78(2, Sp. Iss. SI):243–250. I.1.2
- [Merk, 1993] MERK (1993). Fiche de sécurité chimique – acétylacétone. II.2.3.a
- [Mo *et al.*, 1985] MO, L. Y., GUILLEN, F., FOUASSIER, C. et HAGENMULLER, P. (1985). Comparative study of sensitization of the luminescence of trivalent rare earth ions by Ce³⁺ in LaOBr. *J. Electrochem. Soc.*, 132(3):717–721. I.3.2.c
- [Moses Ezhil Raj *et al.*, 2010] MOSES EZHIL RAJ, A., AGNES, V., BENA JOTHY, V. et SANJEEVIRAJA, C. (2010). Low temperature TiO₂ rutile phase thin film synthesis by chemical spray pyrolysis (CSP) of titanyl acetylacetonate. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 13:389–394. III.1.2
- [Poelman et Smet, 2003] POELMAN, D. et SMET, P. F. (2003). Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements : a critical review. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 36(15):1850. IV.1.1.b
- [Poulios *et al.*, 1999] POULIOS, I., SPATHIS, P., GRIGORIADOU, A., DELIDOU, K. et TSOUMPARIS, P. (1999). Protection of marbles against corrosion and microbial corrosion with TiO₂ coatings. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 34(7):1455–1471. I.4.2.a
- [Prociow *et al.*, 2007] PROCIOW, E. L., DOMARADZKI, J., PODHORODECKI, A., BORKOWSKA, A., KACZMAREK, D. et MISIEWICZ, J. (2007). Photoluminescence of eu-doped TiO₂ thin films prepared by low pressure hot target magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 515(16):6344–6346. I.4.2.c
- [Qi *et al.*, 2008] QI, A., YEO, L. Y. et FRIEND, J. R. (2008). Interfacial destabilization and atomization driven by surface acoustic waves. *Phys. Fluids*, 20(7):074103. II.2.2
- [Qu *et al.*, 2012] QU, M., WANG, R., CHEN, Y., ZHANG, Y., LI, K. et YAN, H. (2012). Broadband near infrared quantum cutting in bi-yb codoped Y₂O₃ transparent films on crystalline silicon. *Journal of Luminescence*, 132(5):1285 – 1289. IV.1.3.d
- [Reda, 2008] REDA, S. (2008). Synthesis and optical properties of cds quantum dots embedded in silica matrix thin films and their applications as luminescent solar concentrators. *Acta Materialia*, 56(2):259 – 264. I.2.4

BIBLIOGRAPHIE GÉNÉRALE

- [Rey, 2012] REY, G. (2012). *Étude d'oxydes métalliques nanostructurés (ZnO, SnO₂) pour applications photovoltaïques*. Thèse de doctorat, I-MEP2. IV.1.1.b
- [Richards, 2006] RICHARDS, B. (2006). Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(15):2329 – 2337. I.1.2, I.3
- [Saif et Abdel-Mottaleb, 2007] SAIF, M. et ABDEL-MOTTALEB, M. S. A. (2007). Titanium dioxide nanomaterial doped with trivalent lanthanide ions of Tb, Eu and Sm : Preparation, characterization and potential applications. *Inorg. Chim. Acta*, 360(9):2863–2874. III.1.5.c
- [Salhi, 2011] SALHI, R. (2011). *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, I-MEP2. I.9
- [Savage et al., 2001] SAVAGE, N. O., AKBAR, S. A. et DUTTA, P. K. (2001). Titanium dioxide based high temperature carbon monoxide selective sensor. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 72(3):239 – 248. I.4.2.a
- [Shannon et Prewitt, 1969] SHANNON, R. et PREWITT, C. (1969). Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica section B-structural crystallography and crystal chemistry*, B 25(Part 5):925–&. I.3
- [Shockley et Queisser, 1961] SHOCKLEY, W. et QUEISSER, H. J. (1961). Detailed balance limit of p-n junction solar cells. *J. Appl. Phys.*, 32(3):510. I.1.2
- [Simons et Dachille, 1967] SIMONS, P. Y. et DACHILLE, F. (1967). The structure of TiO₂II, a high-pressure phase of TiO₂. *Acta Crystallographica*, 23(2):334–336. I.4.2.a
- [Stanford Research, 2011] STANFORD RESEARCH (2011). Fiche technique. II.3.3.c
- [Strek et al., 2000] STREK, W., DEREN, P. et BEDNARKIEWICZ, A. (2000). Cooperative processes in KYb(WO₄)₂ crystal doped with Eu³⁺ and Tb³⁺ ions. *J. Lumin.*, 87-9:999–1001. I.3.2.a
- [Strem, 2004a] STREM, C. (2004a). TiO₂ ACAC material safety data sheet. III.1.1
- [Strem, 2004b] STREM, C. (2004b). Tm ACAC material safety data sheet. III.1.1
- [Strem, 2004c] STREM, C. (2004c). Tm TMHD material safety data sheet. III.1.1
- [Strem, 2004d] STREM, C. (2004d). Y ACAC material safety data sheet. III.2.1
- [Strem, 2004e] STREM, C. (2004e). Yb ACAC material safety data sheet. III.1.1
- [Tanemura et al., 2003] TANEMURA, S., MIAO, L., JIN, P., KANEKO, K., TERAJ, A. et NABATOVA-GABAIN, N. (2003). Optical properties of polycrystalline and epitaxial anatase and rutile TiO₂ thin films by RF magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 212–213(0):654 – 660. 11th International Conference on Solid Films and Surfaces. I.4.2.a

- [Ting et Chen, 2003] TING, C.-C. et CHEN, S.-Y. (2003). Physical characteristics and infrared fluorescence properties of sol-gel derived Er^{3+} - Yb^{3+} codoped TiO_2 . *J. Appl. Phys.*, 94(3):2102. I.3.2.a
- [Tropf et Thomas, 1991] TROPF, W. et THOMAS, M. (1991). *Handbook of optical constants of solids II*. Handbook of Optical Constants of Solids. Academic Press. I.2
- [Trupke et al., 2002a] TRUPKE, T., GREEN, M. et WURFEL, P. (2002a). Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light. *J. Appl. Phys.*, 92(7):4117-4122. I.2
- [Trupke et al., 2002b] TRUPKE, T., GREEN, M. A. et WURFEL, P. (2002b). Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons. *J. Appl. Phys.*, 92(3):1668-1674. I.2
- [Tsuboi et al., 2006] TSUBOI, T., MURAYAMA, H. et SHIMAMURA, K. (2006). Low temperature luminescence of Tm^{3+} ions in LiYF_4 crystal. *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412(o):776 - 779. IV.1.2.a
- [Tu et al., 2011] TU, D., LIANG, Y., LIU, R. et LI, D. (2011). Eu/Tb ions co-doped white light luminescence Y_2O_3 phosphors. *J. Lumin.*, 131(12):2569 - 2573. I.4.2.b
- [van Pieterse et al., 2000] van PIETERSE, L., HEEROMA, M., de HEER, E. et MEIJERINK, A. (2000). Charge transfer luminescence of Yb^{3+} . *J. Lumin.*, 91:177-193. IV.1.3.b
- [van Sark et al., 2005] van SARK, W., MEIJERINK, A., SCHROPP, R., van ROOSMALEN, J. et LYSEN, E. (2005). Enhancing solar cell efficiency by using spectral converters. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 87(1-4):395 - 409. I.2
- [Viguié et Spitz, 1975] VIGUIÉ, J. et SPITZ, J. (1975). Chemical vapor deposition at low temperatures. *J. Electrochem. Soc.*, 122(4):585. II.2.1
- [Vukasinovic et al., 2007] VUKASINOVIC, B., SMITH, M. K. et GLEZER, A. (2007). Mechanisms of free-surface breakup in vibration-induced liquid atomization. *Phys. Fluids*, 19(1):012104. II.2
- [Weast, 1990] WEAST, R. (1990). *CRC handbook of chemistry and physics - Seventeenth edition*. CRC Press. IV.1.1.b
- [Weber, 1973] WEBER, M. J. (1973). Optical spectra of Ce^{3+} and Ce^{3+} -sensitized fluorescence in YAlO_3 . *J. Appl. Phys.*, 44(7):3205-3208. I.3.2.c
- [Wikipédia, 2012] WIKIPÉDIA (2012). Titane. consulté en mars 2012. I.4.2.a
- [Xie et al., 2009] XIE, L., WANG, Y. et ZHANG, H. (2009). Near-infrared quantum cutting in YPO_4 : Yb^{3+} , Tm^{3+} via cooperative energy transfer. *Applied Physics Letters*, 94(6):061905. IV.1.3.c

BIBLIOGRAPHIE GÉNÉRALE

[Zheng *et al.*, 2012] ZHENG, W., ZHU, H., LI, R., TU, D., LIU, Y., LUO, W. et CHEN, X. (2012). Visible-to-infrared quantum cutting by phonon-assisted energy transfer in YPO_4 : TM^{3+} , YB^{3+} phosphors. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:6974–6980. IV.1.3.c

Glossaire

A

AAMOCVD Aérosol Assisted Metal Oxide Chemical Vapor Deposition, dépôt chimique en phase vapeur à partir de précurseurs organo-métalliques assisté par aérosol.

AcAc Acétylacétonate.

AFM Atomic Force Microscope.

ATG Analyse thermo-gravimétrique.

C

CEA Commissariat à l'énergie atomique.

CMTC Consortium des Moyens Technologiques Communs.

CVD Chemical Vapor Deposition.

D

Down-conversion Ensemble des phénomènes permettant d'émettre un ou deux photons de longueur d'onde inférieure à celle du photon absorbé, par down-shifting ou quantum-cutting.

Down-shifting Un photon de haute énergie est absorbé par un atome qui ré-émet un photon de plus faible énergie ; la différence d'énergie entre ces deux photons est dissipée par des phonons.

DRX Diffraction aux rayons X.

E

EDX Energy Dispersive X-ray spectrometry, analyse dispersive en énergie.

Efficacité quantique externe ratio du nombre de photons incidents par la matériau divisé par le nombre de photons émis par le matériau.

Efficacité quantique interne ratio du nombre de photons absorbés par la matériau divisé par le nombre de photons émis par le matériau.

F

FTIR Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier.

L

LMGP Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique.

LPCML Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents.

M

MEB Microscopie électronique à balayage.

MOCVD Metal Oxide Chemical Vapor Deposition, dépôt chimique en phase vapeur à partir de précurseurs organo-métalliques.

Q

Quantum-cutting Un photon de haute énergie est absorbé par un atome qui transfère une partie de l'énergie ainsi acquise à un autre atome qui va se relaxer en émettant un photon de plus basse énergie. L'énergie restant sur le premier atome peut soit être transférée à son tour soit l'atome va se relaxer sur lui-même en émettant un photon de basse énergie. Si le rendement est maximal, pour un photon de haute énergie absorbée deux photons de basse énergie sont émis.

T

TEM Transmission Electron Microscope.

TMHD Tétraméthylheptanedionate.

U

Up-conversion Deux photons de basse énergie sont absorbés successivement par un atome qui va se relaxer sur lui-même en émettant un photon de plus haute énergie.

W

WDS Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy, analyse dispersive en longueur d'onde.

Figures

31	Schéma du porte-échantillon.	137
32	Pattern JCPDS 00-021-1272 – TiO ₂ anatase.	138
33	Pattern JCPDS 00-021-1276 – TiO ₂ rutile.	139
34	Pattern JCPDS 00-023-0590 – Tm ₂ Ti ₂ O ₇ pyrochlore.	140
35	Pattern JCPDS 00-017-0454 – Yb ₂ Ti ₂ O ₇ pyrochlore.	141
36	Pattern JCPDS 01-071-0049 – Y ₂ O ₃	142

A Porte-échantillon

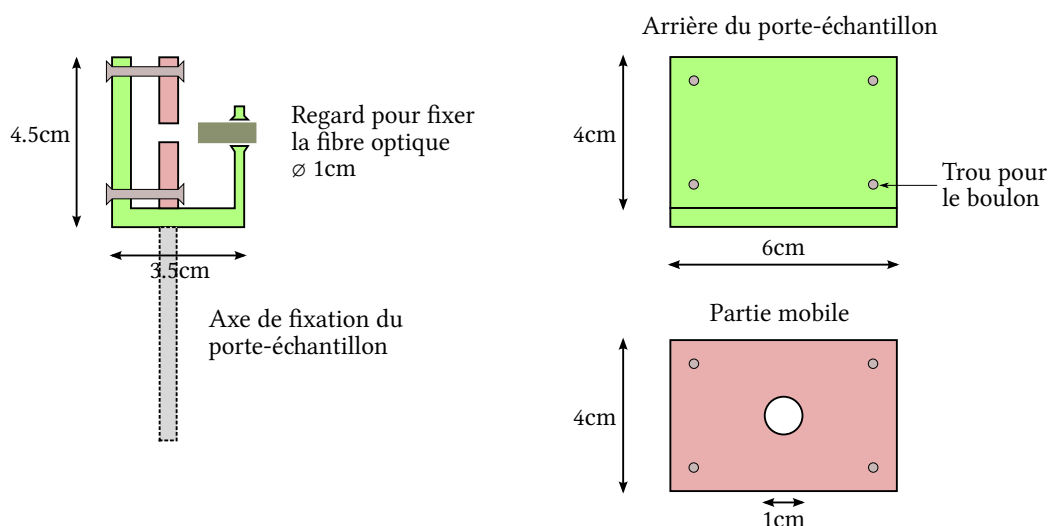


FIGURE 31 – Schéma du porte-échantillon.

Afin de pouvoir réaliser les mesures de luminescence au LPCML de manière reproductible un porte-échantillon spécifique pour les couches minces a été fabriqué. Il permet de fixer la couche mince en face du regard recueillant la fibre optique. Celle-ci est bloquée par une vis téflon en position pour être toujours à la même distance de l'échantillon au cours d'une campagne de mesures.

B Position et intensité des pics de diffraction.

ANNEXE . ANNEXES

Pattern : 00-021-1272		Radiation = 1.540600		Quality : High			
TiO ₂		2th	i	h	k	l	
Titanium Oxide		25.281	100	1	0	1	
Also called: anatase, Anatase, syn		36.947	10	1	0	3	
		37.801	20	0	0	4	
		38.576	10	1	1	2	
		48.050	35	2	0	0	
		53.891	20	1	0	5	
		55.062	20	2	1	1	
		62.121	4	2	1	3	
		62.690	14	2	0	4	
		68.762	6	1	1	6	
		70.311	6	2	2	0	
		74.031	2	1	0	7	
		75.032	10	2	1	5	
		76.020	4	3	0	1	
		80.727	2	0	0	8	
		82.139	2	3	0	3	
		82.662	6	2	2	4	
		83.149	4	3	1	2	
		93.221	2	2	1	7	
		94.182	4	3	0	5	
		95.143	4	3	2	1	
		98.319	2	1	0	9	
		99.804	2	2	0	8	
		101.221	2	3	2	3	
		107.448	4	3	1	6	
		108.963	4	4	0	0	
		112.841	2	3	0	7	
		113.861	2	3	2	5	
		114.909	2	4	1	1	
		118.439	4	2	1	9	
		120.104	2	2	2	8	
		121.725	2	4	1	3	
		122.336	2	4	0	4	
		131.036	2	4	2	0	
		135.998	2	3	2	7	
		137.391	4	4	1	5	
		143.888	2	3	0	9	
		150.039	4	4	2	4	
		152.634	2	0	0	12	
<p>Additional Patterns: See PDF 01-071-1166. Validated by calculated pattern. Color: Colorless. General Comments: Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Polymorphism/Phase Transition: Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C. Sample Source or Locality: Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 298 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.</p>		Mol. weight = 79.90					
Lattice : Body-centered tetragonal		Volume [CDJ] = 136.31					
S.G. : I41/amd (141)		Dx = 3.893					
a = 3.78520		l/lcor = 3.30					
c = 9.51390							
Z = 4							
Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 7, page 82 (1969)							
Radiation :		Filter :					
SS/FOM : F30= 75(0.0111,35)		d-sp : Not given					

FIGURE 32 – Pattern JCPDS 00-021-1272 – TiO₂ anatase.

B. POSITION ET INTENSITÉ DES PICS DE DIFFRACTION.

Pattern : 00-021-1276		Radiation = 1.540598		Quality : High		
TiO ₂		2th	i	h	k	l
Titanium Oxide		27.447	100	1	1	0
Also called: titania, Rutile, syn		36.086	50	1	0	1
		39.188	8	2	0	0
		41.226	25	1	1	1
		44.052	10	2	1	0
		54.323	60	2	1	1
		56.642	20	2	2	0
		62.742	10	0	0	2
		64.040	10	3	1	0
		65.480	2	2	2	1
		69.010	20	3	0	1
		69.790	12	1	1	2
		72.410	2	3	1	1
		74.411	1	3	2	0
		76.510	4	2	0	2
		79.822	2	2	1	2
		82.335	6	3	2	1
		84.260	4	4	0	0
		87.464	2	4	1	0
		89.557	8	2	2	2
		90.708	4	3	3	0
		95.275	6	4	1	1
		96.017	6	3	1	2
		97.176	4	4	2	0
		98.514	1	3	3	1
		105.099	2	4	2	1
		106.019	2	1	0	3
		109.406	2	1	1	3
		116.227	4	4	0	2
		117.527	4	5	1	0
		120.059	8	2	1	3
		122.788	8	4	3	1
		123.660	8	3	3	2
		131.847	6	4	2	2
		136.549	8	3	0	3
		140.052	12	5	2	1
		143.116	2	4	4	0
		155.869	2	5	3	0
<p>Additional Patterns: Validated by calculated pattern. Analysis: No impurity over 0.001%. Color: White. General Comments: Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections (indicated by brackets) were observed. Naturally occurring material may be reddish brown. Optical Data Specimen location: Optical data on specimen from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 555. Polymorphism/Phase Transition: Two other polymorphs, anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic), converted to rutile on heating above 700 C. Reflectance: Opaque mineral optical data on specimen from Sweden: R3R%=20.3, Disp.=Std. Sample Source or Locality: Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 298 K. Vickers Hardness Number: VHN100=1132-1187. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.</p>						
Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 7, page 83 (1969)						
<p>Radiation : CuKα1</p> <p>Lambda : 1.54056</p> <p>SS/FOM : F30=108(0.0080,32)</p>		<p>Filter : Monochromator crystal</p> <p>d-sp : Not given</p>				

FIGURE 33 – Pattern JCPDS 00-021-1276 – TiO₂ rutile.

ANNEXE . ANNEXES

Pattern : 00-023-0590		Radiation = 1.540598		Quality : High		
Tm ₂ Ti ₂ O ₇		2th	i	h	k	l
Thulium Titanium Oxide		15.238	14	1	1	1
		29.455	16	3	1	1
		30.775	100	2	2	2
		35.685	30	4	0	0
		39.011	20	3	3	1
		46.917	10	5	1	1
		51.378	45	4	4	0
		53.888	8	5	3	1
		54.723	1	4	4	2
		60.311	2	5	3	3
		61.085	30	6	2	2
		64.114	6	4	4	4
		66.335	4	7	1	1
		72.096	2	7	3	1
		75.593	6	8	0	0
		77.669	2	7	3	3
		83.131	2	7	5	1
		83.803	12	6	6	2
		86.502	8	8	4	0
		88.521	2	9	1	1
		93.913	2	9	3	1
		97.290	8	8	4	4
		99.321	2	7	7	1
Lattice : Face-centered cubic		Mol. weight = 545.66				
S.G. : Fd-3m (227)		Volume [CD] = 1016.59				
a = 10.05500		Dx = 7.130				
Z = 8		l/cor = 6.40				
Color: Light yellowish brown. Unit Cell: Brixner's value is a=10.050. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.						
Moore, McCarthy, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA., ICDD Grant-in-Aid (1971) Brixner., Inorg. Chem., volume 3, page 1065 (1964)						
Radiation : CuKα1		Filter : Beta				
Lambda : 1.54051		d-sp : Not given				
SS/FOM : F23=155(0.0046,31)						

FIGURE 34 – Pattern JCPDS 00-023-0590 – Tm₂Ti₂O₇ pyrochlore.

B. POSITION ET INTENSITÉ DES PICS DE DIFFRACTION.

Pattern : 00-017-0454		Radiation = 1.540598		Quality : Indexed		
Yb ₂ Ti ₂ O ₇		2th	i	h	k	l
Ytterbium Titanium Oxide		15.344	55	1	1	1
		29.555	65	3	1	1
		30.917	100	2	2	2
		35.892	80	4	0	0
		39.134	80	3	3	1
		44.278	4	4	2	2
		47.072	40	5	1	1
		51.533	100	4	4	0
		54.094	40	5	3	1
		60.069	8	5	3	3
		61.300	100	6	2	2
		64.328	60	4	4	4
		66.548	14	5	5	1
		72.352	14	7	3	1
		75.798	16	8	0	0
		77.926	8	7	3	3
		81.422	4	6	6	0
		83.395	10	7	5	1
		84.107	45	6	6	2
		86.810	35	8	4	0
		88.796	16	9	1	1
		94.264	4	9	3	1
		97.570	25	8	4	4
		99.669	8	7	7	1
		105.253	4	9	5	1
		105.987	25	10	2	2
		110.908	4	9	5	3
		116.820	4	11	1	1
		120.644	12	8	8	0
		123.053	8	9	7	1
		129.778	4	9	7	3
		130.651	30	10	6	2
		134.299	20	12	0	0
		137.214	6	11	5	1
		145.905	6	11	5	3
		152.515	16	12	4	0
Lattice : Face-centered cubic S.G. : Fd-3m (227) a = 10.03000 Z = 8		Mol. weight = 553.88 Volume [CD] = 1009.03 Dx = 7.292				
General Comments: Synthetic. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.						
Roth., J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.), volume 56, page 17 (1956)						
Radiation : CuKα1 Lambda : 1.54050 SS/FOM : F30= 14(0.0530,40)		Filter : Beta d-sp : Not given				

FIGURE 35 – Pattern JCPDS 00-017-0454 – Yb₂Ti₂O₇ pyrochlore.

ANNEXE . ANNEXES

Pattern : 01-071-0049		Radiation = 1.540598		Quality : Alternate		
Y ₂ O ₃		2th	i	h	k	l
Yttrium Oxide		16.721	2	2	0	0
		20.515	115	2	1	1
		23.732	1	2	2	0
		29.172	999	2	2	2
		31.568	4	1	2	3
		33.811	252	4	0	0
		35.930	47	4	1	1
		37.946	10	4	2	0
		39.874	54	3	3	2
		41.728	8	4	2	2
		43.517	77	1	3	4
		46.930	24	1	2	5
		48.567	401	4	4	0
		50.163	20	4	3	3
		51.723	4	6	0	0
		53.250	46	6	1	1
		54.747	9	0	2	6
		56.217	36	1	4	5
		57.663	260	6	2	2
		59.085	53	1	3	6
		60.487	43	4	4	4
		61.869	17	5	4	3
		63.234	9	0	4	6
		64.583	27	7	2	1
		65.917	11	6	4	2
		69.840	17	1	5	6
		71.126	37	8	0	0
		72.401	29	8	1	1
		73.667	14	8	2	0
		74.925	17	6	5	3
		76.176	9	8	2	2
		77.420	26	8	3	1
		78.659	62	6	6	2
		79.891	1	7	5	2
		81.119	39	0	4	8
		82.344	8	8	3	3
		83.564	8	2	4	8
		84.782	17	6	5	5
		85.997	1	6	6	4
		87.211	17	1	5	8
		89.634	18	7	6	3
		90.845	41	8	4	4
		92.057	18	8	5	3
		93.270	10	8	6	0
		94.484	6	10	1	1
		95.700	23	10	2	0
		96.918	6	3	4	9
		98.141	34	10	2	2
		99.366	22	7	6	5
		101.831	17	8	5	5
		103.071	17	10	4	0
		104.318	14	1	6	9
		105.572	15	10	4	2
		106.833	13	8	7	3
		109.382	15	10	5	1
		110.671	9	8	8	0
		113.284	7	10	4	4
		114.609	13	3	5	10
		115.949	5	8	6	6
		117.304	10	8	7	5
		118.676	24	2	6	10
		120.066	4	9	6	5
		121.475	11	8	8	4
		122.907	17	1	8	9
		124.361	11	12	2	0
		125.842	11	1	7	10
		127.351	14	12	2	2
		128.890	9	1	3	12
		132.076	14	11	6	1
		133.729	15	12	4	0
		135.430	8	8	7	7
		137.184	23	0	8	10
		138.997	9	6	7	9
		140.879	18	10	8	2
		142.841	10	9	8	5
		144.895	6	10	6	6
		147.060	7	10	7	5
		149.359	8	12	4	4
Lattice : Body-centered cubic		Mol. weight = 225.81				
S.G. : Ia-3 (206)		Volume [CD] = 1189.57				
a = 10.59570		Dx = 5.043				
Z = 16		l/lor = 9.23				
ANX: A2X3. Analysis: O3 Y2. Formula from original source: Y2 O3. ICSD Collection Code: 86815. Calculated Pattern Original Remarks: Stable up to 2570 K (2nd ref., Tomaszewski), above hexagonal, m.p. 2670 K. Temperature of Data Collection: 294 K. Wyckoff Sequence: e d b(IA3-). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.						
Calculated from ICSD using POWD-12++ Baldinozzi, G., Berar, J.F., Calvarin, G., codens=990375, volume 1, page 1 (2002) Baldinozzi, G., Berar, J.-F., Calvarin, G., Materials Science Forum, volume 278, page 680 (1998)						
Radiation : CuKα1		Filter :				
Lambda : 1.54060		d-sp : Calculated spacings				
SS/FOM : F30=1000(0.0006,30)						

FIGURE 36 – Pattern JCPDS 01-071-0049 – Y₂O₃.

Élaboration et caractérisation de couches de conversion de longueur d'onde en vue d'applications pour le photovoltaïque

Les propriétés structurales et de luminescence de couches minces de TiO_2 et Y_2O_3 dopées terres rares (thulium, terbium et ytterbium) ont été étudiées en vue de les intégrer dans une cellule photovoltaïque comme couche de conversion spectrale du proche UV vers l'infrarouge afin d'en améliorer l'efficacité. Ces couches minces ont été synthétisées par dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique à l'aide de précurseurs organo-métalliques et assisté par aérosol (aerosol assisted MOCVD). Les couches minces sont partiellement cristallisées dès la synthèse (400 °C pour le TiO_2 en phase anatase, 540 °C pour Y_2O_3 en phase cubique). Après traitement thermique la cristallisation est largement améliorée et la luminescence des ions dopant terres rares est obtenue dans les deux matrices oxydes. Le thulium émet dans une large bande située vers 800 nm et l'ytterbium vers 980 nm. Le terbium quand à lui émet dans une gamme située principalement dans le visible. Les spectres d'excitation ont montré que l'absorption des photons se fait via la matrice. En matrice TiO_2 une efficacité de transfert d'énergie du Tm^{3+} vers l' Yb^{3+} de l'ordre de 20 % a été déterminée pour des teneurs de 0,8 % des deux dopants, ce qui correspond à la limite d'auto-extinction. Le rendement global mesuré est faible, nous avons montré que les causes probables de cette faible valeur sont le manque d'absorption des couches minces pour obtenir l'excitation de l'ion sensibilisateur ainsi que des processus de luminescence et de down conversion pas assez efficaces.

Mots-clefs : CVD, couche mince, TiO_2 , Y_2O_3 , Tm, Yb, Tb, Down-conversion

Fabrication and characterization of down-conversion materials in thin films for photovoltaic applications

Structural and luminescence properties of rare-earth-doped (thulium, terbium and ytterbium) thin films of yttrium oxide and titanium oxide were studied as a down-converting layer from near-UV to infrared for integration in solar cells to improve their yield. These thin films were synthesized by chemical vapor deposition at atmospheric pressure with organo-metallic precursors and assisted by aerosol (aerosol assisted MOCVD). The thin films were partially crystallized as deposited (400 °C in the anatase phase for TiO_2 , 540 °C in the cubic phase for Y_2O_3). After annealing the crystallization is greatly improved and the rare-earth ion luminescence is obtained in both oxide matrices. The thulium emits in a large band centered around 800 nm and the ytterbium at 980 nm. The terbium emits mainly in the visible range. Excitation spectra showed that the photon absorption occurs in the matrix. In the TiO_2 matrix a transfer rate from Tm to Yb of 20 % was measured for doping of 0,8 % for both rare-earth, which corresponds to the quenching limit. The overall measured yield is low, we showed that the probable reasons were the thin films' lack of absorption to obtain the excitation of the sensitizer ion and a low efficiency of luminescence and down-conversion processes.

Keywords : CVD, thin films, TiO_2 , Y_2O_3 , Tm, Yb, Tb, Down-conversion