



HAL
open science

Croissance par ablation laser pulsé de nouvelles phases d'oxyde de titane pour l'électronique transparente et la conversion de photons

Emmanuel Le Boulbar

► **To cite this version:**

Emmanuel Le Boulbar. Croissance par ablation laser pulsé de nouvelles phases d'oxyde de titane pour l'électronique transparente et la conversion de photons. Autre. Université d'Orléans, 2010. Français. NNT : 2010ORLE2089 . tel-00667730

HAL Id: tel-00667730

<https://theses.hal.science/tel-00667730>

Submitted on 8 Feb 2012

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.



UNIVERSITÉ D'ORLÉANS



*ECOLE DOCTORALE SCIENCES ET
TECHNOLOGIES*

LABORATOIRE : GREMI

THÈSE présentée par :

Emmanuel LE BOULBAR

soutenue le : **26 novembre 2010**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : **Sciences des matériaux**

**Croissance par ablation laser pulsé de
nouvelles phases d'oxyde de titane pour
l'électronique transparente et la conversion
de photons**

THÈSE dirigée par :

Mr Eric Millon

Professeur des Universités, GREMI, Orléans

RAPPORTEURS :

Mme Aline Rougier

Directeur de recherche, LRCS, Amiens

Mme Corinne Champeaux

Maitre de Conférence - HDR, SPCTS, Limoges

JURY :

Mr Esidor Ntsoenzok

Professeur des Universités, CEMHTI, Orléans - Président du jury

Mr Eric Millon

Professeur des Universités, GREMI, Orléans

Mme Aline Rougier

Directeur de recherche, LRCS, Amiens

Mme Corinne Champeaux

Maitre de Conférence - HDR, SPCTS, Limoges

Mr Eric Tomasella

Maitre de Conférence - HDR, LMI, Clermont-Ferrand II

Mr Jean-Baptiste Quoirin

Ingénieur, Société ST Microelectronics, Tours

Croissance par ablation laser pulsé de
couche mince de nouvelles phases d'oxyde
de titane pour l'électronique transparente
et la conversion de photon

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Jean-Michel POUVESLE pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire qu'il dirige. Je remercie chaleureusement Eric MILLON, mon directeur de thèse, pour m'avoir donné l'occasion de participer à un projet de recherche novateur, à l'interface de plusieurs disciplines. Je le remercie pour cette aventure qui m'a permis d'apprendre et de m'aguerrir autant scientifiquement qu'humainement.

A présent, je souhaite adresser tous mes remerciements aux membres du jury, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux. Je remercie Esidor NTSOENZOK, Professeur des universités au CEMHTI, pour avoir accepté de présider ce jury. Je tiens à remercier chaleureusement, Aline ROUGIER, Directeur de Recherche au LRCS d'Amiens et Corinne Champeaux, Maître de Conférence au laboratoire SPCTS de Limoges, qui ont évalué mes travaux de thèse en acceptant d'être rapporteurs. Je remercie aussi Eric TOMASELLA, Maître de conférence au LIM de Clermont Ferrand II et Jean-Baptiste QUOIRIN pour avoir partagé ces connaissances en microélectronique lors de nos réunions.

Au sein du laboratoire, je souhaite remercier l'équipe technique et administrative Jacky MATTHIAS, Bernard DUMAX, Sébastien DOZIAS, Guy COUDRAT, Sylvie JAUFFRION et Christophe DUBOIS. Cette thèse a également été rythmée par de nombreuses collaborations. J'aimerais également remercier l'équipe parisienne composée de Jacques PERRIERE, Wilfrid SEILER et Christian HEBERT pour toutes les mesures DRX, RBS et électriques réalisées pendant ce projet. Je remercie aussi Magda NISTOR et Nadia SBAI pour les mesures d'effet Hall et de transmission UV-Visible réalisée au sein de leur laboratoire respectif ; Hakim BAHMAN et Esidor NTSOENZOK pour m'avoir laissé une grande liberté dans l'utilisation de l'expérience de photoluminescence.

Ces trois années à Orléans ont amené de nombreuses rencontres au sein du laboratoire et en dehors. J'aimerais tout d'abord remercier les doctorants de l'équipe Laser/Matière et partenaires de bureau, Hermene MBITSI, pour les discussions géopolitiques et footballistiques (prend bien soin de tes genoux de papi), Mohamed DARIF, pour son thé à la menthe et Eliane Amin Chaloub pour tous les délicieux mets libanais que j'ai pu lui emprunter. J'aimerais aussi remercier Lionel LIANSART, nouveau doctorant dans l'équipe, adepte du café/clope, pour m'avoir soutenu psychologiquement pendant ma période de rédaction. J'ai appris beaucoup de chose grâce à toi pendant cette courte période. Au plaisir de taper un golf avec toi un de ces quatre.

Merci à Gaëtan WATTIEAUX, Alain LEUFROY, Hervé HIDALGO et Moea LABOUR pour les soirées et tous les bons moments passés. Je retiendrai toujours l'engouement que vous avez pour vos passions respectives. Merci de les avoir partagées avec moi (et je ne parle pas uniquement de nourriture).

Une petite aparté dans cette page de remerciements pour mes amis pongistes et plus particulièrement ma team, Juju, le leader technique, Julien, le coléreux, Bébert, le roi des bois cassés et le président Fif. Ils ont été mon oxygène quotidien et m'ont permis de relativiser dans les moments difficiles. Ces trois années resteront gravés dans ma mémoire.

Il est de rigueur de citer les personnes qui nous ont le plus inspirées et aidées à la fin de cette page. Cette thèse n'aurait pas été possible sans le soutien indéfectible de ma famille et plus particulièrement mes parents et mes grands parents. Merci également à Botoum HY, marmotte à temps-partiel, pour avoir été ma confidente, m'avoir soutenu et encouragé dans cette aventure. Une ligne spéciale pour ami précieux, Lahib BALIKA. Toujours disponible, enjoué et disposé à faire des blagues pourries qui ne font rire que toi (si si t'es pas drôle!), tu m'as été d'une aide inestimable pour surmonter les coups durs et les transitions. Enfin, mes derniers mots seront destinés à ma plus belle rencontre, Stéphanie. Jamais complaisante mais compréhensive, tu as participé à mon émancipation. Merci de m'avoir accompagné moralement pendant la rédaction de ce manuscrit, je suis prêt à écrire un nouveau chapitre de ma vie désormais.

Table des matières

1	Contexte et état de l'art	5
1.1	L'oxyde de titane: propriétés et croissance de couche mince	6
1.1.1	Propriétés structurales	6
1.1.2	Propriétés électriques	8
1.1.3	Propriétés optiques	8
1.1.4	Croissance de couche mince de TiO_x par voie physique et chimique	9
1.2	Les oxydes transparents conducteurs (TCOs)	11
1.2.1	Les oxydes transparents de type n	11
1.2.2	Propriétés structurales et électrooptiques des films TiO_x dopé niobium (TNO)	12
1.2.3	Les oxydes transparents conducteurs de type p (p -TCOs)	15
1.2.4	Les homojonctions $p - n$ transparentes	16
1.2.5	Objectifs des travaux appliqués à l'électronique transparente	17
1.3	Conversion de photon UV pour le photovoltaïque silicium	18
1.3.1	La génération de plusieurs paires électrons-trous par photon incident	20
1.3.2	Adaption du spectre solaire à la cellule solaire silicium: principe de l'upconversion et de la downconversion	21
1.3.3	Calculs théoriques: application de la conversion de photons aux cellules solaires silicium	23
1.3.4	Les matériaux pour la conversion de photons	23
1.3.5	Sélection des ions et couples d'ions pour la conversion de photons	26
1.3.6	Objectifs des travaux appliqués au domaine du PV	27
2	Matériels et méthodes	29
2.1	Préparation des échantillons	30
2.1.1	Principe de l'ablation laser pulsé (pulsed laser deposition: <i>PLD</i>)	30
2.1.1.1	Chambre d'ablation	31
2.1.1.2	Mode opératoire	33
2.1.1.3	Détermination du point de fonctionnement optimal	34
2.1.1.4	Croissance d'homojonction $p - n$	35
2.2	Techniques de caractérisation	36
2.2.1	Spectroscopie des ions retrodiffusés de Rutherford (RBS)	36
2.2.2	Diffraction des rayons X	37
2.2.2.1	Méthode d'indexation automatique	40
2.2.3	Propriétés électriques	40
2.2.3.1	Mesures de résistivité en fonction de la température ($\rho = f(T)$)	40
2.2.3.2	Mesures effet Hall (voir aussi annexe 2)	42

2.2.3.3	Mesures I-V	42
2.2.4	Propriétés optiques	43
2.2.4.1	Transmission UV Visible	43
2.2.4.2	Mesure de photoluminescence	44
3	Croissance de couches minces de TiO_x ($1,45 < x < 2$) par PLD réactive	49
3.1	Composition des films de TiO_x ($1,45 < x < 2$)	50
3.2	Propriétés structurales des couches minces TiO_x ($1,45 < x < 2$)	51
3.2.1	Propriétés structurales des films TiO_2	52
3.2.1.1	TiO_2 sur Si (100) et $\text{SiO}_2(1,2\mu\text{m})/\text{Si}(100)$	52
3.2.1.2	TiO_2 sur Al_2O_3 (0001)	54
3.2.1.3	TiO_2 sur Al_2O_3 (1-102)	56
3.2.1.4	TiO_2 sur LaAlO_3 (100)	56
3.2.1.5	Discussions	57
3.2.2	Influence de la P_{O_2} dans la gamme 10^{-1} - 10^{-5} mbar	58
3.2.2.1	TiO_x sur Al_2O_3 (0001)	58
3.2.2.2	TiO_x sur LaAlO_3 (100)	59
3.2.2.3	TiO_x sur SrTiO_3 (100)	64
3.2.2.4	Discussions	65
3.2.3	Cas particulier des films minces de composition $\text{TiO}_{1,45}$	65
3.2.3.1	Sur SiO_2 ($1,2\mu\text{m}$)/Si	66
3.2.3.2	Sur Al_2O_3 (0001)	67
3.2.3.3	Sur R- $\text{TiO}_{1,75}$ (200) (75 nm) / Al_2O_3 (0001)	70
3.3	Caractérisation structurale du film mince $\text{TiO}_{1,45}$ épitaxié sur Al_2O_3 (0001)	72
3.3.1	Figures de pôles	72
3.3.1.1	Discussions	75
3.3.2	Comparaison avec les polymorphes TiO_x	76
3.3.2.1	Les phases TiO_2 haute pression	76
3.3.2.2	$\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$	78
3.3.3	Comparaison détaillée des données cristallographiques expérimentales 2θ , ψ et φ de la phase $\text{TiO}_{1,45}$ avec $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$	80
3.3.3.1	Simulation du diagramme DRX total de la phase $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$	80
3.3.3.2	Comparaison des angles $\psi_{théo}$ et ψ_{exp}	80
3.3.3.3	Simulation et comparaison des figures de pôles théoriques de la phase $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$	83
3.4	Conclusions	85
4	Couches minces pour l'électronique transparente	89
4.1	Composition des films TiO_x dopé niobium	90
4.2	Propriétés structurales de $\text{Ti}_{0,965}\text{Nb}_{0,035}\text{O}_x$ (TNO_x)	91
4.2.1	TNO_x sur LaAlO_3 (100)	91
4.2.2	TNO_x sur Al_2O_3 (0001)	93
4.2.3	TNO_x sur SrTiO_3 (100)	94
4.2.4	Discussions	95
4.3	Propriétés électroniques des films TiO_x et TNO_x ($1,45 < x < 1,90$)	96
4.3.1	Mesures d'effet Hall	96
4.3.1.1	Films R- TiO_x (200) et R- TNO_x (200) ($1,75 < x < 1,90$) sur Al_2O_3 (0001)	96

4.3.1.2	Film $\text{TiO}_{1.45}$ polyphasé, $\text{TiO}_{1.45}$ épitaxié et $\text{TNO}_{1.45}$ épitaxié sur Al_2O_3 (0001) . . .	97
4.3.2	Mesure de résistivité en fonction de la température	98
4.3.2.1	Introduction aux mécanismes de conduction semiconducteur et métallique	98
4.3.2.2	Films R- $\text{TiO}_{1.75}$ (200) et R- $\text{TNO}_{1.75}$ (200) sur Al_2O_3 (0001)	99
4.3.2.3	Cas particulier du film $\text{TNO}_{1.80}$ biphasé anatase et rutile	100
4.3.2.4	Film $\text{TiO}_{1.45}$ épitaxié sur Al_2O_3 (0001)	106
4.4	Propriétés optiques des films TiO_x et TNO_x	107
4.4.1	Spectre de transmission de R- TiO_2 , A- TiO_2 et $\text{TiO}_{1.45}$	107
4.4.2	Effets du confinement quantique et Burstein-Moss	109
4.4.3	Influence de la taille des cristallites (épaisseur des films)	110
4.4.4	Influence de la stoechiométrie en oxygène	110
4.4.5	Influence du dopage Nb^{5+}	111
4.5	Conception d'homojonction $p-n$ à partir de films TiO_x et TNO_x	112
4.5.1	Caractérisation de l'empilement $p\text{-TiO}_{1.45}/n\text{-TiO}_{1.75}$ sur Al_2O_3 (0001)	113
4.5.2	Caractérisation de l'empilement $n\text{-TiO}_{1.45}/p\text{-TiO}_{1.45}$ sur Al_2O_3 (0001) avec la couche tampon R- $\text{TiO}_{1.75}$	113
4.5.3	Caractéristique $I-V$ de l'empilement $n\text{-TNO}_{1.45}/p\text{-TiO}_{1.45}$ sur Al_2O_3 (0001)	115
5	Couches minces pour la conversion de photons UV vers le proche IR	119
5.1	Propriétés spectroscopiques des lanthanides	123
5.1.1	Niveaux d'énergie	123
5.1.2	Transitions radiatives	124
5.1.2.1	Règles de sélection des transitions optiques	124
5.1.3	Transitions non radiatives	126
5.1.4	Relaxation multiphonons	126
5.1.5	Transfert d'énergie	127
5.1.6	Concentration d'extinction de photoluminescence	127
5.1.7	Objectifs	128
5.2	Composition des films dopés Ln^{3+}	128
5.3	Propriétés des films TiO_2 dopés Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+}=\text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$)	130
5.3.1	Propriétés structurales	130
5.3.2	Propriétés optiques	132
5.4	Les défauts dans les matrices d'oxyde de titane	136
5.4.1	Spectre de photoluminescence de R- TiO_2 (200)	137
5.4.2	Spectre de photoluminescence de A- TiO_2 (004)	138
5.5	Luminescence des films minces dopés Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+}=\text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$)	140
5.5.1	Thulium et Praséodyme	141
5.5.2	Europium	142
5.5.3	Néodyme	143
5.5.4	Ytterbium	143
5.5.5	Conclusion	144
5.6	L'environnement local et effet du champ cristallin	145
5.6.1	Néodyme	146
5.6.2	Ytterbium	147
5.6.3	Conclusion	149
5.7	Couches de conversion UV \rightarrow NIR	149

5.7.1	Etude quantitative de la PL des couples matrices (A-TiO ₂ (004) et R-TiO ₂ (200)) - dopants (Nd ³⁺ - Yb ³⁺)	149
5.7.2	Hypothèses sur les mécanismes de transfert d'énergie	151
5.7.2.1	Evolution de l'aire totale de la PL en fonction de la température	151
5.7.2.2	Mécanisme de transfert d'énergie pour l'ion Nd ³⁺	153
5.7.2.3	l'ion Yb ³⁺	154
5.7.3	Effet du taux de dopant Ln ³⁺ sur l'intensité de PL	155
5.7.3.1	Pour l'ion Yb ³⁺	155
5.7.3.2	Pour l'ion Nd ³⁺	157
5.7.4	Effet de la microstructure des films rutile	160
5.7.4.1	Pour l'ion Yb ³⁺	160
5.7.4.2	Pour l'ion Nd ³⁺	160

Introduction

L'énergie photovoltaïque suscite l'intérêt de bien des domaines. En effet, cette source d'énergie présente l'avantage d'être adaptée aux applications nomades pour des appareils tels que les téléphones portables, les lecteurs multimédia ou encore les ordinateurs portables. Dans cette optique d'intégration et de développement de microsources d'énergie pour des applications nomades, ST Microelectronics et la Région Centre ont apporté leur soutien à ce projet de thèse.

Les technologies impliquées dans la conception des cellules photovoltaïques commercialisées à l'heure actuelle reposent principalement sur l'utilisation de silicium mono- et polycristallin (87% du marché en 2008). Par ailleurs, les principaux enjeux technologiques et économiques de ces cellules sont la réduction des coûts liés à la matière (wafer de silicium) et l'augmentation du rendement de conversion. Ce dernier est rapporté au maximum à 24,7 % pour du silicium monocristallin (sc-Si) [1], valeur proche de la limite calculée par Schokley-Queisser pour le silicium. Les autres filières technologiques font intervenir des jonctions simples $p-n$ ou $p-i-n$ en couches minces constituées de silicium amorphe (a-Si), de CdTe ou de Cu(InGa)Se₂ (CIS ou CIGS) et atteignent des rendements de 12 à 20%. Finalement, c'est avec un rendement record de 41 % que les triples jonctions GaInP/GaInAs/Ge émergent [2]. Cependant, cette technologie reste aujourd'hui limitée aux applications du domaine spatial fait de leur coût de fabrication élevé.

La plupart de ces systèmes nécessitent une couche conductrice et transparente en face avant des cellules, afin de disposer d'un contact ohmique. La qualité structurale et les propriétés optiques et électroniques de cet oxyde transparent conducteur (TCO : transparent conducting oxide) sont fortement liées aux performances de la jonction sous-jacente. Actuellement l'ITO, oxyde d'indium et d'étain, est utilisé sur la majorité des cellules commerciales. Cependant, le coût élevé de l'indium et sa rareté activent les recherches sur d'autres matériaux alternatifs.

Les composés à base d'oxyde sont présents dans diverses applications et leurs propriétés innovantes et variées expliquent la recherche active et dynamique réalisée sur ces matériaux. En effet, ces matériaux peuvent avoir des propriétés très différentes en fonction de leur structure cristalline et de la nature de la liaison oxygène-cation. Ces composés peuvent être métalliques (SrRuO₃ [3]), supraconducteurs (YBa₂Cu₃O_{7-x} [4]) ou à la fois transparents et semiconducteurs de type n (TiO₂ [5], ZnO, ITO [6]) et de type p (CuAlO₂ [7], SrCu₂O₂ [8], LnCuOCh (avec Ln=lanthanides et Ch=S ou Se)) [9]. Le dopage de certains oxydes (ZnO, TiO₂, CuO₂) par des métaux de transitions mène ainsi à des propriétés magnétiques et électriques utiles dans les applications d'électronique de spin [10, 11] et d'électronique transparente [12, 13, 7]. Les matrices d'oxyde à grand gap (ZnO, TiO₂) sont également envisagées dans le cadre d'applications optoélectroniques [14, 15, 16] et pour la conversion de photons pour le photovoltaïque [17]. Les propriétés innovantes des phases d'oxyde sont généralement obtenues grâce aux modifications de la structure et de la microstructure, de la composition en oxygène et par une insertion de dopant comme en attestent les propriétés électrooptiques des TCOs [5] ou encore les transitions métal-semiconducteur (TMS) [18, 19, 20].

De nombreuses méthodes de dépôt classique telles que l'épitanie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy: *MBE*), la pulvérisation cathodique, le dépôt en phase vapeur (chemical vapor deposition: *CVD*) ou l'ablation laser pulsée (en anglais Pulsed laser deposition: *PLD*) et nouvelle comme l'ablation par faisceau d'électrons (Pulsed Electron Deposition: *PED*) peuvent être utilisées pour faire croître des films d'oxydes aux propriétés innovantes. En particulier, la *PLD* est une méthode de dépôt adéquate pour la prospection de nouvelles propriétés car elle permet l'obtention de film de très bonne qualité cristalline (couche orientée voire épitanie) tout en contrôlant la vitesse de croissance, la microstructure, la stœchiométrie en oxygène et le taux de dopage. La démocratisation de cette méthode est intervenue lors de la découverte d'oxyde supraconducteur à haute température critique [4]. Les progrès techniques réalisés sur la *PLD* [21] depuis cette découverte permettent désormais de faire croître des films épitanies sur des substrats monocristallins et de rechercher les propriétés innovantes de matériaux de composition complexe. Il est ainsi aisé de déterminer l'épaisseur limite d'apparition des propriétés fonctionnelles d'un film mince [22], d'améliorer les propriétés désirées à partir de la direction de croissance des films ou encore de faire croître des hétérostructures épitanies [23].

Le premier TCO de type *p* CuAlO_2 a été découvert et synthétisé par *PLD* en 1997 [7]. Des efforts ont été réalisés à la suite de cette découverte afin de créer de nouveaux *p* - TCOs avec des propriétés équivalentes aux *n* - TCOs. L'amélioration des propriétés optiques et électroniques et la découverte de nouveaux TCOs de type *n* [5] et *p* [24, 25, 26, 27] fut réalisée grâce à la croissance d'oxydes sous-stœchiométriques et dopés. Dès lors, des dispositifs utilisant des jonctions *p* - *n* transparentes ont initié une nouvelle génération de technologie électronique appelée "électronique transparente" [28, 29]. La figure 1 représente les différents TCOs et les applications élaborées et envisagées à partir de ces TCOs.

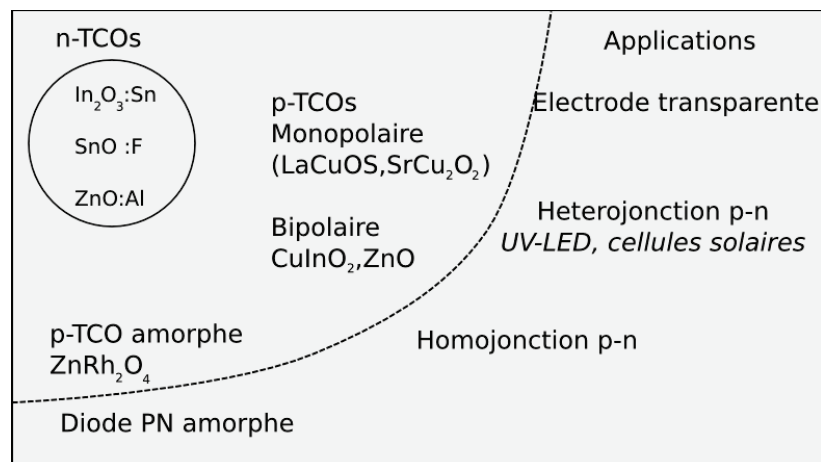


figure 1: Les différents types de TCOs et dispositifs électroniques transparents

Le système Ti-O présente de nombreux polymorphes thermodynamiquement stables: les phases les plus connues, anatase et rutile, ont déjà été obtenues sous forme de couche mince par *PLD* et il a été montré que des sous stœchiométries en oxygène pouvant atteindre 25% étaient réalisables tout en conservant la structure de l'anatase ou du rutile [30, 31]. Dans la littérature, les propriétés électrooptiques mesurées sur les films d'oxyde de titane déficitaire en oxygène et dopés niobium permettent de classer le matériau en tant que *n* - TCO [5]. L'élément niobium ajouté en faible quantité améliore la conductivité intrinsèque de la phase anatase sous stœchiométrique. Cependant, le rôle de la sous stœchiométrie et de la valence mixte Ti^{3+} et Ti^{4+} est encore mal défini et peu étudié dans la littérature [32]. Ce manque d'informations concernant le rôle des lacunes d'oxygène a été l'élément déclencheur de notre étude. Au cours de ce projet, la croissance et l'analyse structurale des films minces de composition TiO_x ($1.45 < x < 1.95$)

dopés niobium et non dopés ont mis en évidence des propriétés structurales inédites. Les films obtenus présentent des propriétés de conduction innovantes, parmi lesquelles une transition métal-semiconducteur (TMS) et la mise en évidence d'un nouvel oxyde transparent conducteur de type p . Cette découverte aura été par ailleurs valorisée via la conception d'une homojonction $p - n$.

La suite de l'étude concerne l'évaluation d'un concept de troisième génération pour l'amélioration du rendement des cellules PV: la conversion de photon de grande énergie. Le désaccord spectral du matériau silicium par rapport au spectre solaire est à l'origine du faible rendement des cellules PVs silicium. De ce fait, 75 % de l'énergie du spectre solaire n'est pas convertie en électricité. Les principes de génération de multiples excitons (MEG) ou la conversion de photons de haute (Downconversion: DC) et basse énergie (Upconversion:UC) visent à faire correspondre les parties hautement énergétiques ($\lambda < 550 \text{ nm}$) et faiblement énergétiques ($\lambda > 1100 \text{ nm}$) du spectre solaire incident à la zone la plus absorbante du matériau ($550 < \lambda < 1100 \text{ nm}$) (fig 2). Les études théoriques prenant en compte ces principes de conversion prévoient l'amélioration du rendement des cellules au delà de la valeur limite de 31% prévue par Schokley-Queisser [33, 34, 35, 36].

Plusieurs technologies sont envisagées pour réaliser cette conversion telles que les quantum dots (création de plusieurs paires électrons-trous à partir d'un photon de grande énergie) [37] ou la conversion de photons à partir d'ions terres rares Ln^{3+} [38]. L'insertion d'une couche de conversion de photon à l'avant et/ou à l'arrière de la cellule conventionnelle silicium permettrait l'augmentation du rendement des cellules par une limitation des processus de pertes par recombinaison et une absorption plus importante du rayonnement solaire. Le rôle de la couche de conversion est de fournir à la jonction $p - n$ sous-jacente, des photons dont l'énergie est légèrement supérieure à la valeur du gap du silicium ($E_g=1,1 \text{ eV}$, $\lambda = 1100 \text{ nm}$).

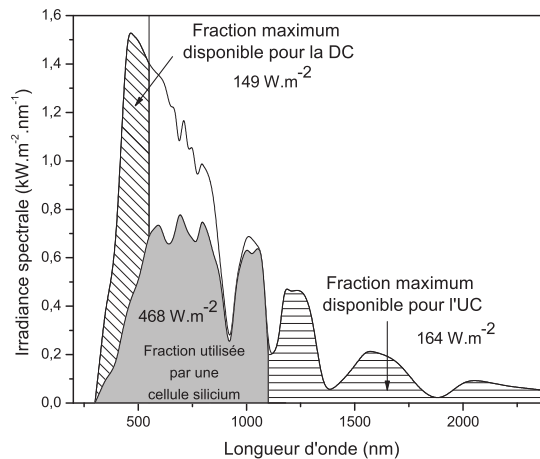


figure 2: Spectre AM 1.5 illustrant la part du spectre solaire couramment absorbée par une cellule silicium classique (partie grise) et les parties du spectre pouvant participer à la conversion de photons par le processus d'UC (hachure horizontale) et de DC (hachure oblique)

Ces travaux théoriques ont encouragé les recherches dans le domaine de la conversion de photon UV-Visible \rightarrow PIR. Les valeurs d'efficacité de conversion de photon (EQE) obtenues pour les codopages d'ions Ln^{3+} prévoient la création de plusieurs photons d'énergie supérieure à la valeur du gap du silicium à partir d'un photon UV-Visible [39, 40, 41]. Cependant, les dopants Ln^{3+} ont un faible pouvoir absorbant et il est nécessaire d'insérer ces codopages Ln^{3+} dans

une matrice hôte adaptée.

La matrice d'oxyde de titane satisfait les conditions nécessaires pour être utilisée en tant que matrice hôte. L'oxyde de titane est connu pour être un oxyde à grand gap (3,0-3,2 eV). Cette caractéristique lui procure à la fois une forte absorption dans le domaine des UVs ($\lambda_{abs} < 413 - 392 \text{ nm}$) et une haute transparence dans le visible et le proche infrarouge. Le transfert d'énergie de la matrice oxyde de titane vers les ions Ln^{3+} a été confirmé pour certains ions tels que l'euprimum (Eu^{3+}), le néodyme (Nd^{3+}), l'ytterbium (Yb^{3+}) insérés dans une matrice biphasée rutile/anatase [42] et parfois pour les polymorphes anatase et rutile [43, 44]. Par ailleurs, le niveau de défaut de l'oxyde de titane a été évalué à $22000-19000 \text{ cm}^{-1}$ et correspond aux niveaux d'énergies excités utilisés pour réaliser le processus de downconversion (DC) vers les ions Yb^{3+} . Cette matrice est donc potentiellement un sensibilisateur de l'ion Yb^{3+} , à l'instar des ions praséodyme (Pr^{3+}), thulium (Tm^{3+}) ou terbium (Tb^{3+}). De plus, la fréquence de coupure des phonons est suffisamment basse ($\varpi_c < 815 \text{ cm}^{-1}$) pour espérer obtenir un taux de recombinaison radiatif élevé (émission d'un photon) par rapport au taux de recombinaison non radiatif (ex: perte d'énergie par relaxation multiphonons). Enfin, TiO_2 montre une dégradation minimale de la part des photons de haute énergie du fait de sa grande stabilité chimique. Il est d'ailleurs déjà utilisé en tant que couche antireflet sur les panneaux solaires.

Ces divers points nous ont amené à étudier les propriétés structurales et électrooptiques des matrices d'oxydes de titane non dopées et dopées par des éléments lanthanides Ln^{3+} . Les propriétés structurales et optiques et la corrélation structure/transfert d'énergie matrice $\rightarrow \text{Ln}^{3+}$ ont été mises en évidence dans le cadre de cette étude. Les paramètres influents sur la quantité de photoluminescence émise par les couches de conversion dopées Ln^{3+} à partir de l'excitation de la matrice hôte à $\lambda = 364 \text{ nm}$ tel que la structure, la microstructure et le taux de dopant ont permis de déterminer le film le plus adapté pour la conversion de photon $\text{UV} \rightarrow \text{PIR}$.

Les travaux de thèse exposés dans ce manuscrit seront organisés suivant cinq chapitres. Un premier chapitre intitulé *Contexte et état de l'art* présentera les propriétés de l'oxyde de titane, les thèmes relatifs à l'électronique transparente et à la conversion de photon à partir d'ions Ln^{3+} . Le chapitre *Matériels et méthodes* présentera les procédures utilisées pour faire croître les films minces d'oxyde et les principaux dispositifs mis en oeuvre lors de ces travaux pour déterminer les propriétés structurales, électriques, optiques et spectroscopiques des couches minces obtenues.

L'étude des structures et de la composition des couches minces d'oxyde de titane déposées sur les substrats de Si (100), SiO_2 (1,2 μm)/Si(100), SrTiO_3 (100), LaAlO_3 (100) et Al_2O_3 (00.1) et (1-102) en fonction de la pression d'oxygène réalisées en collaboration scientifique avec Jacques Perrière (INSP - CNRS/Paris VI) et Wilfried Seiler (PIMM - CNRS/ENSAM - Paris) seront présentées dans le troisième chapitre intitulé *Croissance de films minces TiO_x ($1.45 < x < 1.95$)*.

La corrélation entre les propriétés structurales des films TiO_x non dopés et dopés niobium et les propriétés électrooptiques, étudiées en collaboration scientifique avec Jacques Perrière (INSP - CNRS/Paris VI) et Magda Nistor (NILPRP-Bucarest) feront l'objet de discussions et d'applications dans le quatrième chapitre *Couches minces pour l'électronique transparente*.

Enfin, le cinquième chapitre *couche de conversion $\text{UV} \rightarrow \text{NIR}$* exposera les résultats obtenus sur les couches d'oxyde de titane dopés Ln^{3+} , concernant la conversion de photon pour l'amélioration du rendement des cellules PVs silicium. Les études de photoluminescence réalisées dans ce cadre sont le fruit d'une collaboration avec Hakim Bahman et Esidor Ntsoenzok (CEMHTI- CNRS Orléans).

Chapitre 1

Contexte et état de l'art

L'oxyde de titane est un matériau bon marché, chimiquement stable, non toxique et biocompatible que l'on retrouve dans de nombreuses applications. La poudre de TiO_2 est utilisée comme pigment blanc pour la peinture. Les monocristaux ou couches minces transparentes ont un indice de refraction élevé ($n=2,60-2,90$) approprié pour les applications optiques. Les multicouches de TiO_2 et SiO_2 sont conçues pour réaliser des revêtements antireflets pour l'ensemble du spectre visible [45]. TiO_2 est largement utilisé pour ces propriétés photocatalytiques [46], par exemple pour le traitement de l'eau par oxydation des molécules organiques. Des électrodes de TiO_2 sont utilisées dans les dispositifs électrochromiques [47] et dans les cellules solaires à colorants [48]. L'innovation autour de l'oxyde de titane est encore présente, la matrice d'oxyde de titane est actuellement étudiée pour des applications de mémoires résistives [49] et de semiconducteurs magnétiquement dilués [10].

Il est envisagé d'utiliser TiO_2 dans le domaine de l'électronique transparente, en tant qu'oxyde transparent conducteur (TCO) [5] et pour améliorer les performances des cellules photovoltaïques (PV) à base de silicium, à partir d'une couche de conversion de photon UV en photon IR constituée d'une matrice hôte TiO_2 et d'éléments terres rares (Ln^{3+}) [17]. La littérature met à disposition de nombreuses données concernant les propriétés structurales, optiques et électriques des phases TiO_2 anatase et rutile (noté A- TiO_2 et R- TiO_2 dans la suite de ce manuscrit). Nous proposons de détailler les principales différences des phases A- TiO_2 et R- TiO_2 dans la suite de cette partie. Ensuite, un état de l'art abordera le thème de l'électronique transparente, les TCOs et les dispositifs électroniques transparents élaborés à ce jour. Enfin, nous évoquerons les principales contraintes et limitations des cellules photovoltaïques et l'apport potentiel d'une modification du spectre solaire incident sur le rendement d'une cellule photovoltaïques silicium.

1.1 L'oxyde de titane: propriétés et croissance de couche mince

1.1.1 Propriétés structurales

Le dioxyde de titane est principalement connu sous trois formes: rutile, anatase et brookite. Les propriétés structurales de ces trois phases sont répertoriées dans le tableau 1.1. Les phases rutile et anatase sont de forme tétragonale, tandis que la structure brookite est orthorhombique.

Table 1.1: Propriétés structurales des polymorphes TiO_2

Polymorphe	Rutile	Anatase	Brookite
Structure	tétragonale	tétragonale	orthorhombique
Groupe d'espace (symétrie)	$P4_2/mnm (D_{2h})$	$I4_1/amd (D_{4d})$	Pcab
Paramètre de maille (Å)	a=4,593 ; c=2,959	a=3,785 ; c=9,514	a=5,456 ; b=9,182 ; c=5,143
Densité ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	4.25	3.89	4.12

La phase rutile peut exister à n'importe quelle température en dessous de 1800°C , tandis que l'anatase, qui est une phase métastable, se change en structure rutile aux alentours de 700°C (figure 1.1). La transformation est non réversible.

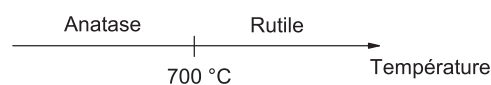


Figure 1.1: Changement de phase anatase \rightarrow rutile à pression atmosphérique

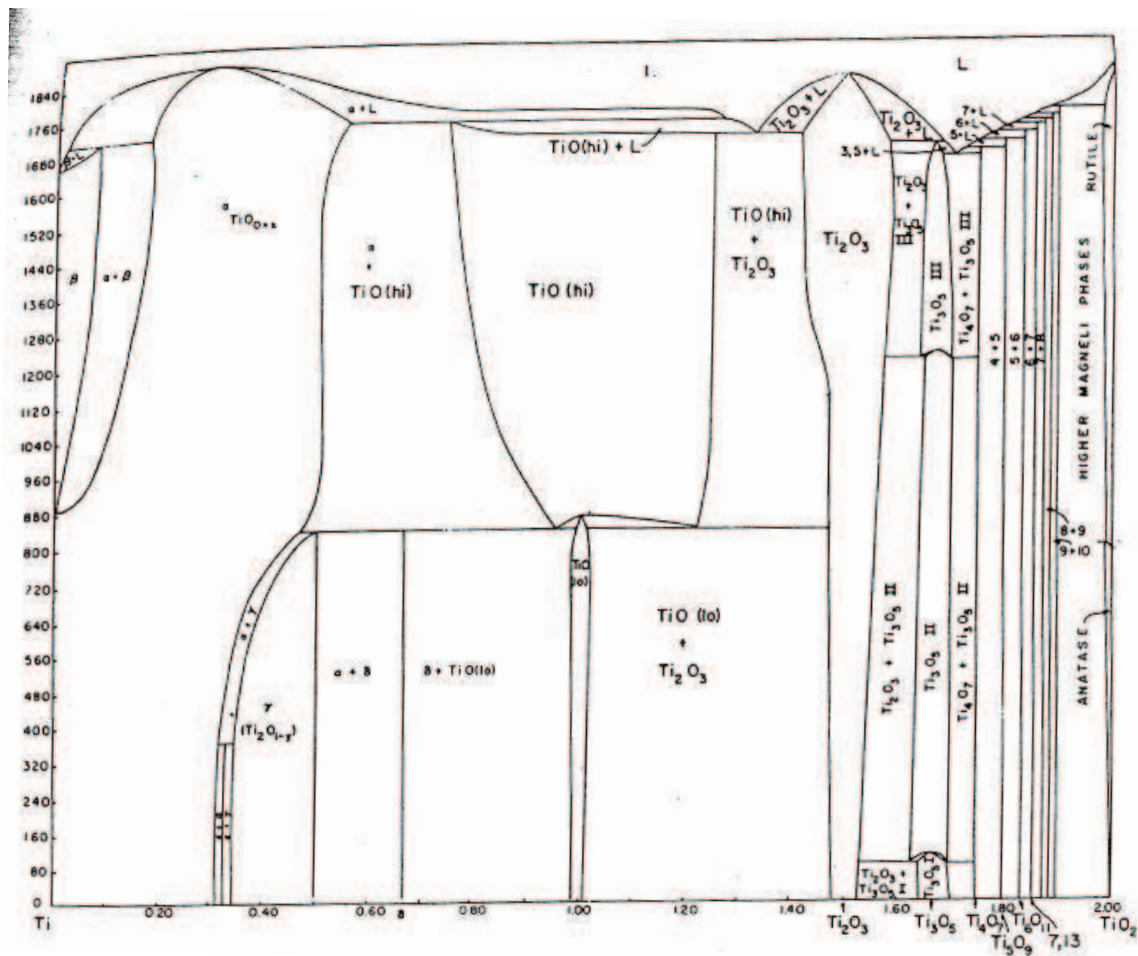


Figure 1.2: Diagramme de phase Ti-O

Dans le système Ti-O, à l'équilibre thermodynamique, la stoechiométrie en oxygène des phases TiO_x peut varier entre $0 < x < 2$. Il est possible de rencontrer les phases suivantes, Ti, Ti_2O , TiO, Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ et TiO_2 (voir figure 1.2). Il existe aussi des phases dites "haute pression". Ces phases $\beta\text{-TiO}_2$, anasovite et baddeleyite sont synthétisées dans des conditions particulières de compression et de température. Les phases répertoriées dans la base de données ICDD et dans la littérature sont disponibles en annexe 1. La composition naturelle des phases anatase et rutile est TiO_2 et le diagramme de phase Ti-O montre que la sous stoechiométrie maximum atteinte à l'équilibre thermodynamique pour le rutile et l'anatase est de $\text{TiO}_{1.98}$.

La méthode de croissance de couches minces utilisée pendant ces travaux de thèse est l'ablation laser pulsée (Pulsed laser deposition: *PLD*). Cette méthode crée des conditions de dépôt hors-équilibre. Cette croissance hors-équilibre permet de stabiliser des films minces rutile et anatase avec des déficits en oxygène important (jusqu'à $\text{TiO}_{1.75}$ [31]). Ce déficit en oxygène mène à des changements de propriétés électriques et optiques du fait de la création de lacunes d'oxygène et d'ions Ti^{3+} au sein des matrices.

1.1.2 Propriétés électriques

L'oxyde de titane A-TiO₂ et R-TiO₂ présente des propriétés électriques caractéristiques des semiconducteurs classiques. La conductivité des films A-TiO₂ et R-TiO₂ est modifiée pour les films minces sous stœchiométrie déficientes en oxygène TiO_x (1.75 < x < 2). La conductivité augmente nettement avec la sous stœchiométrie, passant de 10⁻⁷ et 10⁻³ S.cm⁻¹, à une conductivité de 1 et 10² S.cm⁻¹, pour la phase R-TiO₂ et A-TiO₂ [50, 31]. L'augmentation de la conductivité est expliquée par la création de défauts tels que les lacunes d'oxygène et les ions Ti³⁺, qui créent un excès d'électrons dans le matériau, augmentant le nombre de porteurs [31]. Les lacunes d'oxygènes agissent comme des donneurs d'électrons, le TiO_x (x < 2) est un semiconducteur de type n. La nature de la conduction dans un matériau peut être caractérisée par l'évolution de la conductivité (ou résistivité) en fonction de la température. En effet, la conductivité d'un métal diminue lorsque la température augmente tandis que le phénomène inverse se produit généralement dans les semiconducteurs classiques.

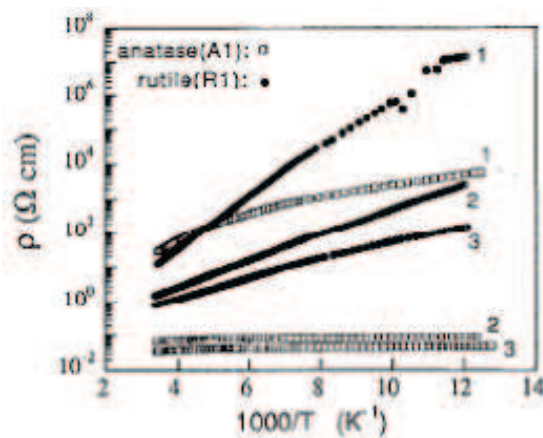


Figure 1.3: Résistivité en fonction de 1000/T, enregistrés pour les films anatase (A1) et rutile (R1) à différents états de réduction sous H₂ 1) après dépôt; 2) réduit pendant 2h à 400°C; 3) réduit pendant 2h à 450°C [50]

La figure 1.3 présente la résistivité en fonction de 1000/T, enregistrée pour des films de rutile et d'anatase après dépôt et après un traitement thermique réducteur à 400 °C et 450 °C sous vide. Après dépôt et sans traitement thermique, les deux films déposés ont une résistivité élevée et la conduction est thermiquement activée. Après réduction, la résistivité des films anatase est constante. Ce comportement est similaire à celui observé dans le silicium et le germanium hautement dopé et dégénéré [51]. Le comportement de la résistivité en fonction de la température pour R-TiO₂ n'est pas modifié par l'insertion de défauts et l'énergie d'activation est de 76 meV (400°C) et de 60 meV (450°C), valeurs proches de l'énergie d'ionisation déterminée dans le monocristal rutile réduit [52]. Le phénomène illustré sur la figure 1.3 donne une indication sur le type de conduction dans les films d'anatase. La conduction tend vers celle de type métallique quand la quantité de porteurs excède un certain niveau, tandis que le rutile garde une conduction de type semiconducteur même lorsque la concentration en porteur est élevée. La structure et la composition du film influencent les propriétés de conduction des films. Les différences de conductivité entre les deux matrices peuvent être expliquées par une mobilité des porteurs plus élevée pour A-TiO₂ ($\mu \sim 100 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) par rapport à R-TiO₂ ($\mu \sim 0,3 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

1.1.3 Propriétés optiques

L'oxyde de titane est un semiconducteur à grand gap au même titre que ZnO (3,2eV) et ZnS (2,7 eV). A température ambiante, le gap optique du rutile et de l'anatase est de 3,0 eV et 3,2 eV, respectivement [50]. Les

propriétés optiques de la phase rutile et anatase ont été déterminées expérimentalement par la méthode de Tauc. Le coefficient d'absorption suit une dépendance en énergie $(E-E_g)^2$ caractéristique des transitions indirectes autorisées, comme l'illustre la représentation $\alpha^{1/2}$ en fonction de l'énergie des photons (fig 1.4).

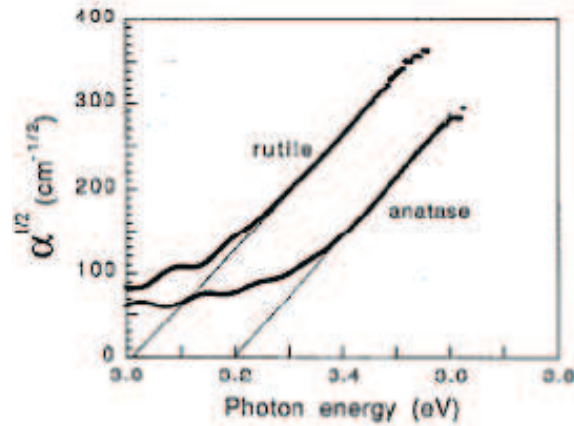


Figure 1.4: Représentation du coefficient d'absorption $\alpha^{1/2}$ en fonction de l'énergie des photons [50]

La figure 1.5 montre le spectre de photoluminescence d'un film d'anatase. La luminescence associée est une émission visible (couleur verte-jaune), avec une importante largeur spectrale. Ce spectre est attribué à la recombinaison radiative d'excitons piégés par les octaèdres de TiO_6 . La bande de luminescence maximum - centrée à 2,4 eV - est décalée par rapport l'énergie du gap optique (3,3 eV à 4K). En d'autres mots, la bande d'émission subit un décalage de Stokes de 0,9 eV. Cette émission n'est pas observée dans le cas de la phase rutile.

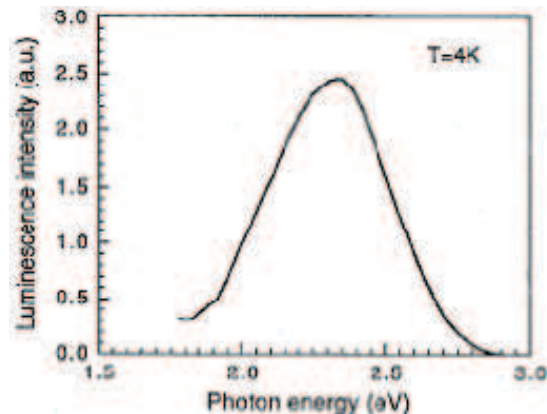


Figure 1.5: Spectre de photoluminescence d'un film d'anatase à 4 K [50]

1.1.4 Croissance de couche mince de TiO_x par voie physique et chimique

De nombreuses méthodes de dépôts par voie physique et chimique ont été employées pour faire croître des films A- TiO_2 et R- TiO_2 , polycristallins et/ou orientés. Le tableau 1.2 donne une illustration non exhaustive des méthodes de dépôts disponibles pour la croissance de films de TiO_2 . La nature et la qualité structurale des films

obtenus sont dépendantes des paramètres choisis (température, substrat). Les méthodes sélectionnées sont des méthodes de dépôts large échelle dont la vitesse de croissance est très élevée. Cette vue globale sur la croissance de couche mince de TiO_2 montre que l'ensemble des phases peut être obtenue par ces méthodes. Deux enseignements peuvent être extraits de ce tableau. La croissance de film d'anatase pure polycristallin et orienté est aisément obtenue quelle que soit la méthode et pour des températures inférieures à 500°C [53, 54, 55, 56, 57]. Les films de rutile pur polycristallins ou orientés, quant à eux, sont obtenus pour des températures plus élevées [54, 58, 59]. Il est à noter que des films d'anatase et de rutile épitaxiés ont été obtenus sur des substrats de silicium (100) par les méthodes MOCVD [54] et sol-gel [53]. Même si le tableau 1.2 ne présente pas l'intégralité des méthodes de dépôt, il démontre la possibilité de réaliser des films minces A- TiO_2 et R- TiO_2 -polycristallins et orientés- par de nombreuses techniques de dépôt.

Table 1.2: Les méthodes de croissance de couches minces d'oxyde de titane et leurs propriétés structurales

Technique de dépôt	Substrat	Température ($^\circ\text{C}$)	Film	Croissance du film/substrat	Références
MOCVD	Si (100)	600	A	(210)	[54]
		750	R	(110)	[54]
	Si (111)	600	R et A	poly	[54]
		750	R et A	poly	[54]
	Al_2O_3 (0001)	500-650	R	(200)	[58]
	Al_2O_3 (11-20)	400-775	R	(101)	[58]
Pulvérisation r.f magnetron	verre, ITO	250	A et R	poly	[60]
	ZnO (002)	500	R	(200)	[59]
Evaporation par faisceau d'électron	gamma-Fe(111)	200-400	A	poly	[55]
	LaAlO_3 (100)	650	A	(004)	[55]
sol gel dip coating	Si(100)	400-700	A	(101)	[53]
		700-800	A et R	poly	[53]
	verre	200-500	A	poly	[56]
		600	A et R	poly	[53]
sol-gel spin coating	ITO	200-500	A	poly	[61]
Al_2O_3 (0001)	400-1100	A	poly	[62]	
	LaAlO_3 (100)	350-900	A	(004)	[57]

Pendant ces travaux de thèse, la méthode de dépôt choisie pour la croissance des films d'oxyde de titane est la *PLD*. La formation de film d'oxyde de titane par cette méthode présente plusieurs avantages. En effet, comme on pourra le voir plus en détail dans les chapitres expérimentaux 3, 4, et 5, il est aisé de maîtriser la croissance de films TiO_x par *PLD* tant au niveau de la structure que de la composition en oxygène et en dopant. De plus, des films épitaxiés ou orientés - idéals pour étudier les propriétés optiques et électriques des films - peuvent être obtenus à partir des paramètres de dépôts (température, P_{O_2}) et du choix du substrat [31, 30, 63, 64]. Les espèces du plasma d'ablation sont très énergétiques et atteignent le substrat avec une énergie suffisante pour favoriser une croissance cristalline du film sans toutefois provoquer trop de défauts et contraintes liés aux déplacements atomiques dans la couche. Enfin, les espèces de la plume sont pour la plupart à des niveaux d'excitation électroniques élevés favorisant leur réactivité pour obtenir des matériaux nouveaux aux propriétés originales qu'il serait difficile d'obtenir dans des conditions d'évaporation thermique simple. Les principaux inconvénients de la méthode résident dans la faible surface de dépôt homogène ($\sim 2\text{cm}^2$) et une vitesse moyenne de dépôt de l'ordre de $180\text{-}200\text{ nm}\cdot\text{h}^{-1}$ (pour un dépôt de TiO_2 à une fréquence de 20 Hz). Au delà de cette surface, l'épaisseur de la couche mince diminue et la composition varie. Un autre problème classiquement observé pour des films minces obtenus par *PLD* est l'apparition de gouttelettes à la surface du film. La *PLD* est une méthode simple et adaptée à l'étude de nouveaux

matériaux pour l'optique et l'électronique tels que les phases d'oxyde de titane dopés par des éléments métalliques ou des ions Ln^{3+} . Chaque dispositif de *PLD* est unique, aussi la première partie des travaux a été de:

- Déterminer des conditions de dépôt pour obtenir des films exempts de gouttelettes
- Vérifier la nature des phases en fonction de la p_{O_2} , de la température et des substrats utilisés [31, 30, 63, 64]

1.2 Les oxydes transparents conducteurs (TCOs)

Il est généralement considéré qu'une haute transparence optique est incompatible avec une conduction électronique élevée, puisque la transparence nécessite des valeurs de gap optique supérieures à 3,3 eV et qu'il est très difficile de créer des porteurs de charges dans ces matériaux. C'est en ce sens que les oxydes transparents conducteurs (TCOs) sont des matériaux exceptionnels. Le premier TCO, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) a été reporté par Rupperecht en 1954 [65], suivi de SnO_2 et de ZnO . Depuis la dernière décennie, l'utilisation industrielle des TCOs est en constante augmentation, à cause d'une forte demande pour les appareils tels que les écrans plats (FPD), les LEDs et les cellules solaires [66]. De tous les TCOs, l'ITO a été celui le plus largement utilisé, du fait de sa faible résistivité et sa grande transparence optique [67]. Bien que d'autres oxydes tels que ZnO et SnO_2 sont des TCOs prometteurs, il est nécessaire d'étendre la variété de TCOs pour pouvoir répondre aux applications de plus en plus variées [66]. Les TCOs ont été commercialisés exclusivement en tant que métal transparent (électrode transparente) car les applications concernant l'électronique transparente sont limitées par les limitations électrooptiques des TCOs de type *p* (*p*-TCO). Pour voir l'apparition d'une électronique active (transistors bipolaires diodes...), il est nécessaire de fabriquer des jonctions *p-n* transparentes. La découverte du premier TCO de type *p*, CuAlO_2 , en 1997 par Hosono et al [7], entraîna la découverte de nombreux TCOs de type *p* et la réalisation de dispositifs basés sur des jonctions *p-n* [68] tels que des diodes émettant de la lumière UV (LEDs) [69], des détecteurs UV [70], ou des cellules photovoltaïques transparentes [13, 71]. Le but de notre étude étant de réaliser des homojonctions *p-n* à partir du système Ti-O, il semble nécessaire de réaliser un état de l'art concernant les *p*-TCOs, les *n*-TCOs ainsi que les homojonctions *p-n* et leurs principales caractéristiques.

1.2.1 Les oxydes transparents de type *n*

Actuellement, le *n*-TCO le plus utilisé est l'ITO. Le coût et la rareté de l'indium ainsi que la diversité des applications des TCOs nécessitent le développement de nouveaux TCOs. L'oxyde de zinc dopé par de l'aluminium ($\text{ZnO}:\text{Al}$) est utilisé depuis peu en tant qu'électrode transparente dans les cellules photovoltaïques CdTe. Un *n*-TCO à partir d'oxyde de titane, le TiO_2 dopé niobium (TNO), a été découvert en 2002 par Furubayashi et al [5]. Le film de 40 nm d'épaisseur présente une conductivité d'environ $4500 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour une transparence de 97% dans le visible. Ces performances ont été mesurées sur un film d'anatase épitaxié (001). Ce nouveau TCO a été obtenu par *PLD*, sous pression partielle d'oxygène 10^{-5} mbar, sur un substrat de SrTiO_3 (100) pour une température de croissance du substrat de 500°C . Afin de positionner les performances du TNO par rapport aux autres TCOs, le tableau 1.3 propose un récapitulatif des propriétés de conductivité σ , de densité de porteurs n , de mobilité de Hall μ ainsi que la transparence de l'ITO et des TCOs les plus prometteurs.

TABLE 1.3 – Propriétés électrooptiques des *n*-TCOs

Matériau	Substrat	Propriétés électroniques			T (%)	Référence
		σ_{RT} (S.cm ⁻¹)	Concentration en porteurs (cm ⁻³)	μ_{RT} (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)		
ITO	YSZ (100)	13000	1,9.10 ²¹	2	85	[72]
ZnO:Al	verre	4200	5,8.10 ²⁰	39	83	[73]
CdO:Sn	Quartz	52000	5,5.10 ²¹	70	89	[74]
SnO ₂ :F	verre	2000	7.10 ²⁰	15	85	[75]
Ti _{0,94} Nb _{0,06} O ₂	SrTiO ₃ (100)	4500	8.10 ²⁰	22	97	[5]

1.2.2 Propriétés structurales et électrooptiques des films TiO_x dopé niobium (TNO)

Depuis la publication des propriétés électrooptiques du TNO anatase (A-TNO) par Furubaysahi et al, de nombreuses études ont été effectuées sur ce nouveau TCO. Les propriétés électrooptiques ont été évaluées en fonction de la structure et du taux de dopage en niobium. Des films de TNO ont été réalisés sur des substrats de SrTiO₃(100), LaAlO₃ (100), Al₂O₃ (00.1), Si (100) et SiO_x. Le choix des substrats SrTiO₃ et LaAlO₃ permet la croissance de film A-TNO (004) tandis que les substrats orientés Al₂O₃ (11-20) et le (0001), et SiO_x mènent à la croissance de la phase R-TNO (101), (200) et polycristallin, respectivement. Le choix du substrat permet de contrôler la structure cristalline et l'orientation des films, sans changer les conditions expérimentales (voir détail dans le chapitre 3). Il est ainsi possible de comparer des films minces d'anatase et rutile synthétisés dans les mêmes conditions. Le tableau 1.4 répertorie les phases obtenues et les conditions de dépôt *PLD* utilisées dans les travaux de Furubayashi [5], Dabney [76] et Zhang [77]

Table 1.4: Conditions de dépôt et propriétés structurales des couches minces de TNO obtenues par *PLD* en fonction du substrat

Ref	Furubayashi et al [5]	Dabney et al [76]	Zhang et al [77]
Fluence (J.cm ⁻²)	5	1	5
P_{O_2} (mbar)	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵
Température du substrat (°C)	550	550	550
Composition	Ti _{1-x} Nb _x O ₂	Ti _{0,095} Nb _{0,005} O ₂	Ti _{0,095} Nb _{0,005} O ₂
SrTiO ₃ (100)	A (004)	A (004)	A (004)
LaAlO ₃ (100)		A (004) + R (200),(111)	A (004)
SiO _x		R (110),(111)	
Al ₂ O ₃ (11-20)			R (101)
Al ₂ O ₃ (0001)			R (200)
quartz SiO ₂			R polycristallin

Les mesures de résistivité de film de TNO en fonction de la température révèlent un comportement métallique pour le film anatase tandis que le film rutile affiche un comportement semiconducteur. Le film polycristallin TNO anatase montre, d'après la courbe $\rho = f(T)$ (figure 1.6a), un comportement métallique ($d\rho/dT > 0$) [78]. Ce comportement métallique, observé sur le TNO, est différent des comportements observés pour les TCOs conventionnels tel que ITO et ZnO [79, 80]. Les films de rutile présentent des comportements semiconducteurs (ou isolant) ($d\rho/dT < 0$)(figure 1.6b).

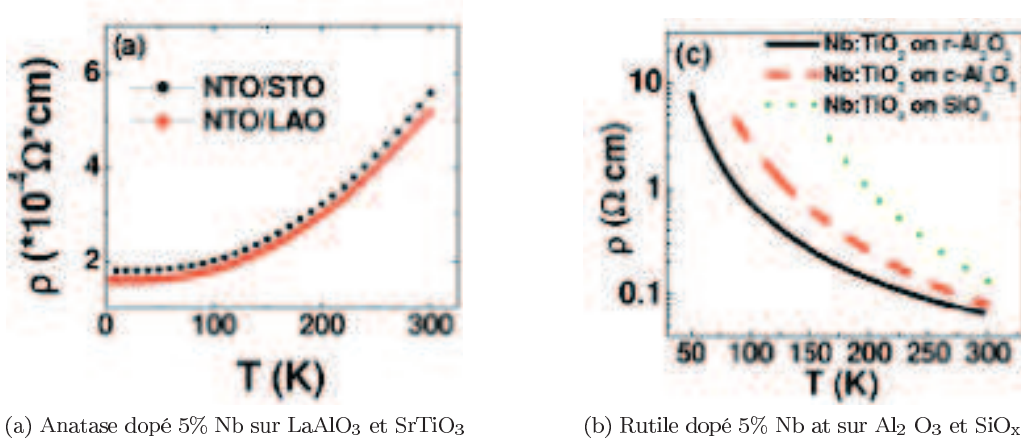
(a) Anatase dopé 5% Nb sur LaAlO₃ et SrTiO₃(b) Rutile dopé 5% Nb at sur Al₂O₃ et SiO_x

Figure 1.6: Représentation de la résistivité en fonction de la température pour des films a) d'anatase et de b) rutile dopé niobium 5% at [77]

Le comportement métallique a également été mis en évidence pour des films d'anatase synthétisé à 10^{-5} mbar par Sanjinés et al [50]. Ce comportement métallique est attribué par les auteurs aux lacunes d'oxygène induit par la sous stoechiométrie en oxygène du film. Le taux de niobium mène a une amélioration de la conductivité de deux à trois ordres de grandeur suivant la quantité de dopant inséré. Les propriétés électriques des films minces de TNO des références [76, 5, 81, 77] sont répertoriées dans le tableau 1.5 en fonction de la phase et du taux de dopant. La conductivité la plus élevée (4500 S.cm^{-1}) a été enregistrée pour un film d'anatase (004) dopé niobium 6% at. En comparaison, la phase rutile dopé niobium présente une conductivité 100 fois inférieure à celle de la phase anatase. Le dopage niobium augmente sensiblement la conductivité de la phase rutile sous stoechiométrique mais la faible conductivité ne permet pas d'atteindre les valeurs caractéristiques des *n*-TCOs. Les conductivités obtenues pour le TNO anatase sont toutes supérieures à 1000 S.cm^{-1} tandis que le TNO rutile est aux alentours de 10 S.cm^{-1} . Cette différence de conductivité peut être expliquée en grande partie par la faible mobilité des porteurs de charges dans la phase rutile $0,3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ tandis que la mobilité dans la phase anatase est d'environ $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Table 1.5: Comparaison des propriétés électriques résistivité, concentration en porteurs et de mobilité de Hall de films minces de TNO synthétisés sur différents substrats

Substrat	Concentration en dopant Nb (% at)	Phase	Conductivité $\sigma_{RT} (\text{S.cm}^{-1})$	Concentration en porteurs $n_{RT}(\text{cm}^{-3})$	Mobilité de Hall $\mu_{RT} (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	Ref	
LAO (100)	5	A (004)	2200	$1,25 \cdot 10^{21}$	10	[77]	
	6	A (004)	2000			[76]	
	STO (100)	5	A (004)	1800	$1,26 \cdot 10^{21}$	8,9	[77]
		6	A (004)	4500	$8 \cdot 10^{20}$	22	[5]
		6	A (004)	2500	$7,50 \cdot 10^{20}$	15	[76]
Al ₂ O ₃ (11-20)	15	A (004)	3300	$2,4 \cdot 10^{21}$	8	[81]	
	5	R (101)	15	$2,55 \cdot 10^{20}$	0,4	[77]	
Al ₂ O ₃ (0001)	5	R (200)	12	$2,42 \cdot 10^{20}$	0,3	[77]	
Quartz	5	R polycristallin	8	$2,40 \cdot 10^{20}$	0,2	[77]	
SiO _x	5	Anatase	1	$2,40 \cdot 10^{18}$	5	[76]	

Les propriétés électriques supérieures du TNO anatase peuvent être expliquées par le taux d'activation du dopant niobium dans la matrice anatase. Il est admis que l'ion Nb est présent sous forme Nb^{5+} et libère des électrons avec une efficacité proche de 90% jusqu'à une quantité de niobium de 6 % $n_{\text{Nb}} = 1,7 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. En effet, il existe une relation linéaire entre la concentration en ion Nb (n_{Nb}) et la concentration en porteurs majoritaires n_e (figure 1.7a). Pour une plus haute concentration en niobium $n_{\text{Nb}} = 2,9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, l'efficacité d'ionisation diminue légèrement, les ions Nb devenant sous forme tétravalents. Il n'est donc pas judicieux d'augmenter le taux de dopant niobium dans le film mince puisque l'efficacité d'activation et la transparence dans le visible est plus faible après 6% de dopage. La valeur $n_e = 1,4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ obtenue pour $n_{\text{Nb}} = 1,7 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ permet de dire qu'environ 80% des atomes de niobium sont activés [82]. De ce fait, la position des atomes de niobium dans la matrice d'oxyde de titane anatase est supposée être en substitution dans les sites Ti sans ségrégation. Cette haute efficacité d'activation η_a est une caractéristique unique des films de TNO (épitaxies et polycristallin) comparés aux autres TCOs qui ont un $\eta_a < 50\%$ [82]. Le A-TNO peut être vu comme un semi-conducteur dégénéré puisque la concentration en porteur de charges n_e est indépendante de la température (fig. 1.7b) [5].

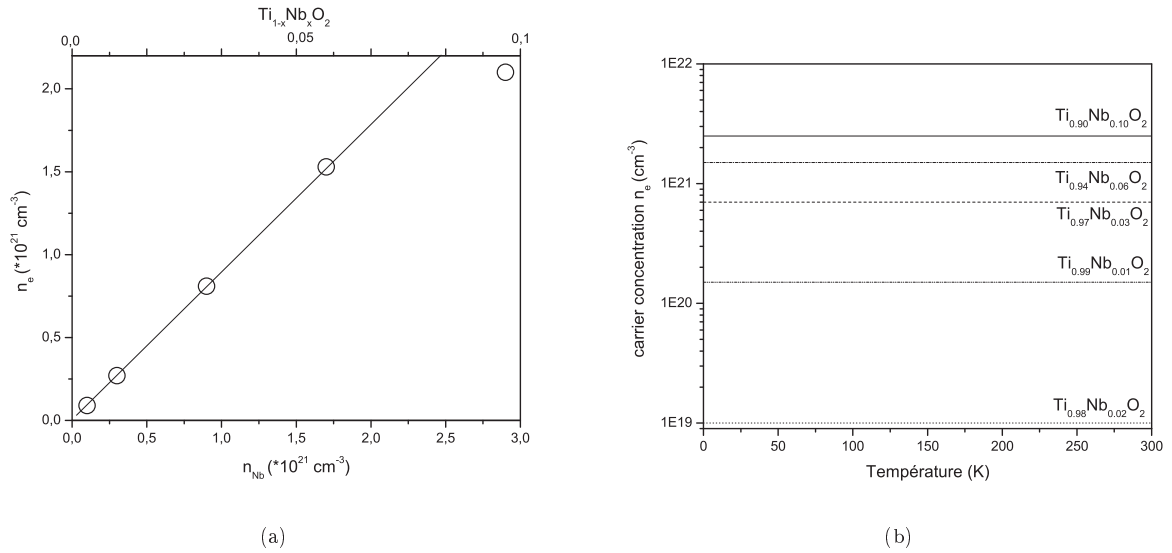


Figure 1.7: Propriétés électriques du TNO en fonction de la température[5]

La transparence des films minces TNO dans le visible est évaluée entre 80 et 90 % quelle que soit la phase. Dans la figure 1.8, on peut voir les spectres de transmittance des films d'anatase TiO_2 et de TNO sur les substrats SrTiO_3 et LaAlO_3 . L'insertion de niobium dans la matrice TiO_2 crée un décalage de la position du front d'absorption vers le bleu ('blueshift' en anglais). Les diagrammes de Tauc (en insert fig 1.8) révèlent une augmentation de 0,2 eV de la valeur du gap en fonction de la concentration en dopant. Ce phénomène a été également observé par Kurita et al [83]. Ce décalage peut être attribué à l'effet Burstein-Moss [84, 85], observé généralement dans les semiconducteurs dégénérés. La présence de porteurs de charges dans le haut de la bande de conduction augmente la valeur du gap optique, puisque la transition se fait de la plus haute bande d'énergie remplie vers la plus basse bande d'énergie vide.

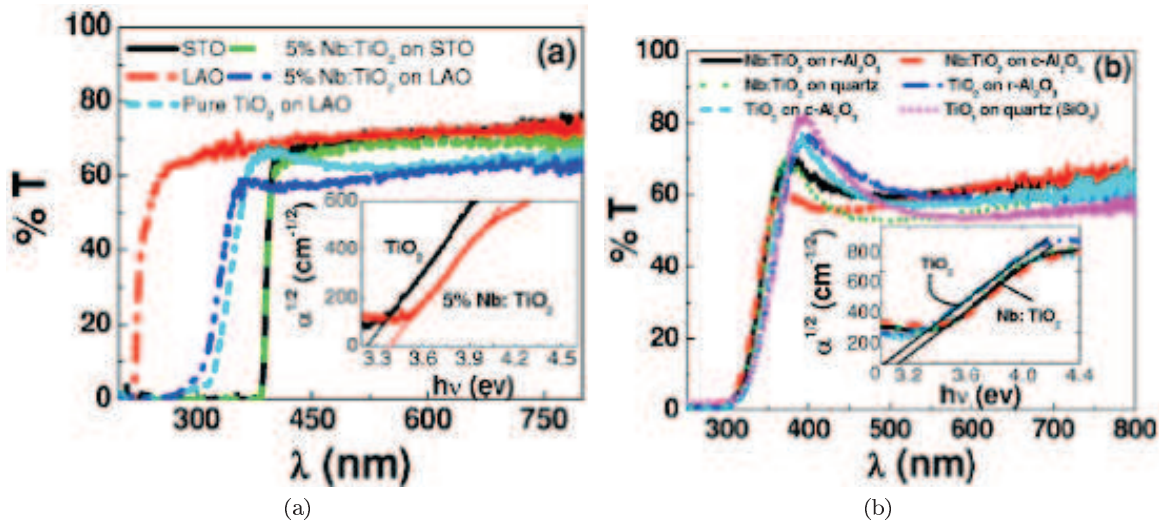


Figure 1.8: Spectre de transmittance d'échantillons (a) A-TiO₂ et A-TNO sur des substrats de LAO et STO. L'encadré montre $\alpha^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ A-TiO₂ et A-TNO sur LAO et (b) R-TiO₂ et R-TNO. L'encadré montre $\alpha^{1/2}$ en fonction de $h\nu$. [83]

1.2.3 Les oxydes transparents conducteurs de type p (p -TCOs)

Les n -TCOs ont des performances électrooptiques très supérieures aux p -TCOs, ce qui limite pour ces derniers l'élaboration de dispositif électronique transparent. Cependant, la découverte des p -TCOs est récente comparée à celle des n -TCOs. En effet, le premier film mince de type p semi-transparent, l'oxyde de nickel (NiO), a été reporté dans la littérature en 1993 par Sato et al [86]. La transmittance observée pour ce film mince de NiO dans la région visible était d'environ 40 %. La transmittance fut ramenée à 20 % dans le visible lors de la fabrication d'une diode $p-i-n$ tout TCOs de la forme p -NiO/ i -NiO/ i -ZnO/ n -ZnO. Cette découverte initia le développement de la technologie p -TCOs. Pour des applications d'électronique transparente, il est nécessaire de préparer des p -TCOs avec des propriétés optiques et électriques supérieures, au moins comparables à celles des n -TCOs, qui ont des transparences de l'ordre de 80% dans le visible et des conductivités d'environ 1000 S.cm⁻¹ ou plus. Comme l'intérêt des p -TCOs réside dans la fabrication de dispositifs actifs, il est très important d'avoir une correspondance de paramètres de maille entre les p et n -TCOs pour former des homojonctions $p-n$. A l'heure actuelle, les deux seules familles de matériaux répondant à ces exigences sont les structures delafossites (CuM^{III}O₂ et AgM^{III}O₂) et l'oxyde de zinc. Le matériau le plus prometteur dans le groupe delafossite est l'oxyde cuivre aluminium CuAlO₂. Les caractéristiques électrooptiques de ces p -TCOs sont regroupés dans le tableau 1.6 et 1.7. L'oxyde de zinc dopé est utilisé massivement en tant que n -TCOs (ZnO:In/F/B/Al/Ga). L'apparition d'oxyde de zinc de conductivité p est une découverte importante pour l'électronique transparente. Une revue récente décrit l'importance du statut des films minces p -ZnO et plus particulièrement des techniques de croissance pour obtenir des films minces n et p -ZnO épitaxiés ainsi que leurs applications dans le domaine de l'optoélectronique et de la spintronique [27]. Il convient également de nuancer les performances du ZnO type p . Le ratio Zn/O a une importance particulière dans les films p -ZnO. Or même pour des conditions de croissance riche en oxygène, les porteurs de type n restent dominants dû aux Zn interstitiels (Zn_i) et aux lacunes O (V_O). Ces défauts abondants agissent comme des "tueurs de trous" et compensent le dopage de type p . De plus, les défauts natifs comme l'oxygène interstitiel ou les lacunes de Zn qui peuvent agir comme des niveaux donneurs ont des énergies d'activation élevées, ces "tueurs d'électrons" ne sont pas abondants. Le ZnO ne pourra être de type p via les défauts naturels du ZnO et des niveaux de type p devront être

insérés à l'aide d'un élément déficient en électron en substitution dans les sites Zn. En effet, ces performances ne sont pas reproductibles dans le temps, le caractère type p du matériau est peu à peu diminué, du fait de la faible stabilité de l'oxyde de zinc [87].

Table 1.6: Paramètres électrooptiques de couches minces p -TCOs delafossite

Matériau	Dopant	% de dopant	Épaisseur moyenne du film (nm)	T (%)	Eg-direct (eV)	σ_{RT} (S.cm ⁻¹)	S _{RT} (μV.K ⁻¹)	Refs
CuAlO ₂	-	-	230	70	3.5	0.34	+ 214	[88]
CuGaO ₂	-	-	500	80	3.6	0.063	+ 560	[89]
CuGa _{1-x} Fe _x O ₂	Fe	0.5	150	60	3.4	1.0	+ 500	[24]
CuIn _{1-x} Ca _x O ₂	Ca	0.07	170	70	3.9	0.028	+ 480	[90]
CuCrO ₂	-	-	250	40	3.1	220	-	[91]
CuCr _{1-x} Mg _x O ₂	Mg	0.5	270	50	3.1	0.025	+ 150	[91, 92]
CuYO ₂	-	-	200	60	3.5	1.05	-	[92, 93]
CuY _{1-x} Ca _x O ₂	Ca	0.01-0.02	240	50	3.5	30.0	+ 275	[92, 93]
AgCoO ₂	-	-	150	50	4.15	0.2	+ 220	[24]

Table 1.7: Propriétés électroniques de films ZnO de type p

Matériau	Dopant	Propriétés électroniques			Refs
		σ_{RT} (S.cm ⁻¹)	Concentration en porteurs (cm ⁻³)	μ_{RT} (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	
p -ZnO	Ga et N	0.23	4.10^{19}	22	[26]
p -ZnO	As	0.75	5.10^{17}	35	[94]
p -ZnO	P	0.59-4.4	10^{17} - 10^{19}	0,53 - 3,51	[11]

L'oxyde de titane peut également être obtenu avec des porteurs majoritaires de type p en dopant par des éléments métalliques comme le manganèse [95, 96] ou par l'obtention d'une phase de type p sous forme de couche mince comme les phases de magnéli Ti_nO_{2n-1} ou encore Ti₂O₃. Nous pourrions alors réaliser des homojonctions $p-n$ à partir des films rutile et anatase de type n et p .

1.2.4 Les homojonctions $p-n$ transparentes

L'intérêt des jonctions transparentes est d'autoriser la transmission visible du spectre solaire tout en absorbant les UVs. Ces dispositifs pourraient être utilisés simultanément en tant que barrière anti-UV et cellules photovoltaïques. La synthèse de nouveaux matériaux et l'amélioration des propriétés électrooptiques des p -TCOs a permis de réaliser des dispositifs électroniques transparents. De nombreuses diodes $p-n$ homo et hetero-jonctions tout TCOs ont été reportées dans la littérature [97, 29, 28] ainsi que des transistors transparents [12]. Quelques résultats sur les propriétés photovoltaïques de cellules solaires montrent des rendements de 0,12 % pour une hétérostructure Cu₂O/ZnO [13] et de l'ordre de 1 % sous illumination AM 2 pour l'hétérostructure AZO/Cu₂O [71, 98]. Plus récemment, un rendement de 1,28 % a été obtenu à partir d'une structure p -Cu₂O/ n -ZnO [99] sous illumination AM 1.5. Par ailleurs, le groupe de Zhao et al [100] a réalisé une LED à partir d'une homojonction $p-n$ de structure n -ZnO/ p -ZnO:Sb/sapphire [101].

Les homojonctions $p-n$ sont les plus intéressantes d'un point de vue applicatif puisqu'il n'existe pas de désaccord de maille entre des matériaux de même nature cristallographique. Des efforts considérables ont été faits pour réaliser

des homojonctions à partir des matériaux delafossite et de ZnO (tableau 1.8). L'avenir de l'électronique transparente est étroitement lié à la découverte et à l'amélioration des p -TCOs.

Table 1.8: Caractéristiques d'homojonctions $p - n$ réalisées à partir des matériaux CuInO_2 et ZnO

Empilement diode	p n	p -CuInO ₂ :Ca n -CuInO ₂ :Sn	p -ZnO:N,Al n -ZnO:Al	p -ZnO:(N,In) n -ZnO	p -ZnO:Sb n -ZnO
Epaisseur (nm)	p n	400 400	300 400	200 300	300 500
Concentration des porteurs (cm ⁻³)	p n		1.45*10 ¹⁸ 1.97*10 ²⁰		1.27.10 ¹⁷ 2.10 ¹⁸
Substrats		ITO	α -Al ₂ O ₃	Si (100)	c-Al ₂ O ₃
Electrodes		ITO-ITO	In-Sn	Au-Au	Au-Ni / Au-Zn
Tension de seuil (V)		1,8	1,4	3,0	3,3
Référence		[29]	[28]	[102]	[100]

1.2.5 Objectifs des travaux appliqués à l'électronique transparente

Les dispositifs électroniques transparents sont majoritairement produits à partir d'homojonction $p - n$. Aujourd'hui, seuls les matériaux delafossite (les TCOs à base de p -ZnO sont encore instables) sont disponibles avec des porteurs majoritaires de type p ou de type n . La recherche de nouveaux matériaux dont le type de porteur majoritaire p ou n est modulable, est nécessaire pour le développement d'une électronique transparente active. L'oxyde de titane, au même titre que l'oxyde de zinc, est un semiconducteur à grand gap. La modulation en oxygène dans le ZnO ainsi que le taux de dopant que l'on peut insérer dans la matrice ZnO est faible. La sous stœchiométrie de la matrice d'oxyde de titane peut être aisément contrôlée et l'insertion d'éléments métalliques est aisée, avec une efficacité d'activation des dopants de 80% dans le cas de A-TNO. Les propriétés optiques et électroniques du TNO sont prometteuses pour une utilisation en tant que TCOs et il est possible de doper l'oxyde de titane par Mn pour obtenir un film dont les porteurs majoritaires sont de type p .

On se propose d'étudier l'influence de la sous stœchiométrie en oxygène sur la conductivité et la nature des films TNOs pour une gamme de pression élargie par rapport à la littérature (10^{-1} à 5.10^{-7} mbar). En effet, la plupart des études sont réalisées pour des $P_{O_2} = 10^{-5}$ mbar et les films présentant des conductivités élevées ont tous été obtenus avec une sous stœchiométrie en oxygène. L'étude sera décomposée selon les étapes suivantes:

- Croissance et détermination des propriétés structurales et électriques des films TiO_x et TNO pour des pressions partielles d'oxygène comprises entre 10^{-1} à 5.10^{-7} mbar
- Recherche de TCOs de type p pour l'électronique transparente active
- Réalisation d'une homojonction $p - n$ transparente

1.3 Conversion de photon UV pour le photovoltaïque silicium

Une cellule photovoltaïque (PV) classique est composée de deux couches de silicium dopé p et n , nécessaires pour la formation d'une simple jonction $p-n$. Plusieurs microns de silicium sont nécessaires pour absorber correctement les photons du spectre solaire. Cependant, une pureté de 99,9999 % est nécessaire pour que le silicium soit utilisé dans les cellules solaires et le processus de purification est cher. Le coût de la matière première et le faible rendement maximum des cellules photovoltaïques silicium sont responsables du coût élevé du kWh photovoltaïque. Deux options sont disponibles pour diminuer ce coût :

- Diminuer le coût et/ou la quantité du matériau (filière couche mince, silicium amorphe)
- Augmenter le rendement des cellules PV

Une cellule PV est caractérisée par un courant de court circuit I_{cc} , une tension de circuit ouvert V_{OC} et par une caractéristique courant tension complète (fig. 1.9). L'extraction de la puissance sera maximale lorsque l'impédance sera telle que le produit $I \times V$ est maximum, c.à.d pour le point de fonctionnement $P_m (I_m, V_m)$. Le facteur de forme FF est défini par l'équation :

$$FF = \frac{I_m \times V_m}{I_{CC} \times V_{OC}} \quad (1.1)$$

Le rendement de conversion de la cellule η_c est obtenu par le rapport de la puissance électrique maximale à la puissance du rayonnement incident sur la surface S de la cellule.

$$\eta_c = \frac{I_m \times V_m}{P \times S} \quad (1.2)$$

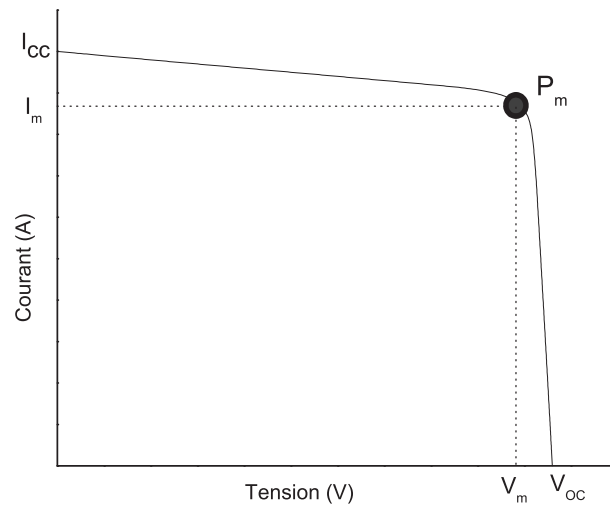


Figure 1.9: Caractéristique courant tension d'une cellule solaire

Les rendements des modules PV varient selon le type de matériau, la qualité cristalline du silicium et de la technologie utilisée. Le tableau 1.9 répertorie les meilleurs rendements obtenus selon les technologies.

Table 1.9: Efficacités terrestres confirmées des cellules photovoltaïques mesurées sous le spectre global AM 1.5 (1000 W.m⁻²) à 25°C [103]

Classification	Rendement %	Surface cm ²	V _{OC} V	I _{CC} mA.cm ⁻²	FF	Centre test	Producteur
Silicium							
Si (cristallin)	24.7 ± 0.5	4.00	0.706	42.2	0.83	Sandia	UNSW PERL
Si (polycristallin)	19.8 ± 0.5	1.09	0.654	38.1	0.80	Sandia	UNSW/Eurosolare
Si (couche mince)	16.6 ± 0.4	4.02	0.645	32.8	0.78	FhG-ISE	U. Stuttgart
Cellules III-V							
GaAs (cristallin)	25.1 ± 0.8	3.91	1.022	28.2	0.87	NREL	Kopin
GaAs (film mince)	23.3 ± 0.7	4.00	1.011	27.6	0.84	NREL	Kopin
GaAs (polycristallin)	18.2 ± 0.5	4.01	0.994	23.0	0.80	NREL	RTI
InP (polycristallin)	21.9 ± 0.7	4.02	0.878	29.3	0.85	NREL	Spire
Film mince polycristallin							
CuInGaSe ₂ (CIGS)	18.4 ± 0.5	1.04	0.669	35.7	0.77	NREL	NREL
CdTe	16.5 ± 0.5	1.13	0.845	26.7	0.76	NREL	NREL
Si Amorphe/ polycristallin							
Si (nanocristallin)	10.1 ± 0.2	1.20	0.539	24.4	0.77	JQA	Kaneka
Cellules à colorants							
colorant nanocristallin	11.0 ± 0.5	0.25	0.795	19.4	0.71	FhG-ISE	EPFL, LPI
Cellules multijonctions							
GaInP/GaAs	30.3	4.00	2.488	14.22	0.86	JQA	Japan Energy
GaInP/GaAs/Ge	28.7 ± 1.4	29.93	2.571	12.95	0.86	NREL	Spectrolab
GaAs/CIS (film mince)	25.8 ± 1.3	4.00	-	-	-	NREL	Kopin/Boing
a-Si/CIGS (film mince)	14.6 ± 0.7	2.40	-	-	-	NREL	ARCO

Le meilleur rendement obtenu à partir d'une cellule photovoltaïque silicium est de 24,7% [1]. Ce rendement est à comparer au rendement théorique limite estimé par Schokley et Queisser à 31 % [104] et réévalué par Swanson à 29 % [104]. Cette limite théorique du rendement des cellules solaires silicium est principalement due à trois types de pertes illustrées figure 1.10:

- La thermalisation: elle apparaît lors de la création d'une paire électron-trou. L'excès d'énergie produit par l'absorption d'un photon de plus grande énergie que le gap du silicium ($E_g = 1,12$ eV; $\lambda = 1100$ nm) est perdu sous forme de chaleur car l'électron (et le trou) relaxe jusqu'à la bande de conduction (et de valence).
- La recombinaison des porteurs: elle dépend de la pureté, de la qualité cristalline du silicium de l'interface $p-n$ et des contacts
- La non-absorption de photon: les photons du spectre solaire d'énergie inférieure au gap optique du silicium sont trop peu énergétiques pour créer une paire électron-trou, et ne participent pas à la création de courant dans la cellule

Le faible rendement des cellules solaires silicium est essentiellement lié aux caractéristiques intrinsèques du matériau silicium et plus particulièrement au potentiel d'absorption du spectre solaire par le silicium. En effet, 70% de l'énergie du spectre solaire n'est pas utilisée. Deux approches basiques peuvent permettre de réduire le désaccord spectral:

- l'adaptation de la cellule solaire au spectre solaire (modification du matériau)
- l'ajustement du spectre solaire incident (conversion des photons incidents) à la cellule solaire

En ce qui concerne la première approche, divers matériaux ont déjà été étudiés pour utiliser l'ensemble ou la plus grande partie de la puissance du spectre solaire et de nouvelles technologies sont actuellement en cours de développement (tableau 1.9).

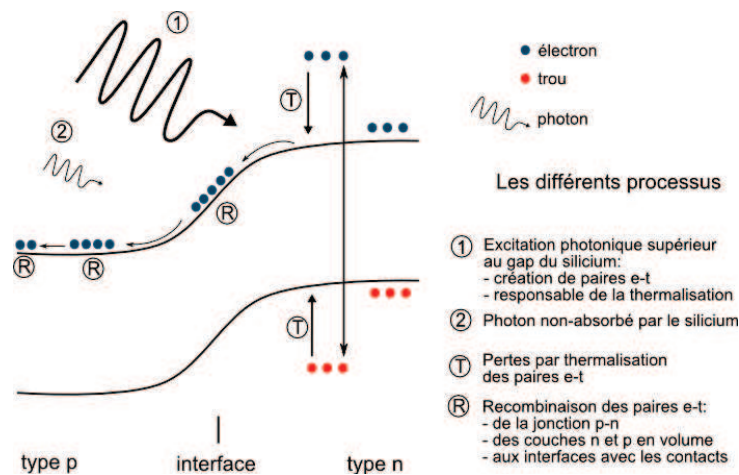


Figure 1.10: Jonction pn silicium [17]

Le PV est en pleine effervescence et de nombreuses technologies sont en cours de développement. Dans ce panel, il convient de séparer le PV silicium des autres technologies. Les couches minces CIGS, CdTe utilisent des matériaux rares et chers (Indium) et polluant (Cadmium), qui permettent difficilement une large distribution de ce type de cellule. Les nouvelles cellules (technologie organique et hybride) font encore l'objet de recherches afin d'améliorer les performances (durée de vie, rendement, coût, stabilité).

Le PV silicium massif a une longueur d'avance sur les autres technologies et ne présente pas de verrous financiers et environnementaux majeurs (abondance du matériau et élément non polluant). Cependant, l'énergie photovoltaïque est une énergie "aidée" (rachat du kW.h à 5 fois le prix du kW.h réseau par EDF) et son industrie ne subsistera éternellement sans devenir compétitive. Les concepts de troisième génération ainsi que la diminution du coût du matériau sont deux voies privilégiées pour descendre sous la barre des 15 centimes d'euros par kW.h, synonyme de compétitivité. Parallèlement, de nouveaux concepts ont été imaginés pour dépasser les limitations de rendement liées au matériau silicium. La robustesse et l'implantation de la filière silicium dans le marché du PV, et les rendements théoriques attendus grâce à la conversion de photons ont attiré l'attention de nombreuses équipes de recherches. Dans ce contexte, l'amélioration de l'absorption du spectre solaire par le silicium est un enjeu majeur. Les concepts proposés dans ce travail de thèse font partie de la troisième génération de cellule solaire et consistent à créer plusieurs paires e-t à partir d'un photon de grande énergie ou une paire e-t à partir de plusieurs photons de faible énergie. Les principes sélectionnés pour arriver à cet objectif vont être exposés dans la suite de ce chapitre.

1.3.1 La génération de plusieurs paires électrons-trous par photon incident

Les options proposées pour améliorer le rendement des cellules solaires silicium incluent la génération de multiples excitons (MEG en anglais) et le coupage quantique par séparation spatiale (space separated quantum cutting SSQC). Le principe de MEG a été rapporté récemment dans la littérature pour plusieurs types de nanocristaux semiconducteurs aussi appelés 'quantum dots' (e.g. CdSe, PbSe et PbS) [105, 106]. Le processus MEG utilise l'excès d'énergie des porteurs de charges produit par des photons d'énergies supérieures à la valeur du gap pour produire des porteurs de charges supplémentaires. Les expériences récentes ont montré que les efficacités actuelles sont similaires aux efficacités de production d'une paire électron-trou (noté e-t) connue dans les scintillateurs et dans les luminophores où chaque paire e-t est créée pour une énergie supplémentaire correspondant à 2,5 fois la valeur du gap.

L'application de ces principes pour la conversion du spectre solaire incident mènerait à une augmentation marginale du rendement de la cellule PV et contribue probablement déjà avec la même efficacité dans la matrice massive de la cellule solaire silicium pour les photons de plus hautes énergies [107]. Le concept SSQC apparaît dans les nanocristaux de silicium. Deux nanocristaux de silicium voisins séparés spatialement absorbent et divisent les photons de grandes énergies en deux ou plusieurs paires e-t. SSQC pourrait diminuer les pertes par thermalisation présentes dans les cellules PVs et multiplier le nombre de porteurs de charges produit par photons absorbés. Cependant, d'autres recherches doivent être réalisées pour établir l'efficacité de génération de paires e-t pour ce concept.

1.3.2 Adaption du spectre solaire à la cellule solaire silicium: principe de l'upconversion et de la downconversion

Une approche alternative pour élever le rendement des cellules solaires au-delà de la limite théorique de Shockley-Queisser est d'adapter le spectre solaire incident à l'aide des processus de conversion de photon par l'addition de photon (aussi appelé 'upconversion':UC) et par la downconversion (DC). La fraction d'énergie couramment utilisée par une cellule silicium monocristalline est représentée par la fraction grise sur la figure 1.11a. Plus de la moitié du spectre solaire incident ne participe pas à la création de paires électron-trou du fait du désaccord spectral du matériau silicium. Les parties hachurées mettent en évidence les zones non utilisées par la cellule silicium et potentiellement utilisables pour la DC ou l'UC. Dans le spectre AM 1.5, 32 % (149 W.cm^{-2}) de l'irradiance spectrale est accessible pour la DC et 35 % (164 W.cm^{-2}) pour l'UC.

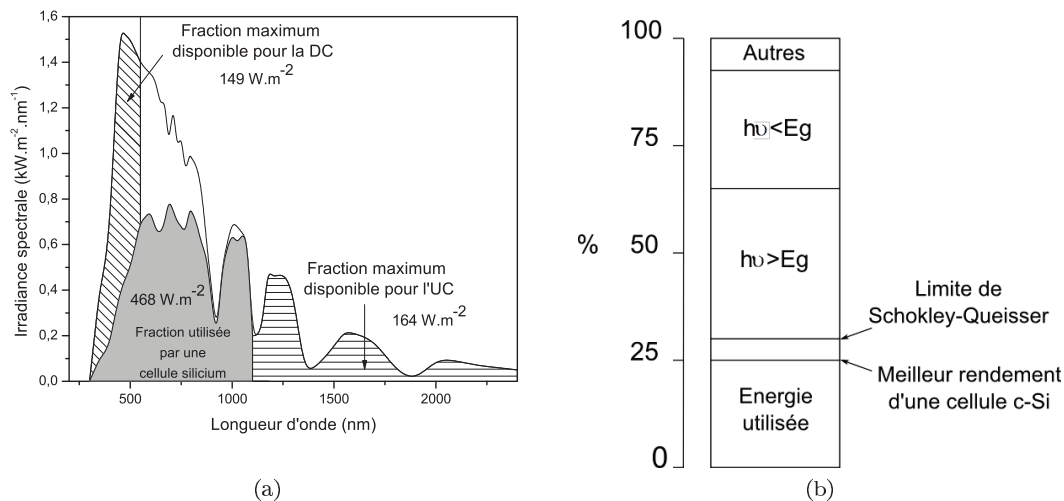


Figure 1.11: Spectre AM 1.5 illustrant la part couramment absorbée par une cellule silicium classique et les parties du spectre pouvant participer à la conversion de photons par UC ou par DC.

Dans le cas de l'upconversion (fig. 1.12a), deux photons de faible énergie ($h\nu_1$) sont additionnés pour créer un photon d'énergie supérieure ou égale au gap de la cellule solaire ($h\nu_2$) permettant la création de paire e-t. La couche de conversion est localisée en dessous d'une cellule solaire simple jonction conventionnelle (fig. 1.12b).

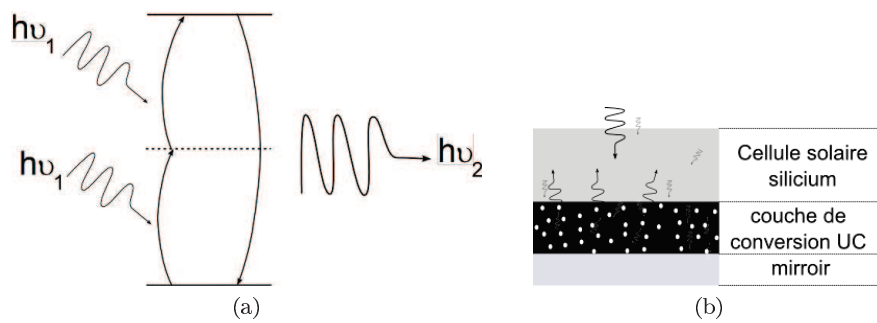


Figure 1.12: (a) Schéma de principe de l'upconversion (b) Intégration de la couche de conversion en face arrière d'une cellule solaire

Lors du processus de DC (fig. 1.13a), un photon de grande énergie absorbé ($h\nu_3$) (exemple $h\nu = 3.2 \text{ eV}$; $\lambda = 392 \text{ nm}$) est converti en deux photons de plus faible énergie ($h\nu_2$). Le processus DC est caractérisé par un rendement quantique interne supérieur à l'unité (IQE). On définit le rendement quantique interne comme le ratio du nombre de photons émis par le nombre de photons absorbés (IQE). Un autre rendement, dit rendement extérieur, est défini comme le rapport du nombre de photons émis par le nombre de photon incident (EQE). La plupart des rendements quantiques donnés dans la littérature sont des EQEs.

La DC peut réduire les pertes dues à la thermalisation des porteurs de charges qui a lieu après absorption de photons de grande énergie. Si les deux photons de plus faible énergie peuvent être absorbés par la cellule solaire, un doublement du courant est obtenu pour la région haute énergie du spectre solaire, pour tous les photons d'énergie supérieurs à $2 E_g$. La couche de conversion est localisée au dessus d'une cellule solaire simple jonction conventionnelle (figure 1.13c).

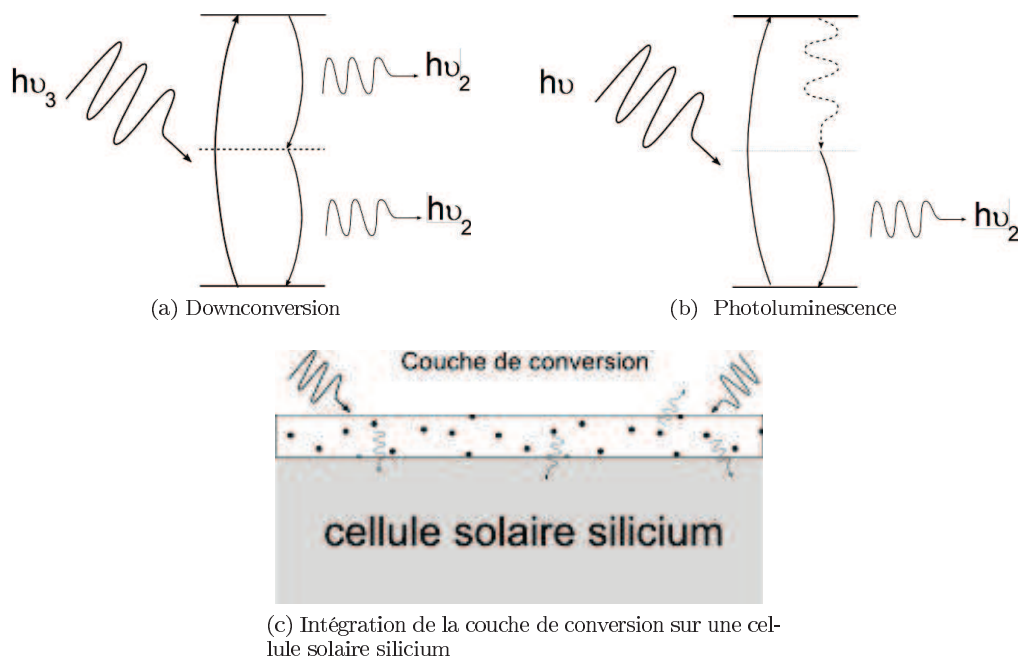


Figure 1.13: (a) Principe de la downconversion (b) Principe de la photoluminescence (c) Intégration de la couche de conversion en face avant d'une cellule solaire

Le principe de photoluminescence (PL) est similaire du processus de DC, mais dans le cas de la PL, le rendement quantique extérieur (EQE) n'excède pas l'unité. La PL peut également augmenter le rendement de la cellule solaire en convertissant un photon de grande énergie en un photon de plus faible énergie, mais cela ne permettra jamais de dépasser la limite de Swanson [108]. Dans le cas de la DC, la couche de conversion est appliquée au dessus de la cellule solaire et une fraction de la luminescence s'échappe par le haut de la couche mince (fig 1.13c). Pour les espèces luminescentes contenues dans un matériau d'indice de réfraction $n=1,5$; cette fraction est de 12,7 %. Une couche ayant une EQE de 115 % est nécessaire pour seulement endiguer ce phénomène, même si ces pertes peuvent être réduites par l'application d'une couche anti-reflet spécifique qui réfléchit les photons convertis vers la cellule [38].

1.3.3 Calculs théoriques: application de la conversion de photons aux cellules solaires silicium

Les premiers calculs concernant l'application de la conversion de photons à une simple jonction p-n ont été publiés par Tryptke et al [33]. Dans ce modèle, le convertisseur spectral est électriquement isolé de la cellule solaire, le couplage entre le convertisseur et la cellule solaire étant considéré purement radiatif. Pour chaque photon de haute énergie absorbé par le convertisseur spectral, deux photons ou plus sont créés puis absorbés par la cellule solaire, produisant une paire e-t chacun. En considérant les hypothèses précédentes, un rendement de 38,6 % est calculé pour un convertisseur spectral placé au dessus de la cellule solaire sous un rayonnement AM 1.5 pour un gap de 1,1 eV (gap du silicium). Cela correspond à une amélioration significative relative de 30 % par rapport au rendement théorique de 29 % obtenu pour une simple cellule sans convertisseur. Il s'agit cependant d'un modèle de conversion de photon idéal, puisque les auteurs considèrent que la totalité des photons sera convertie en plusieurs photons d'énergie égale à la valeur du gap optique de la cellule considérée, et que l'intégralité de ces photons sera absorbée par la cellule, sans aucune perte.

Badescu et al ont publié une série d'articles examinant le même modèle, mais affiné avec des conditions plus réalistes [35, 36]. Le premier article réexamine le modèle de la DC, et prend en compte les changements de flux radiatifs qui apparaissent à l'interface de deux matériaux d'indice de réfraction différents, ce qui a été négligé dans un premier temps par Tryptke et al [33]. Le modèle autorise également les pertes par recombinaison non radiatives. Pour une valeur de gap de 1,1 eV, on obtient un rendement maximum de 26 % pour une cellule avec une couche de conversion contre 21 % pour une cellule seule.

Un autre modèle récent, énoncé par Shaipman et al [34] emploie la combinaison des couches de conversion UC et DC. En utilisant des efficacités de conversion de 25 % pour l'UC et de 70 % pour la DC - efficacités considérées par les auteurs comme optimistes - l'estimation du rendement théorique d'une cellule solaire atteint 38 %. Les modèles théoriques tendent tous vers la même conclusion, il est possible d'améliorer le rendement des cellules photovoltaïques à partir des principes de troisième génération. Par ailleurs, les auteurs insistent également sur l'énorme challenge que la science des matériaux devra relever pour atteindre de telles efficacités pour les couches de conversion. C'est dans ce contexte ambitieux que s'inscrivent les travaux concernant les couches de conversion basées sur la conversion de photon de grande énergie (DC et PL) présentée dans ce mémoire.

1.3.4 Les matériaux pour la conversion de photons

Les modèles théoriques s'accordent tous à dire que l'adaptation du spectre solaire est susceptible d'améliorer les performances des cellules solaires silicium. Des matériaux et des éléments spécifiques sont nécessaires pour accomplir cette conversion de photons. Deux revues réalisées par Richards [17] et Strümpel [109] regroupent les technologies et matériaux disponibles pour adapter le spectre solaire aux cellules silicium. Les travaux énoncés sont

ciblés vers les matériaux dont les EQEs sont supérieurs à 100%. Plusieurs méthodes peuvent être envisagées pour convertir les photons UV en photons IR, comme les nanocristaux semiconducteurs (aussi appelés 'quantum dots') [110, 111], les ions lanthanides et d'autres types de matériaux inorganiques et organiques.

Dans la suite de cette partie, nous n'aborderons pas tous les principes de troisième génération. En effet, notre étude sera orientée vers la conversion de photon à partir d'un ou plusieurs types d'éléments terres rares (Ln^{3+}) insérés dans une matrice inorganique. Le processus de conversion de photon peut être réalisé à partir d'un seul type d'ion, ou impliquer un transfert d'énergie entre deux ou plusieurs types d'ions à l'intérieur du même matériau hôte [112, 113, 114]. Les ions et les couples d'ions Ln^{3+} pour la DC et la PL peuvent être choisis idéalement à l'aide du diagramme de Dieke [115].

Les notions de transfert d'énergie entre ions terres rares sont nécessaires pour la compréhension des principes de conversion de photons. Dans cette partie, les processus basiques de transfert d'énergie et les processus de DC envisageables à partir d'un ou plusieurs ions Ln^{3+} sont décrits figures 1.14 1.15. On peut isoler quatre mécanismes basiques entraînant des transferts d'énergie entre ions TR:

- transfert radiatif résonnant à partir de l'émission d'un ion sensibilisateur (S) et par réabsorption d'un ion activateur (A) (fig. 1.14a)
- transfert non-radiatif associé à la résonance entre l'ion sensibilisateur et l'ion activateur (fig. 1.14b)
- transfert d'énergie assisté par multiphonon (fig. 1.14c)
- la relaxation croisée entre deux ions identiques (fig. 1.14d)

L'efficacité du transfert radiatif requiert un recouvrement spectral significatif entre la région d'émission du sensibilisateur et la région d'absorption de l'activateur, en plus d'une forte absorption de l'ion activateur. Dans la plupart des systèmes inorganiques, le transfert radiatif est souvent négligeable comparé au transfert d'énergie non-radiatif du fait de la faible capacité d'absorption des niveaux des ions activateurs (des ions Ln^{3+} en général). Le transfert d'énergie non résonnant peut aussi avoir lieu à l'aide d'un ou plusieurs phonons à moins que la différence entre les états excités et fondamentaux de l'activateur et du sensibilisateur soit trop grande. On considère empiriquement que la relaxation multiphonon prédomine jusqu'à une valeur empirique de 5-6 phonons. Le terme de relaxation croisée se réfère à un transfert d'énergie entre des ions terres rares identiques. Dans ce cas, l'ion est à la fois sensibilisateur et activateur. La relaxation croisée peut donner lieu à la fois, à un processus de diffusion lorsque les niveaux impliqués sont les mêmes, ou à une perte ou un changement d'énergie du photon émis.

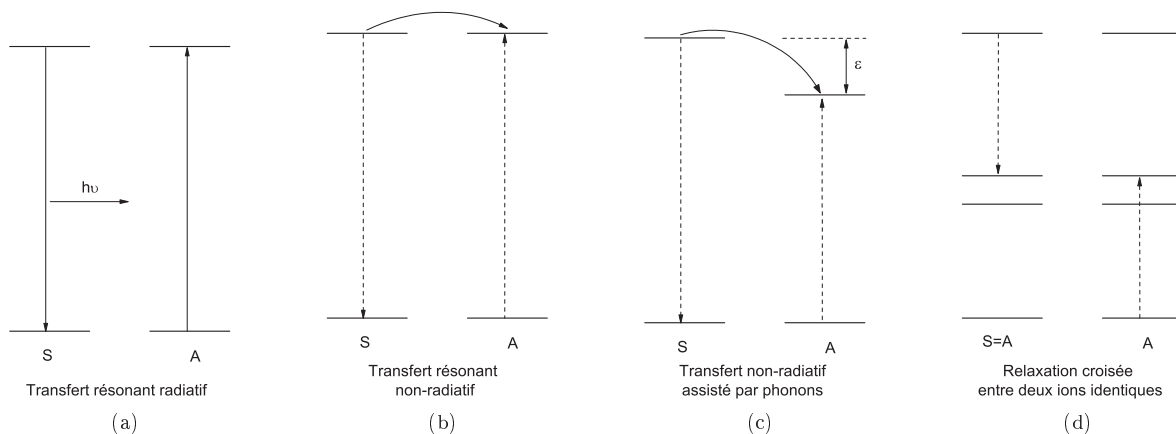


Figure 1.14: Représentation schématique des transferts d'énergie (a) résonnant radiatif (b) résonnant non-radiatif (c) non-radiatif assisté par phonon et d) relaxation croisée [17]

L'énergie d'un photon UV-Visible ($\lambda = 300 \text{ nm}-550 \text{ nm}$ / $E=33000 \text{ cm}^{-1}- 25000 \text{ cm}^{-1}$) est deux à trois fois plus grande que celle d'un photon proche infrarouge (NIR) ($\lambda =800 \text{ nm}-1100 \text{ nm}$ / $E=12500 \text{ cm}^{-1}- 9000 \text{ cm}^{-1}$). Théoriquement, il est possible de générer deux à trois photons NIR à partir d'un ion ou d'une paire d'ions Ln^{3+} . La figure 1.15 illustre le concept de DC à partir du diagramme de niveaux d'énergie pour deux types d'ions terre rare (I et II) [116]. Un coupage quantique avec l'émission de deux photons proches IR à partir de l'absorption d'un photon UV à partir d'un ion terre rare unique est théoriquement possible comme l'illustre la figure 1.15a. Cependant, des émissions IR peuvent aussi avoir lieu et limiter l'efficacité de conversion. La figure 1.15 présente trois mécanismes de DC à partir de deux ions I et II. L'absorption est effectuée à partir de l'ion de type I tandis que l'ion de type II est l'ion activateur vers lequel le transfert d'énergie a lieu. La figure 1.15b indique l'émission de deux photons par une paire d'ions par relaxation croisée de l'ion I vers l'ion II (noté par 1), puis un transfert d'énergie de l'ion I vers l'ion II (noté par 2) avec l'émission par l'ion II. Les figures 1.15c et 1.15d montrent un mécanisme de relaxation croisée suivi d'une émission de photons par les deux ions I et II. Dans les trois cas, si le processus en deux étapes est efficace, un EQE théorique de 200% peut être obtenu.

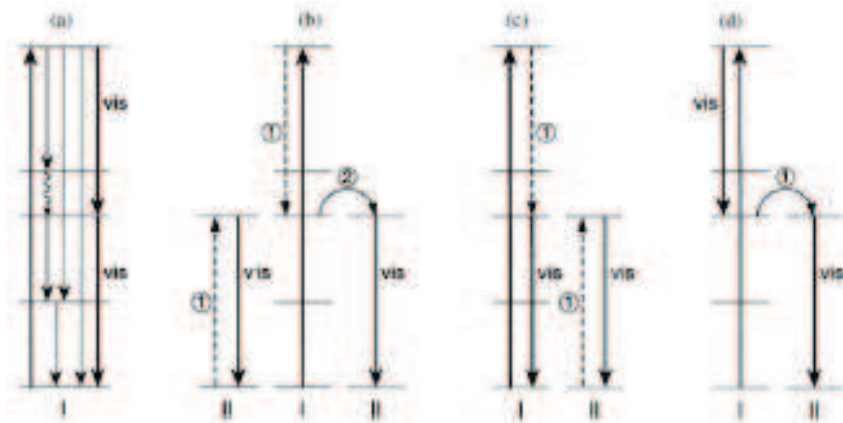


Figure 1.15: Mécanismes de downconversion possibles à partir d'un ou plusieurs ions Ln^{3+} [17]

L'idée de la DC pour obtenir des EQEs supérieurs à 100% est apparue en 1957 dans l'article de Dexter et al [117]. Le mécanisme implique un transfert d'énergie d'un ion sensibilisateur vers deux ions activateurs, chacun des ions acceptant la moitié de l'énergie du sensibilisateur. L'idée théorique d'un EQE supérieur à 100% à partir de ce mécanisme ne fut concrétisée qu'en 1974 dans le matériau $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$. Le but de ces travaux était de convertir un photon UV en plusieurs photons visibles afin d'améliorer la performance des LEDs. La figure 1.16a illustre le processus de DC dans $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$. Un photon de 185 nm est absorbé par la matrice YF_3 et l'énergie est transférée vers le niveau $^1\text{S}_0$. Les transitions radiatives ($^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$) et ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$) donnent lieu à l'émission de photon bleu (408 nm) et rouge (620 nm) respectivement, avec un EQE d'environ 140 % ± 15 % [118, 119]. La potentialité de la DC pour l'amélioration des performances PV fut envisagée quelques temps plus tard [120]. La première démonstration expérimentale du principe de conversion de photon de haute énergie pour les cellules solaires met en jeu le couple d'ions terres rares $\text{Tb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$. La DC a été réalisée par un transfert d'énergie coopératif du niveau excité $^7\text{F}_6$ de l'ion Tb^{3+} vers deux ions Yb^{3+} [121].

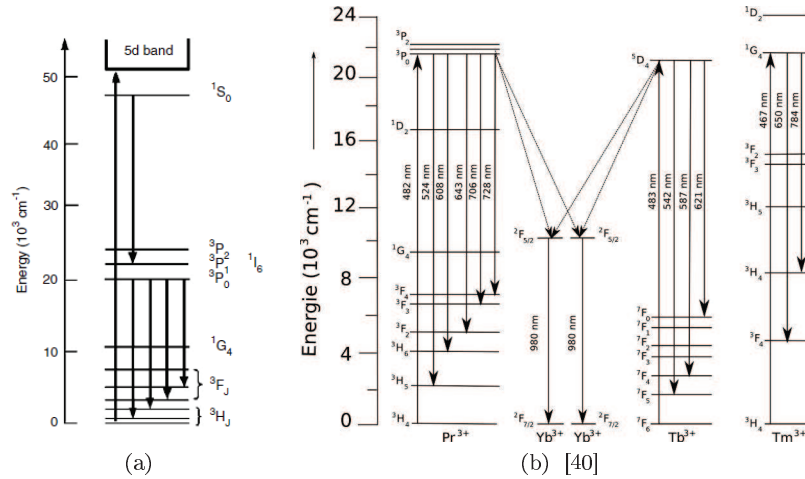


Figure 1.16: (a) Diagramme d'énergie de Pr³⁺ dans YF₃ [119] et (b) Processus de DC à partir des couples d'ion Pr³⁺/Yb³⁺; Tm³⁺/Yb³⁺ et Tb³⁺/Yb³⁺

1.3.5 Sélection des ions et couples d'ions pour la conversion de photons

On sait désormais qu'il est théoriquement et expérimentalement possible de créer plusieurs photons visibles à partir d'un photon UV. Les études concernant la conversion de photons UV vers le visible publiées dans la littérature ne sont pas utilisables pour adapter le spectre solaire à la cellule silicium, car les longueurs d'onde d'excitation (principalement des longueurs d'onde VUV) ne sont pas présentes (ou très peu) dans le spectre solaire AM 1.5. Pour une amélioration des cellules PV silicium, on désire convertir une large bande spectrale (300-550nm) vers des photons proche IR (800-1100nm). Parmi les ions terres rares existants, l'ion ytterbium est particulièrement adapté à la conversion de photons par DC car il ne présente qu'une seule transition. D'après le diagramme de Dieke, il est évident que l'ion Yb³⁺ a une structure de niveaux d'énergie idéale. En effet, l'ion Yb³⁺ a un seul niveau excité (noté par le terme ²F_{5/2}) approximativement 10000 cm⁻¹ au dessus du niveau fondamental ²F_{7/2}, correspondant à une émission autour de 1000 nm. Les premiers résultats concernant la conversion de photons UV en photon IR via la downconversion ont été publiés en 2005 par Veerger et al [121] à partir du couple d'ions Tb³⁺/Yb³⁺. Le tableau 1.10 récapitule les ions sensibilisateurs de l'ion Yb³⁺ employés pour obtenir des EQEs théoriques supérieurs à 100 %. De nombreuses études ont été réalisées à la suite de la publication des résultats de conversion de photons par DC pour les couples Tb³⁺/Yb³⁺ dans les matrices GdAl₃(BO₃)₄[32], GdBO₃[122], Y₂O₃ et dans des nanocristaux de CaF₂ [123]. Les couples d'ions Tm³⁺/Yb³⁺ [40, 122], Pr³⁺/Yb³⁺ [40] et Ce³⁺/Yb³⁺[39] ont également été examinés. Les paramètres relatifs à l'étude de ces codopages sont répertoriés dans le tableau 1.10.

Il convient de nuancer les EQEs des couples d'ions Ln³⁺/Yb³⁺ proposés dans les articles. En effet, les résultats d'EQEs présentés sont tous très largement surévalués, puisque le calcul de ce rendement est obtenu en avançant l'hypothèse que tous les excitons d'un état donné se recombinent essentiellement de manière radiative (émission d'un vrai photon), même pour des concentrations en terres rares de plus de 30%. Ces rendements théoriques sont obtenus pour des concentrations en ion Ln³⁺ activateurs très élevées (30%), afin d'obtenir un transfert d'énergie entre l'ion sensibilisateur et l'ion activateur proche de 100 %. A ces hautes concentrations, l'extinction de la photoluminescence par migration d'énergie entre ions Yb³⁺ est majeure. Or, il est connu qu'il existe une concentration d'extinction, pour laquelle les ions Ln³⁺ n'émettent plus de photons. De plus, les rendements de conversion ont tous été calculés pour une excitation monochromatique directe du niveau sélectionné du sensibilisateur (ex: le niveau ³H₄ de l'ion Pr³⁺) et l'absorption des transitions 4f – 4f des lanthanides est très faible et très sélective, ce qui rend l'absorption

d'une large gamme spectrale impossible.

Table 1.10: Codopage ion sensibilisateur/ Yb^{3+} utilisé pour le coupage quantique

Ion sensibilisateur	Niveau d'excitation	λ_{exc} (nm)	EQE théorique (%)	Matrice	Refs
Ce^{3+} (0.5%)	$4f \rightarrow 5d$	450	175	YAG	[39]
Pr^{3+} (0.5%)	$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$	482	184	$\text{GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-LaF}_3$	[40]
Pr^{3+} (0.1%)	$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$	482	140	SrF_2	[41]
Tb^{3+} (0.5%)	$^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$	483	166	$\text{GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-LaF}_3$	[40]
Tm^{3+} (0.5%)	$^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$	467	191	$\text{GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-LaF}_3$	[40, 122]
Nd^{3+} (0.5%)	$^4\text{G}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$	470	40	YF_3	[124]

Si l'on veut convertir une grande partie du spectre solaire, il est nécessaire d'absorber la partie haute énergie du spectre solaire pour la convertir en photons NIR. Pour résoudre ce problème d'absorption, il est nécessaire d'insérer un troisième ion ou d'insérer le couple $\text{Ln}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ dans une matrice absorbant toutes les longueurs d'onde UV et visible inférieures à 550 nm. Cette matrice (ou troisième ion) devra être en mesure de transmettre l'énergie vers l'ion ou le couple d'ion responsable de la DC. Finalement, si un couple d'ions effectue une conversion d'un photon UV en plusieurs photons du proche IR, il devra être incorporé dans une matrice transparente pour être intégré au-dessus d'une cellule solaire.

Alors qu'une amélioration de rendement a déjà été observée à partir de la conversion de photons de faible énergie, une seule mesure concernant l'amélioration d'un rendement d'une cellule solaire à partir d'une encapsulation dopée Eu^{3+} a été publiée [125]. La mesure de l'amélioration de rendement est plus évidente dans le cas de l'UC puisque le matériau silicium est transparent pour cette gamme d'énergie de photons ne participant pas à la création de porteurs e-t dans la cellule PV. L'amélioration de rendement dû à la DC a lieu dans une région spectrale où la réponse de la cellule est significative ce qui rend la mesure du gain de la cellule plus difficile. L'état de l'art montre qu'il est désormais nécessaire d'intégrer les couples d'ions Ln^{3+} prometteurs dans de nouvelles matrices afin de mesurer l'impact expérimental de tels dispositifs sur les cellules solaires silicium.

Les semiconducteurs à grand gap sont des candidats intéressants pour accueillir les associations d'ions Ln^{3+} présentant un EQE théorique supérieur à 100%. En effet, ces matrices pourront absorber les photons de haute énergie et la relaxation de la bande de conduction vers les états d'énergie excités du couple d'ions Ln^{3+} par transfert d'énergie permettra de convertir les photons UV en photons NIR. Les matrices à grand gap connues sont ZnSe (2.7 eV), 6H-SiC (3.0 eV) et TiO_2 (3,0-3,2 eV). Les résultats prometteurs obtenus avec les lanthanides dans la littérature ne prédisent cependant pas le transfert de technologie sur les cellules solaires dans un futur proche. Au contraire, de nombreux verrous doivent encore être levés avant d'obtenir une couche de conversion applicable aux cellules silicium.

1.3.6 Objectifs des travaux appliqués au domaine du PV

Dans le chapitre 5, nous utiliserons la matrice d'oxyde de titane en tant que matrice hôte des ions terres rares et des couples terres rares pouvant satisfaire la conversion de photons UV \rightarrow NIR. L'oxyde de titane est connu pour être un semiconducteur à grand gap (3,0-3,2 eV) et est couramment utilisé en tant que revêtement antireflet [45]. Cette matrice a des caractéristiques avantageuses, un indice de réfraction élevé, une excellente transparence dans le visible et le proche IR, une faible énergie de phonon maximum ($h\nu < 815 \text{ cm}^{-1}$). L'oxyde de titane montre une dégradation minimale vis à vis des photons de haute énergie du fait de sa haute énergie de liaison chimique, et le transfert d'énergie de la matrice TiO_2 vers les terres rares a déjà été reporté dans la littérature dans de l'oxyde

de titane mésoporeux [17]. Le choix de la matrice TiO_2 en tant que matrice hôte pour la conversion de photons de haute énergie est lié aux caractéristiques suivantes:

- absorption des longueurs d'onde inférieure à 392 nm ou 413 nm [50]
- haute transparence dans le visible et l'infrarouge [45]
- fréquence de phonons faible [126]
- composé déjà utilisé en tant que couche antireflet sur les panneaux PV [45]
- transfert d'énergie vers certains ions terres rares pour les phases anatase et rutile [42]
- un niveau de défaut aux alentours de 22000 - 19000 cm^{-1} , soit environ deux fois l'énergie de transition ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ de l'ion Yb^{3+} ($\sim 10000 \text{ cm}^{-1}$) [42]

L'étude sera décomposée selon les étapes suivantes:

- Etude des niveaux de défaut des matrices A- TiO_2 et R- TiO_2
- Vérification du transfert d'énergie des matrices A- TiO_2 et R- TiO_2 vers les dopants terres rares sensibilisateurs (Pr^{3+} et Tb^{3+}) et activateurs (Yb^{3+} , Nd^{3+} et Eu^{3+}).
- Etude du transfert d'énergie en fonction de la nature de la phase et du dopant
- Etude de la quantité de dopant sur l'efficacité du transfert d'énergie et la diminution de l'activité des ions
- Etude des propriétés structurales de la matrice TiO_2 dopé Ln^{3+} en relation avec les propriétés optiques

Chapitre 2

Matériels et méthodes

2.1 Préparation des échantillons

2.1.1 Principe de l'ablation laser pulsé (pulsed laser deposition: *PLD*)

C'est en 1962, deux ans après la réalisation du premier laser par Maiman, que Breech et Cross éjectèrent des atomes d'une cible solide en l'irradiant par un faisceau laser. Smith et Turner furent les premiers à réaliser des couches minces de ZnTe, PbTe et Ge à l'aide d'un laser pulsé à rubis. A cette époque, la technique d'ablation laser pulsé (pulsed laser deposition ou PLD) ne permet pas d'obtenir des films minces d'aussi bonnes caractéristiques morpho-structurales que les autres méthodes de croissance plus généralement utilisées. La technique de dépôt est alors délaissée au profit de procédés moins onéreux, plus fiables et ayant des vitesses de dépôt plus élevées. En 1987, la PLD prend véritablement son essor quand Dijkkamp et ses collaborateurs réussissent à réaliser sous forme de couche mince le nouveau supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4-\delta}$ avec une bonne qualité cristalline, un parfait contrôle de la stoechiométrie et une haute température critique qui n'avaient pas été atteints jusque là par aucune autre méthode de croissance [58].

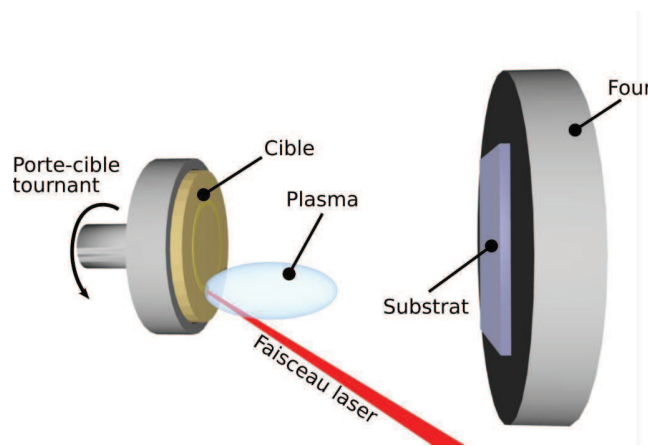


Figure 2.1: Schéma de principe de l'ablation laser

Le principe de base de la PLD est schématisé sur la figure 2.1. La technique consiste à focaliser un rayonnement laser intense à travers le hublot d'une enceinte à vide sur la surface d'une cible massive où le faisceau est partiellement absorbé. A partir d'une certaine densité de puissance fournie à la cible (fluence), une quantité significative de matière est arrachée de la cible sous la forme d'une vapeur dense et lumineuse (plasma) dont la forme rappelle celle d'une plume. Le seuil de densité de puissance à partir duquel une telle plume se développe dépend du matériau cible, de sa morphologie mais aussi et surtout des caractéristiques de la source laser comme la longueur d'onde et la durée de l'impulsion. Ce seuil d'ablation est très généralement de l'ordre de 10 à 50 MW.cm^{-2} pour les lasers de type UV pour des impulsions temporelles dans la gamme de la nanoseconde [59]. Un substrat est situé à quelques centimètres face à la cible et les espèces de la plume d'ablation viennent se condenser à sa surface. La croissance du film est obtenue impulsion après impulsion. Au cours du procédé de croissance, un gaz neutre ou réactif peut être introduit dans l'enceinte, qui peut affecter les espèces de la plume ou en surface du film en croissance. Le substrat peut également être chauffé durant la croissance pour apporter de l'énergie supplémentaire aux espèces adsorbées et ainsi favoriser la cristallisation du film mince. L'ablation laser présente un certain nombre d'avantages pour la croissance de couches minces [60]. Les méthodes pulsées permettent de contrôler la vitesse de croissance du film; mais surtout, la composition du matériau cible se retrouve dans le film mince car la technique est congruente, ce qui permet de fabriquer des matériaux de composition complexe en couches minces. Les espèces du plasma d'ablation

sont très énergétiques et atteignent le substrat avec assez d'énergie pour favoriser une croissance cristalline du film sans toutefois provoquer trop de défauts et contraintes liés aux déplacements atomiques dans la couche. Enfin, les espèces de la plume sont pour la plupart à des niveaux d'excitation électroniques élevés favorisant leur réactivité pour obtenir des matériaux nouveaux aux propriétés originales qu'il serait difficile d'obtenir dans des conditions d'évaporation thermique simple.

Mais derrière la simplicité de la mise en œuvre de la *PLD*, les processus physiques impliqués sont très complexes. Aujourd'hui, des films minces de tous types de matériaux qu'ils soient isolants, semi-conducteurs, conducteurs ou supraconducteurs ont pu être obtenus par ablation laser [21]. L'argument principal pour choisir un tel procédé réside certainement dans la nature pulsée de la *PLD*, qui procure à la fois la congruence et des espèces énergétiques. Ces atouts permettent l'utilisation de cible multiéléments pour la croissance de films diélectriques ou d'oxydes complexes. Néanmoins, la *PLD* a aussi son propre ensemble de limites parmi lesquelles une surface de dépôt limitée à quelques cm^2 ; un contrôle parfois difficile des défauts de la structure cristalline des films que peut engendrer le bombardement des espèces les plus énergétiques du plasma; la préparation des cibles qui est un processus complexe pour obtenir une pureté excellente et une densité suffisante pour éviter les phénomènes d'exfoliation; et enfin l'éjection de gouttelettes macroscopiques depuis la cible se retrouvant à la surface des films en croissance. Une part significative des travaux publiés autour de la *PLD* nanoseconde tentent de résoudre ce dernier point. La présence de telles gouttelettes est expérimentalement d'autant plus constatée que le matériau cible est peu absorbant à la longueur d'onde du laser utilisé [61]. Ici, le gap optique de l'oxyde de titane est de l'ordre de 3 à 3,2 eV et absorbe les longueurs d'onde inférieures à 392 nm. Le laser à excimères KrF, dont la longueur d'onde est de 248 nm devrait donc être parfaitement absorbée par la cible et les morphologies de surfaces devraient être peu perturbées. En résumé, cette méthode de croissance est particulièrement adaptée pour étudier la potentialité de nouveaux matériaux en gardant un contrôle sur la stoechiométrie, la structure cristalline, l'épaisseur, la nature de cristallinité, pour un coût raisonnable et un maximum de flexibilité.

2.1.1.1 Chambre d'ablation

Le laser utilisé dans cette étude est un laser UV à excimère (fluorure de Krypton: KrF). Les principales caractéristiques de la source laser sont présentées dans le tableau 2.1.

Table 2.1: Principales caractéristiques du laser excimère KrF

Mélange gazeux	Kr+F+He+Ne
Longueur d'onde (nm)	248 nm
Pression dans la cavité	3,4 bar
Energie maximale par impulsion	600 mJ
Puissance moyenne	25 W
Section du faisceau de sortie	$10 \times 24 \text{ mm}^2$
Divergence	$1 \times 3 \text{ mrad}$
Durée d'impulsion	27 ns
Fréquence maximale de répétition des tirs	50 Hz

La chambre d'ablation est une enceinte en acier inoxydable sphérique de 45 cm de diamètre. Deux hublots en quartz permettent d'observer à l'intérieur de l'enceinte par le côté et par le dessus. Un dernier hublot permet au faisceau laser d'atteindre la cible. Le vide est obtenu par une pompe turbo-moléculaire Adixen ATMH 1300 dont la capacité est de $2000 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$, elle-même pompée par une pompe primaire sèche. Deux jauges permettent la mesure de la pression dans l'enceinte: une jauge capacitive dans la gamme de 10^{-4} mbar à 1 mbar et une jauge magnétique

ayant dans la gamme de 10^{-2} à 10^{-8} mbar. De l'oxygène peut être introduit dans le réacteur au travers d'une vanne micrométrique pour ajuster et contrôler la pression en oxygène dans l'enceinte entre le vide secondaire et 1 mbar. En conditions normales d'utilisation et à température ambiante, un vide résiduel inférieur à $5 \cdot 10^{-7}$ mbar est obtenue après une heure de pompage.

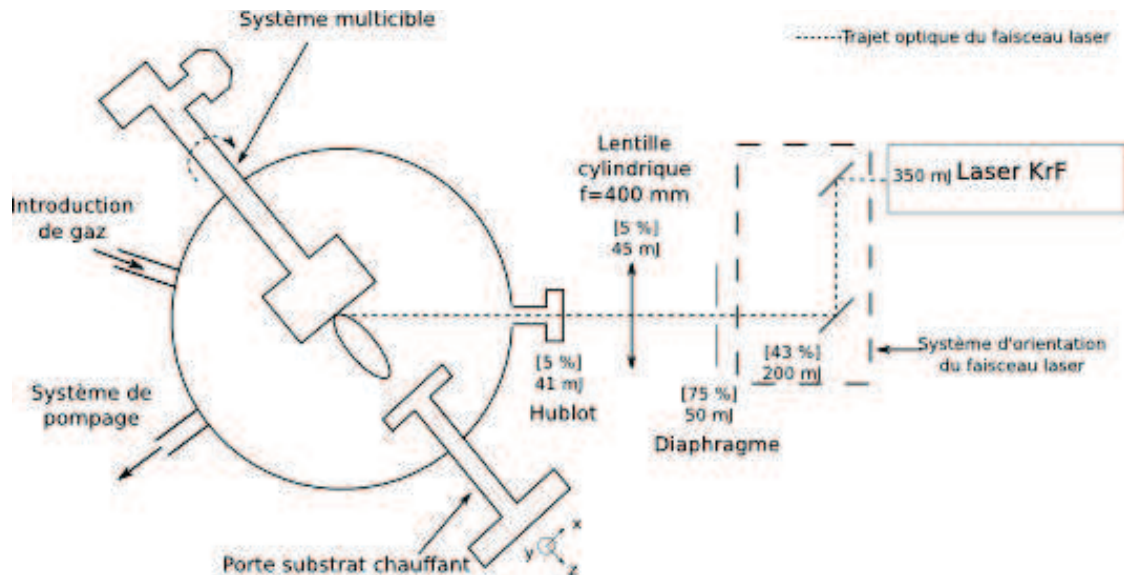


Figure 2.2: schéma du dispositif PLD

Le faisceau laser est guidé vers l'enceinte via trois miroirs puis diaphragmé pour en garder la partie la plus homogène avant de traverser une lentille cylindrique convergente (traitées anti-reflet pour $\lambda = 248$ nm) de focale 400 mm. Il traverse enfin un hublot en quartz puis atteint la cible. De cette manière, la tache focale sur la cible peut être ramenée à une tache ovaloïde d'environ 1 mm^2 . Le trajet optique complet du faisceau jusqu'à l'enceinte est reporté sur la figure 2.2. Sur cette figure, les valeurs d'absorption optiques de chaque élément sont indiquées entre crochets et la transmission totale est également indiquée pour une énergie incidente de 350 mJ à titre d'exemple. La transmission totale est d'un peu plus de 10 %. La quantité d'énergie déposée sur la cible à chaque tir laser est un paramètre important du dépôt de couches minces en *PLD*: c'est la fluence laser, exprimée en $\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$. L'énergie disponible après les pertes engendrées par tous les éléments optiques situés sur le trajet du faisceau est mesurée directement dans l'enceinte grâce à un joulemètre. Une fois cette énergie utile connue, un impact laser sur du silicium est réalisé à l'endroit où se situe la cible. La taille de cet impact (de l'ordre du mm^2) est ensuite mesurée au microscope optique. La valeur de l'énergie rapportée à la surface précédemment évaluée donne la valeur de la fluence. La variation de l'énergie en entrée du laser permet de faire varier la fluence. Les gammes typiques de fluences utilisées dans cette étude varient de 1 à $4 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, soit 40 à $160 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$.

L'enceinte dispose d'un chargeur multi-cible (4 cibles peuvent être chargées à la fois dans l'enceinte). Cet équipement permet de réaliser des dépôts multicouches. Une simple rotation de 45° par le biais d'une vis conique située en dehors de la chambre d'ablation permet de modifier la cible au cours du processus d'ablation, sans avoir à modifier les paramètres de dépôts (température, pression...). Le porte substrat chauffant peut atteindre une température de 900°C . Il est possible d'effectuer une rampe de température ascendante et descendante à l'aide du contrôleur dédié. Une platine motorisée en x, y peut être utilisée pour déplacer le porte substrat chauffant au cours du dépôt afin d'obtenir un dépôt homogène sur plusieurs cm^2 de surface.

2.1.1.2 Mode opératoire

Les substrats utilisés pour les dépôts de films minces sont des substrats de silicium (100) type *n* dopé au phosphore, du SiO₂ (1,2 μm)/Si, du saphir Al₂O₃ (0001) et (11-20) poli simple ou double face, du LaAlO₃ (100) poli simple ou double face et du SrTiO₃ (100) poli simple face. Le choix des substrats a été défini par rapport aux compositions et qualités structurales voulues et les applications finales ciblées. Le chapitre 3 précisera l'influence et les mécanismes de stabilisation par épitaxie des films TiO_x par rapport aux substrats de saphir, LaAlO₃, et SrTiO₃. La réalisation de films minces sur des substrats comme le SiO₂ (1,2 μm)/Si et le silicium (100) est également nécessaire en vue d'une intégration sur une cellule solaire silicium. Les caractéristiques cristallographiques des substrats et des phases anatase et rutile sont répertoriées dans le tableau 2.2.

Table 2.2: Caractéristiques structurales des substrats utilisés pour la croissance de films TiO_x

Substrats	Symétrie	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaAlO ₃ (100)	Pseudo cubique	<i>R3c</i> (160)	3,78	-	-
SrTiO ₃ (100)	Cubique	<i>Pm3m</i> (221)	3,90	-	-
Al ₂ O ₃ (0001)	Hexagonal	<i>R - 3c</i> (167)	4,76	-	12,99
TiO ₂ anatase	Tetragonal	<i>I</i> ₄₁ <i>amd</i> (141)	3,785	-	9,541
TiO ₂ rutile	Tetragonal	<i>P</i> ₄₂ <i>/mnm</i> ()	4,593	-	2,95

La taille des substrats est généralement de 1×1 cm². Les substrats de saphir subissent également un traitement aux ultrasons pendant 10 minutes dans de l'acétone. Les substrats sont ensuite rincés à l'éthanol puis séchés à l'air sec avant d'être introduits dans l'enceinte à vide. Ils sont fixés sur le four grâce à de la laque d'argent qui assure un bon maintien du substrat et une bonne répartition de la température pendant toute la durée du procédé.

Une fois les échantillons fixés sur le four, la chambre d'ablation est refermée. Le pompage primaire permet d'atteindre une pression dans l'enceinte d'environ 5×10⁻² mbar et Le pompage secondaire (turbo-moléculaire) de 6×10⁻⁷ mbar après environ une heure de pompage. Le four est allumé et la température monte lentement jusqu'à la valeur de consigne (jusqu'à 700 °C). La cible est mise en rotation et une petite plaque en inox (le « cache ») est placée à environ 1 cm du substrat pour le masquer. Le laser est mis en marche et l'énergie de chaque tir est enregistrée en consigne (350 mJ par exemple). L'énergie de chaque tir est contrôlée par le laser en sortie de cavité et le laser gère lui-même les paramètres pour maintenir cette valeur constante. Les tirs s'enchaînent au rythme de 20 Hz. La cible est pré-ablatée pendant 10 minutes, puis le cache est relevé pour laisser les espèces du plasma se condenser à la surface du substrat. Le dépôt s'effectue pendant 1 à 5 heures suivant l'épaisseur de film désirée (de 100 nm à 1 μm). Le chauffage du substrat est alors arrêté et quand la température du four est inférieure à 100 °C, la vanne de laminage est complètement refermée, isolant ainsi l'enceinte à vide de son système de pompage. L'enceinte est progressivement remise à la pression atmosphérique en introduisant un filet d'air. Le tableau 2.3 récapitule les principaux paramètres pouvant avoir une influence sur la qualité et la structure des films TiO_x. La longueur d'onde et la durée de l'impulsion laser sont fixées. Les quatre autres variables - la température, la distance cible-substrat, la surface d'impact du laser et la fluence - ont été modifiées afin de trouver un point de fonctionnement pour l'obtention de films minces sans gouttelettes.

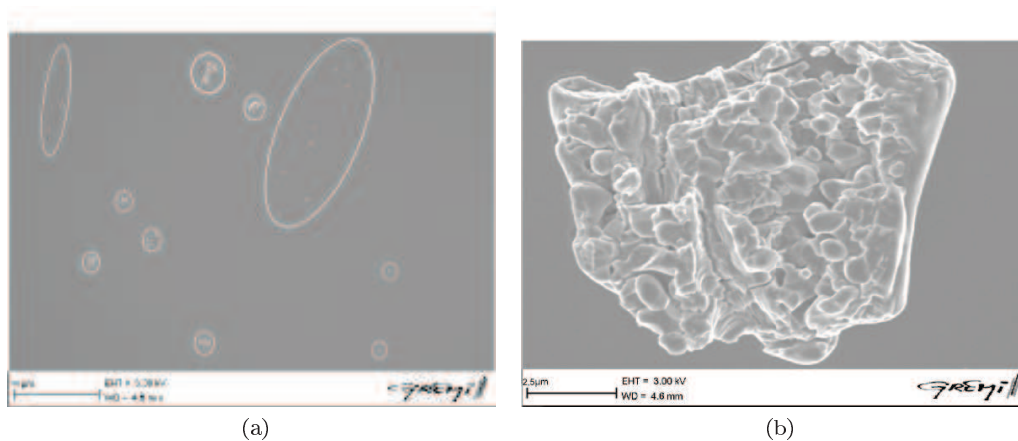
Table 2.3: Paramètres utilisés pour la croissance de films minces TiO_x

Longueur d'onde	fixe	248 nm
Temps de pulse	fixe	27 ns
Température	variable	Ambiante ou 700 °C
Distance cible-substrat	variable	40 → 60 mm
Fluence	variable	1 → 4 J.cm^{-2}
Surface d'impact du laser	variable	0,5 → 2 mm^2
Pression partielle d'oxygène	variable	6×10^{-7} → 10^{-1} mbar
Substrats	variable	tableau 2.2

2.1.1.3 Détermination du point de fonctionnement optimal

Parmi les inconvénients de l'ablation laser, on cite principalement le problème de gouttelettes. En effet, certaines conditions de dépôt mènent à la formation de nombreuses particules de formes sphériques à la surface du film. Plusieurs paramètres peuvent avoir pour effet l'apparition des gouttelettes, tels que la densité de la cible, l'homogénéité du faisceau, la taille de l'impact ou encore la fluence.

Les figures 2.3a et 2.3b représentent le type de film obtenu pour des conditions de dépôt non optimisées, à savoir une fluence de 1 J.cm^{-2} et une taille d'impact de 2 mm^2 . On aperçoit des amas de particules, dont la taille varie entre 1 et $10 \mu\text{m}$, éparpillés sur la surface du film. Ces particules ressemblent néanmoins plus à des morceaux arrachés de la cible plutôt qu'à des gouttelettes. En effet, les gouttelettes ont une forme sphérique, tandis que les particules obtenues ici sont de formes irrégulières et composées de grains.

Figure 2.3: Images MEB de la surface d'échantillon TiO_x obtenues pour des conditions de dépôts non optimisées

L'étude paramétrique menée a permis de déterminer des conditions optimum pour la croissance de films denses exempts de morceaux de cible et de gouttelettes (fig 2.4).

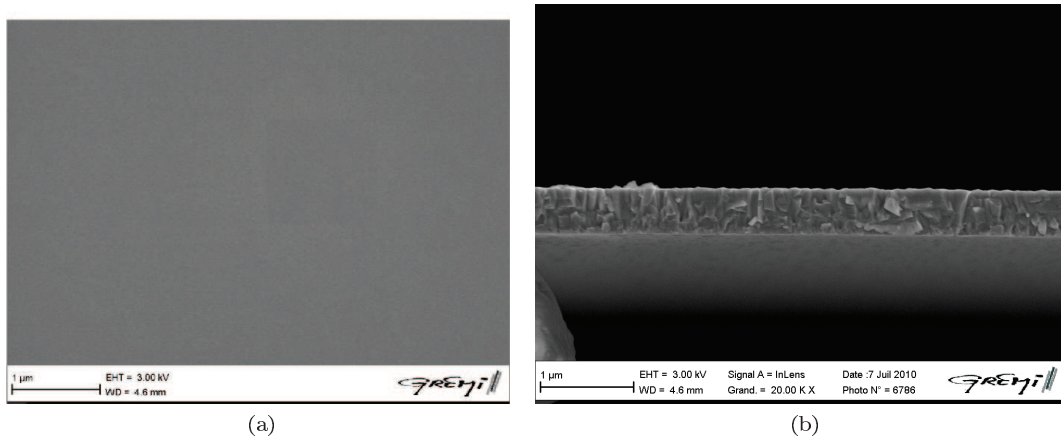


Figure 2.4: Images typiques d'un film mince de TiO_x obtenu pour les paramètres optimisés (a) vue de dessus et (b) en coupe transverse

Tous les films obtenus et caractérisés dans les chapitres suivants ont été réalisés à partir de ces conditions de dépôts optimisées (tableau 2.4).

Table 2.4: Conditions de dépôt optimisées des films de TiO_x

Paramètres de dépôt	
Fluence	4 J.cm^{-2}
Taille de l'impact	1 mm^2
Distance cible-substrat	45 mm
Cible	TiO_2 (ceramique frittée)

2.1.1.4 Croissance d'homojonction $p - n$

La croissance de la jonction $p - n$ est obtenue sur un substrat de Al_2O_3 (0001). Une première couche de R- $\text{TiO}_{1.75}$ est déposée à 10^{-5} mbar pendant une heure avec un taux de répétition de 20 Hz. Après une heure de dépôt, l'arrivée d'oxygène est coupée, la pression résiduelle de l'enceinte diminue progressivement pour atteindre 6.10^{-7} mbar. Un dépôt de 2h est alors effectué pour obtenir la couche $\text{TiO}_{1.45}$ non dopé. A ce stade de la croissance, on a un film mince de $\text{TiO}_{1.45}$ épitaxié. Une fois cette première couche synthétisée, le laser est arrêté pour une durée de 3 minutes, temps nécessaire pour mettre en position la cible dopé niobium. Le cache vient alors ombrer la totalité de l'échantillon pendant le temps de préablation de la cible. Une fois le temps de préablation terminé, on déplace légèrement le cache de façon à cacher une seule partie de l'échantillon. Le dépôt est maintenu pendant 3h.

2.2 Techniques de caractérisation

2.2.1 Spectroscopie des ions rétrodiffusés de Rutherford (RBS)

Les analyses par faisceau d'ions ont été effectuées par Jacques Perrière, grâce à l'accélérateur d'ions de 2.5 MeV, de type Van de Graaff, de l'Institut des Nanosciences de Paris (INSP). En RBS, un faisceau monoénergétique de particules (He^{2+}) interagit avec l'échantillon à analyser. Lors de l'interaction d'un des ions du faisceau avec un des atomes de l'échantillon, il y a diffusion élastique coulombienne entre les deux particules. L'ion incident perd alors un peu de son énergie et peut être rétrodiffusé à un angle par rapport à la direction du faisceau incident. C'est l'énergie de ces particules rétrodiffusées qui nous renseigne sur l'échantillon. On appelle K le facteur cinématique d'un ion dont l'énergie passe de E_i à E_r après une collision avec un atome de l'échantillon: $K = E_r/E_i$. Ce facteur ne dépend que de la masse des ions incidents (M_i), de celle des atomes de l'échantillon (M_c) ainsi que de l'angle de rétrodiffusion θ :

$$K = \frac{E_r}{E_i} = \left(\frac{\sqrt{M_c^2 - M_i^2 \sin^2 \theta} + M_i \cos \theta}{M_i + M_c} \right)$$

L'analyse RBS permet donc de distinguer les éléments présents dans le film mince grâce à leurs masses atomiques. La technique permet également de déduire l'épaisseur d'un film, la répartition en profondeur des éléments le constituant ainsi que sa composition chimique. Voyons cela grâce à un exemple simple illustré sur la figure 2.5. Imaginons un film mince composé de deux types d'atomes différents A et B. Les masses de ces deux éléments sont M_A et M_B et celle du substrat (composé monoatomique) est notée M_s de telle sorte que l'on a $M_A > M_B > M_s$. Les ions rétrodiffusés par des atomes A en surface ont une énergie notée E_A^1 alors que les ions rétrodiffusés par ces mêmes atomes A mais à une profondeur e (épaisseur de la couche) ont une énergie E_A^2 . La différence entre E_A^1 et E_A^2 est directement liée à l'épaisseur e . Il se passe la même chose pour les atomes B, mais comme ceux-ci sont plus légers que les atomes A, l'énergie du front de montée $E_B^1 < E_B^2$ (et même E_A^2 dans cet exemple). On voit également le front de montée correspondant au substrat mais pas de front de descente étant donnée son épaisseur ($> 200 \mu\text{m}$) très importante devant l'épaisseur des films (200 nm).

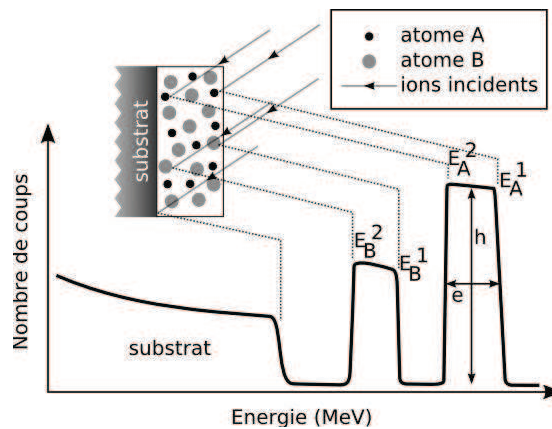


Figure 2.5

Le rapport des concentrations des différents éléments est lié à la hauteur des pics de rétrodiffusion. Cependant, il faut noter que le rendement de rétrodiffusion est proportionnel à la section efficace différentielle des éléments. Il s'agit de la probabilité qu'une particule soit rétrodiffusée par un atome de la cible. Cette section efficace dépend directement du numéro atomique de l'atome cible:

$$\sigma(E_i, \theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_i} \right)^2 \times \left(\frac{4(\sqrt{M_c^2 - M_i^2} \sin \theta + M_c \cos \theta)^2}{M_c \sin^4 \theta \sqrt{M_c^2 - M_i^2} \sin^2 \theta} \right)$$

où Z_1 et Z_2 sont les numéros atomiques de la particule incidente et des atomes de la cible, E_i l'énergie des particules incidentes, M_c et M_i la masse de l'atome cible et de la particule incidente, θ l'angle de rétrodiffusion par rapport au faisceau incident.

La RBS est donc plus sensible aux éléments lourds qu'aux éléments légers. De ce fait, si la stœchiométrie en oxygène n'est connue qu'à 4 % près, la précision est de 0,02 % pour les éléments lourds tels que les terres rares. En pratique, les données expérimentales sont ajustées par un programme de simulation de spectres RBS: RUMP [62]. Les éléments constitutifs de la couche analysée, sa composition ainsi que l'épaisseur du film sont les paramètres accessibles pour ajuster le spectre calculé au spectre expérimental et ainsi obtenir ces informations. La figure 2.6 représente un spectre RBS typique d'un film d'oxyde de titane déposé sur silicium. Les éléments sont discriminés grâce à leur position en énergie. Le rapport des hauteurs respectives des pics de rétrodiffusion permet d'obtenir la composition relative de chaque élément. La largeur d'un pic est liée à l'épaisseur sur laquelle l'élément est présent. Enfin, un front de descente présentant une sorte de "queue" indique une dispersion en énergie des ions rétrodiffusés causée soit par une rugosité de surface importante ou par des phénomènes d'interdiffusion entre les éléments du film mince et du substrat. Dans le cas de notre étude, certains films sont épais ($> 1 \mu\text{m}$) (fig2.6b) et il est alors impossible de remonter à l'épaisseur du film.

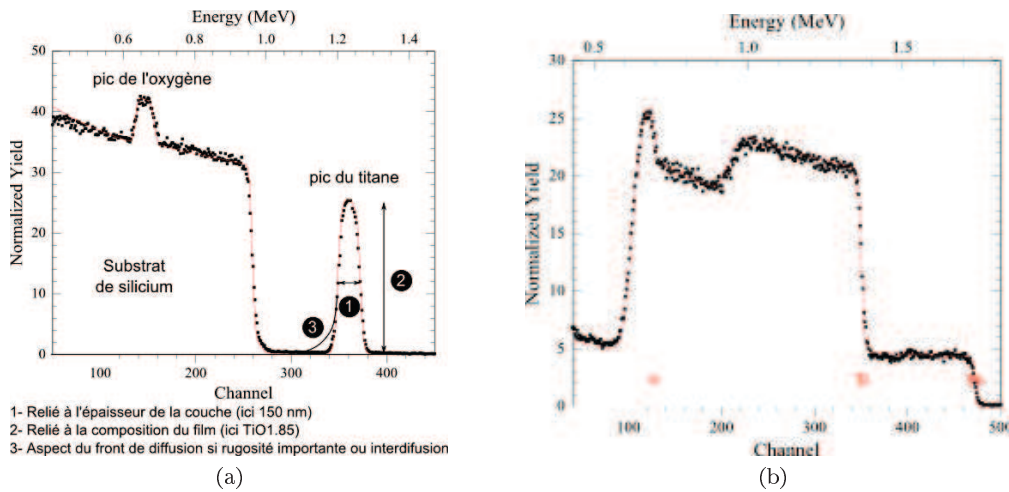


Figure 2.6: a) Spectre RBS d'un film de $\text{TiO}_{1.85}$ obtenu sur silicium b) Spectre RBS d'oxyde de titane dopé yttrium épais ($1,2 \mu\text{m}$)

2.2.2 Diffraction des rayons X

Les enregistrements des diagrammes de diffraction des rayons X ont été réalisés avec Wilfried Seiler, sur le diffractomètre "4 cercles" X'Pert (Philips) du laboratoire PIMM de l'ENSAM Paris. Les acquisitions et interprétations des diagrammes et figures de pôles ont été effectuées par notre équipe et la collaboration de Jacques Perrière et Wilfried Seiler. Possédant 4 axes de rotation indépendants, ce diffractomètre permet de travailler dans de nombreuses configurations. Deux types de géométrie ont été utilisés pour notre étude, la géométrie Bragg-Brentano pour l'obtention de diagramme $\theta - 2\theta$ dit "classique" (fig.2.7) et la diffraction asymétrique pour l'enregistrement de figure de pôles.

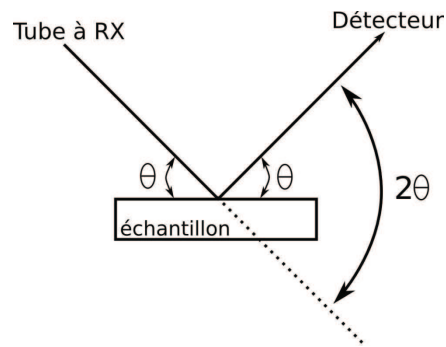


Figure 2.7: Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano dit $\theta - 2\theta$

La première géométrie permet d'avoir accès aux pics de diffraction d'un film cristallin et/ou à son orientation préférentielle. Si le nombre de pics est suffisant, la comparaison des positions 2θ théoriques des fiches JCPDS des polymorphes TiO_x avec les positions 2θ expérimentales permet de remonter à la structure cristalline (phase du matériau). Les figures 2.8a et 2.8b représentent les deux types de diagramme susceptibles d'être rencontrés dans ce manuscrit. L'un correspond à un film polycristallin (composé de plusieurs pics) tandis que l'autre film est orienté (composé d'un unique pic). Ces films minces sont constitués de la même phase, le film polycristallin est composé de cristallites de rutile dont la croissance s'est organisée aléatoirement, alors que la croissance du film orienté s'est organisée selon une direction préférentielle, celle du plan du rutile (200). Même si le pic de rutile (200) du film orienté est situé à l'angle $2\theta = 39,19^\circ$, la détermination de la phase à partir d'un seul pic est risquée. La structure d'un film orienté est confirmée à partir de l'enregistrement de figures de pôles.

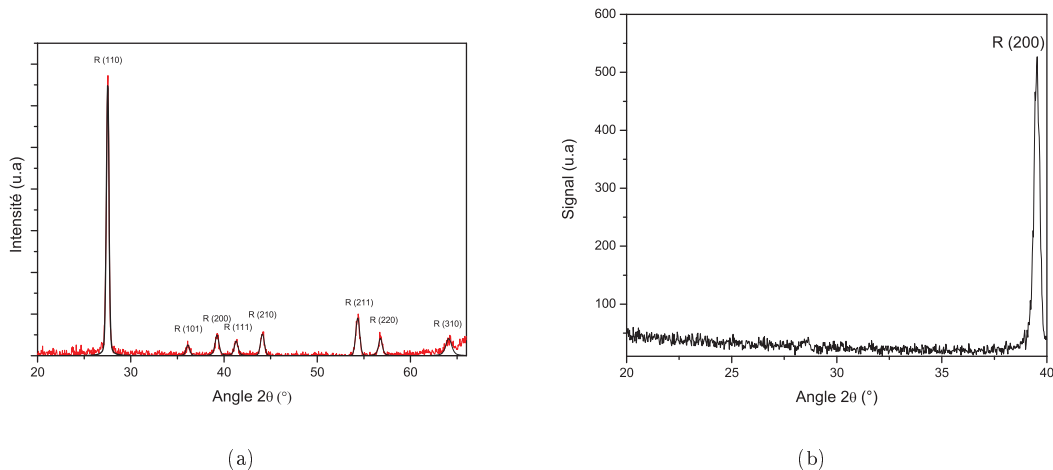


Figure 2.8: Exemple de films de (a) R- TiO_2 polycristallin obtenu sur Si (100) et (b) R- TiO_2 orienté (200) sur Al_2O_3 (0001)

Lors de la croissance sur des substrats monocristallins, les cristallites de la couche mince peuvent croître selon une certaine orientation, on dit que la couche présente une texture. De plus, lorsque les axes des cristallites sont parallèles dans le plan, alors le film est dit « épitaxié » sur le substrat, il existe une relation dans le plan entre

les axes de la structure de la couche mince et ceux du substrat. L'identification de la texture d'un film mince est réalisée en diffraction asymétrique (géométrie Bragg-Brentano). Dans cette configuration, les angles $\theta - 2\theta$ sont fixés pour un plan (hkl) caractéristique de la phase supposée respectant les conditions de diffraction. La figure de pôles représente l'orientation des cristallites dans l'espace (φ, ψ) pour un angle de diffraction θ donné. L'angle φ est l'angle de rotation autour de la normale à l'échantillon et l'angle ψ est l'angle de déclinaison de l'échantillon. Si une famille de plans (hkl) est placée au centre O d'une sphère (figure 2.9), alors la normale à cette famille de plans passant par O coupe la sphère au point P et la projection stéréographique de ce point sur le plan équatorial donne le point P'. La figure de pôles est reconstituée en incrémentant l'angle de déclinaison ψ (entre 0 et 75°) d'une certaine valeur de pas et par une rotation complète (360°) de l'échantillon de l'angle φ pour chaque valeur de ψ .

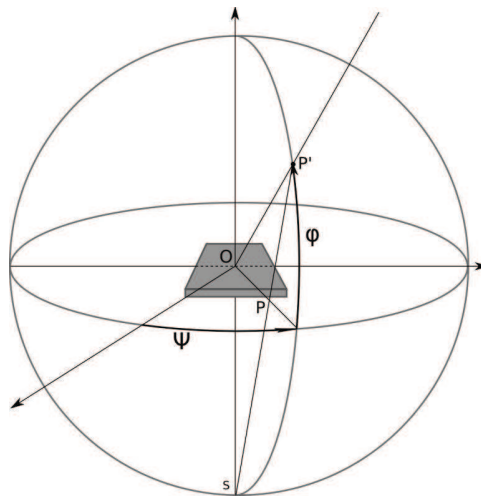


Figure 2.9: Projection stéréographique utilisée pour la construction des figures de pôles

Dans le cas d'un film texturé, il y a diffraction pour un angle ψ donné quelle que soit la valeur de φ puisque les cristallites sont orientées aléatoirement en φ (figure 2.10). La figure de pôles présente donc un anneau dont le rayon est l'angle ψ . Dans le cas d'un film épitaxié, il y a diffraction pour un seul angle ψ et pour des angles φ particuliers liés aux orientations des axes du film par rapport à ceux du substrat. Un exemple simple d'une situation d'épitaxie entre un film de structure cubique sur un substrat de structure cubique dans le cas où les axes du substrat et du film sont parallèles (croissance « cube sur cube ») est présenté sur la figure 2.10.

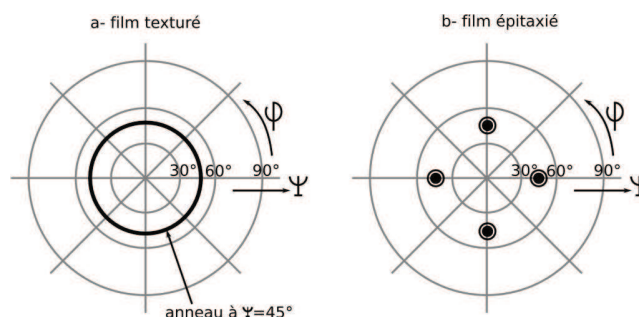


Figure 2.10: Représentation des figures de pôles de films (a) texturé et (b) épitaxié

On présente, à titre d'exemple, la figure de pôle d'un échantillon rutile orienté selon le plan (200). L'angle de déclinaison théorique entre le plan de texture (200) $2\theta = 39,18^\circ$ et le plan (110) situé en $2\theta = 27,45^\circ$, calculé à l'aide du logiciel Carine© en rentrant les paramètres de maille caractéristiques de la phase, est égal à $\psi_{théo} = 45^\circ$. L'enregistrement de la figure de pôle à l'angle $2\theta = 27,45^\circ$ révèle la présence de six pôles situés à un angle de déclinaison $\psi = 43,4^\circ$. La proximité des valeurs des angles $\psi_{théo}$ et ψ_{exp} confirme la présence d'un film de rutile épitaxié composé de cristallites (200).

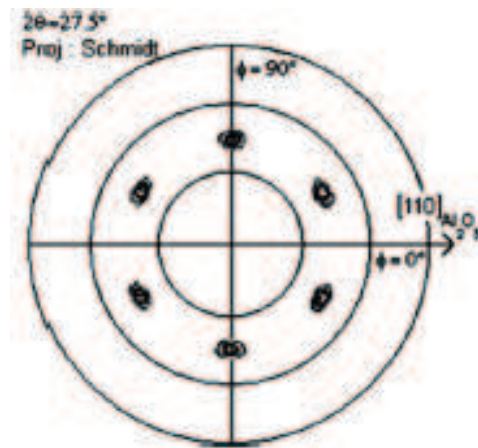


Figure 2.11: Figure de pôle d'un échantillon rutile orienté selon le plan (200) pour un angle $2\theta = 27,5^\circ$

2.2.2.1 Méthode d'indexation automatique

La présence possible d'une phase TiO_x inconnue a impliqué une approche de détermination structurale. Cet essai a été réalisé avec l'aide de Nathalie Audebrand (Université de Rennes 1 - Sciences chimiques de Rennes/UMR 6226). Il est possible de déterminer la structure du matériau à l'aide d'une méthode d'indexation automatique (programmes dicvol, ito, treor...) à partir d'un diagramme DRX complet ou de raies individuelles. La pertinence des solutions est fortement reliée à la précision des données et plus spécifiquement à l'erreur sur la position angulaire 2θ des raies de diffraction. Une erreur de moins de $0,02^\circ$ sur la position angulaire 2θ est conseillée pour obtenir des résultats de bonne qualité. Nous verrons en détail dans le chapitre *Croissance de film mince TiO_x* ($1.45 < x < 1.95$) les problèmes rencontrés pour cette détermination structurale.

2.2.3 Propriétés électriques

La détermination des propriétés électriques de chaque film a été obtenue principalement à l'aide de deux méthodes de mesures. La mesure de résistivité en fonction de la température apporte des informations sur la nature de la conduction des films minces (métallique, semi-conducteur, isolant). Les mesures d'effet Hall permettent de déterminer les valeurs de résistivité ρ exprimée en $\Omega.cm$ (ou σ en $S.cm^{-1}$), la concentration en porteurs n_e exprimée en cm^{-3} , la mobilité des porteurs μ exprimée en $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. Les homojonctions $p-n$ élaborées à partir de couches individuelles de TiO_x dopés et non dopés ont été caractérisées à partir de courbe $I - V$.

2.2.3.1 Mesures de résistivité en fonction de la température ($\rho = f(T)$)

La résistivité des couches minces est mesurée en fonction de la température par la méthode des quatre pointes. Les manipulations ont été effectuées à l'INSP par Jacques Perrière et Christian Hébert. Quatre pistes en or réalisées

par évaporation sous vide permettent d'injecter un courant constant ($I=1 \mu A$) entre les électrodes extérieures. La différence de potentiel est mesurée entre les électrodes intérieures (schéma figure 2.12a). La descente en température de l'échantillon est obtenue en l'immergeant dans une bouteille d'hélium liquide ($4,2 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$). Le montage est schématisé sur la figure 2.12a et un exemple de mesure pour une couche mince est représenté sur la figure 2.12b.

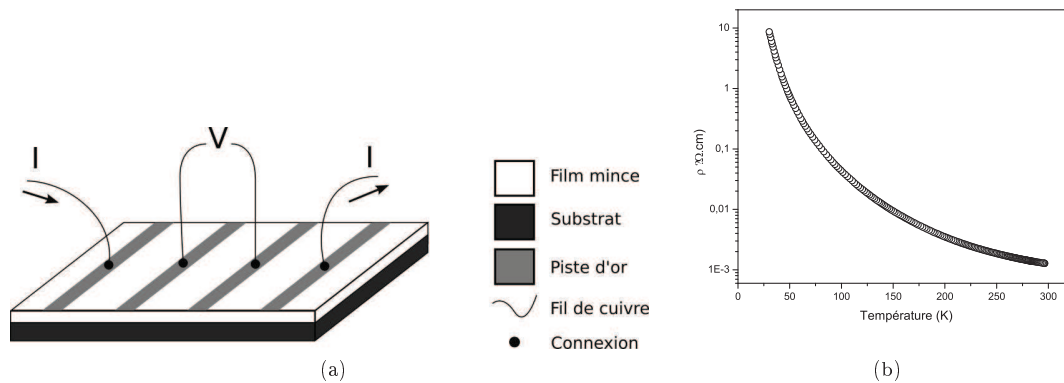


Figure 2.12: (a) Principe de la mesure quatre pointes et (b) exemple de mesure de résistivité en fonction de la température d'une couche de $R\text{-TiO}_{1.75}$ (200)/ Al_2O_3 (0001)

La mesure $\rho = f(T)$ permet de déterminer la nature de la conduction du film. En effet, la résistivité d'un matériau ne présente pas les mêmes variations avec la température. Par exemple, la résistivité d'un échantillon métallique croît avec la température, tandis qu'elle diminue dans le cas d'un semiconducteur. Il est également possible que les matériaux soient métallique ou semiconducteur suivant la gamme de température. La présence de plusieurs types de conduction au sein d'un même film peut mener à des transitions métal-semiconducteurs (fig 2.13). La description des phénomènes associés à ces transitions sera discutée dans le chapitre *Couches minces pour l'électronique transparente*.

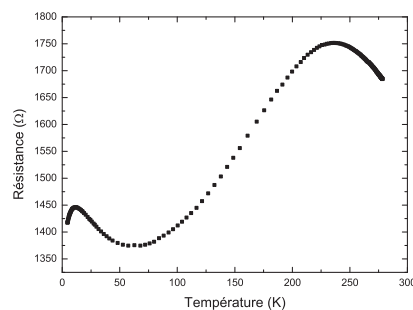


Figure 2.13: Exemple de mesure de résistance en fonction de la température pour une couche mince d'oxyde de titane dopé niobium.

2.2.3.2 Mesures effet Hall (voir aussi annexe 2)

Les mesures d'effet Hall dont le principe général est détaillé en annexe 2 ont été réalisées au National Institute of Lasers, Plasma and Radiation Physics (Bucarest, Roumanie) par Magda Nistor à l'aide d'un appareil commercial de mesures par effet Hall de la société MMR, Technologie Inc®. Ce dernier est équipé de quatre pointes pouvant être déplacées à l'aide de micromanipulateurs et utilisées pour injecter un courant ou mesurer une tension. Dans la méthode Van Der Pauw, la résistivité est déterminée à partir de la mesure de la résistance $R_{AB,CD}$, qui est la résistance mesurée entre les contacts A et B lorsque le courant est injecté entre C et D. Ensuite, un aimant vient se positionner à la verticale de l'échantillon pour appliquer un champ magnétique de 0,33 T perpendiculaire à l'échantillon. Si un courant est injecté entre les contacts B et D, une tension de Hall est mesurée entre A et C. Une fois la résistivité de l'échantillon et la tension de Hall obtenues, la concentration de dopant actif et la mobilité de conduction de l'échantillon étudié sont calculées. Avant toute mesure, la qualité de tous les contacts est testée en effectuant une mesure de résistance. Ces contacts doivent être ohmiques pour assurer une mesure précise. Les courbes $I = f(V)$ entre les contacts A/B et C/D sont alors tracées, l'obtention de droites passant par l'origine atteste de l'ohmicité des contacts. Les mesures effectuées ont parfois donné des tension de Hall fluctuantes. Ce manque de reproductibilité peut être attribué à la nature des contacts, à la forte concentration en dopant de nos échantillons, la faible mobilité des porteurs voire la mauvaise qualité cristalline pour certains films.

2.2.3.3 Mesures I-V

Les mesures I-V ont été effectués au GREMI à partir d'un dispositif deux pointes. Le schéma électrique de mesure est représenté sur la figure 2.14.

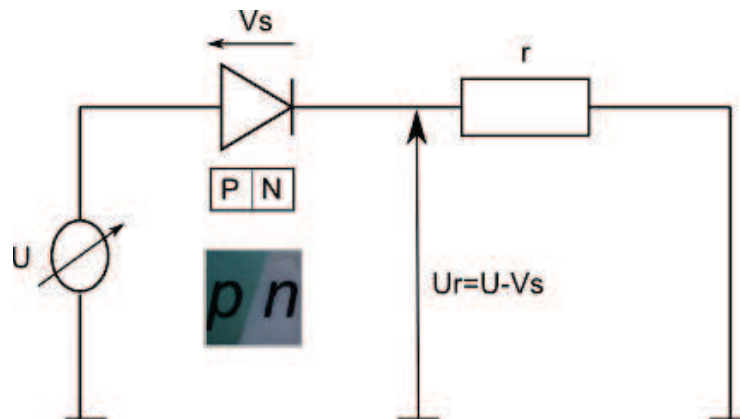


Figure 2.14: Schéma électrique des mesures $I - V$ des jonctions $p - n$

Une tension variable entre -6 et 6 V est injectée à travers la jonction $p - n$. Lorsque la tension U dépasse la tension de seuil V_s de la jonction $p - n$, on enregistre une tension U_r aux bornes de la résistance r dont la valeur est fixée à 2,7 ou 27 $k\Omega$. L'équation 2.1 permet de remonter à l'intensité i . On obtient ainsi la caractéristique I-V de la jonction $p - n$.

$$i = \frac{U_r}{r} = \frac{U - V_s}{r} \quad (2.1)$$

2.2.4 Propriétés optiques

Les propriétés optiques et spectroscopiques des couches minces TiO_x dopés et non dopés sont d'une grande importance dans cette thèse, du fait des potentielles applications pour l'électronique transparente et de l'intégration des couches minces sur des cellules solaires silicium. Les propriétés optiques de transmission ont été enregistrées à partir de mesure de transmission dans l'UV-visible et le proche infrarouge et les valeurs de gap ont été déterminées par l'utilisation de la méthode de diagramme de TAUC.

2.2.4.1 Transmission UV Visible

Appareillage et mesure

Les mesures de transmission UV-Visible-proche infrarouge (PIR) ont été réalisées à l'institut PRISME à L'UT de Chartres avec l'aide de Nadia Sbaï et Olivier Véron. La transmission des films minces TiO_x a été évaluée sur des substrats de saphir et de LaAlO_3 poli 2 faces. Le principe de cette technique de caractérisation consiste à mesurer l'intensité I transmise à travers la couche mince pour toute une gamme de longueurs d'onde λ . Le montage est schématisé sur la figure 2.15.

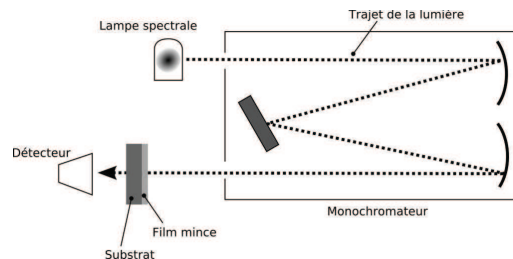


Figure 2.15: Principe des mesures de transmission UV-visible

Plusieurs lampes spectrales, émettant dans l'UV, le visible et le proche IR, sont placées successivement à l'entrée d'un monochromateur dont le but est de sélectionner une longueur d'onde. À la sortie du monochromateur, l'échantillon est éclairé par cette longueur d'onde et $I(\lambda)$ est mesurée après l'échantillon. Un exemple de mesure est reporté sur la figure 2.16. Les valeurs sont corrigées de l'absorption du substrat. La technique permet de quantifier la transparence des échantillons dans le visible, et la forte décroissance de la transmission aux courtes longueurs d'onde est associée aux transitions entre la bande de valence et la bande de conduction dans les semi-conducteurs. Les informations essentielles qu'il est possible d'obtenir sont, d'une part la valeur du gap pour un semi-conducteur, et d'autre part de savoir si le bas de la bande de conduction est en coïncidence avec le haut de la bande de valence (gap direct) ou non (gap indirect). Par ailleurs, les oscillations présentes dans le visible et proche IR sont reliées à l'épaisseur du film, mais ne se voient que lorsque le film est relativement épais (plusieurs centaines de nanomètres).

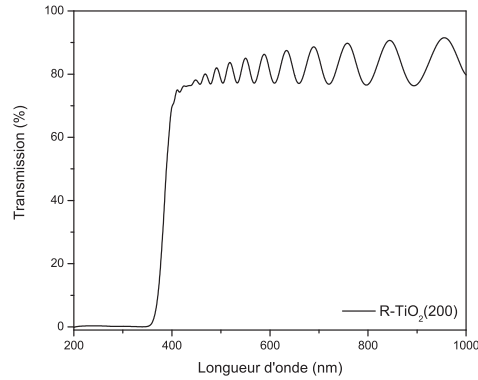


Figure 2.16: Exemple de spectre de transmission d'une couche mince rutile TiO_2 obtenu par *PLD* sur un substrat de saphir

Détermination de la valeur du gap optique

A partir de ces données, il est possible d'extraire le coefficient d'absorption α et, d'après le modèle de TAUC, la variation du coefficient d'absorption peut se diviser en trois régions:

- Une région de forte absorption ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$). Cette région correspond aux transitions optiques entre la bande de valence et la bande de conduction. Ces transitions sont responsables du front d'absorption vers $\lambda = 375 \text{ nm}$.
- Une région dans laquelle la variation de l'absorption est due aux états dans la queue de bande, pour $1 \text{ cm}^{-1} < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$
- Une région de faible absorption ($\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$) dans laquelle l'absorption est due aux défauts et impuretés présents dans le film.

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

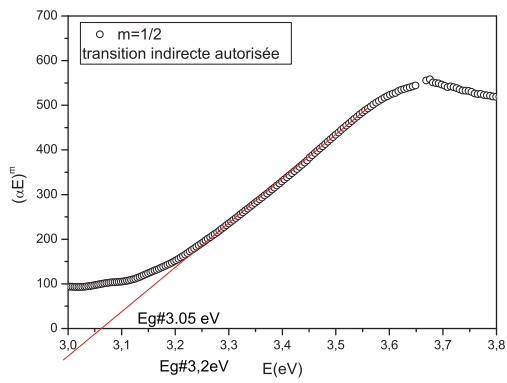
$$\alpha = B \times \frac{(\frac{hc}{\lambda} - E_g)^m}{E}$$

Dans cette formule, B est une constante, et m est un coefficient qui dépend du type de transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Les valeurs de m permises sont $1/2$ pour une transition directe autorisée, 2 pour une transition indirecte autorisée, $3/2$ pour une transition directe interdite et 3 pour une transition indirecte interdite. D'après les calculs de structure électronique, les structures rutile et anatase possèdent un gap indirect autorisé de $3,0 \text{ eV}$ et $3,2 \text{ eV}$, respectivement [63], ce qui correspond à $m = 1/2$. En traçant $(\alpha E)^{1/2}$ en fonction de E , la courbe doit donc présenter une partie linéaire, et l'extrapolation de cette section de droite pour $\alpha = 0$ donne la valeur du gap optique du matériau.

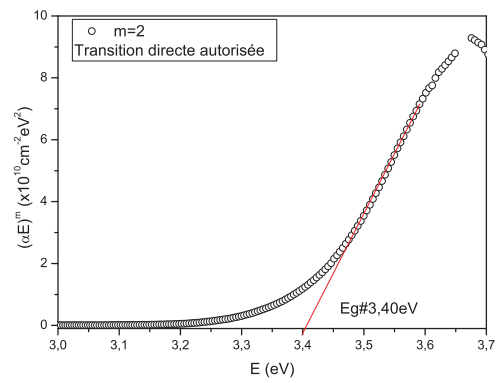
2.2.4.2 Mesure de photoluminescence

Appareillage et mesure

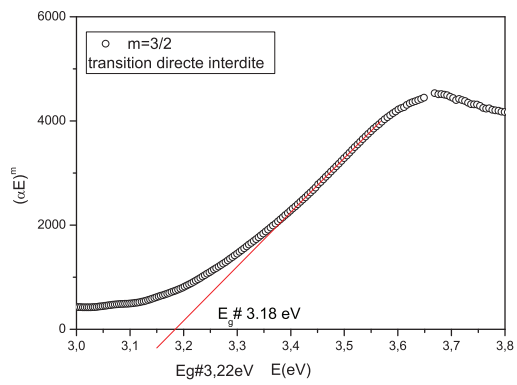
Les mesures de photoluminescence (PL) ont été réalisées sur l'équipement du CEMHTI, avec l'encadrement de Hakim Bahman et Esidor Ntsoenzok. Le schéma fonctionnel du dispositif de photoluminescence est illustré figure 2.18.



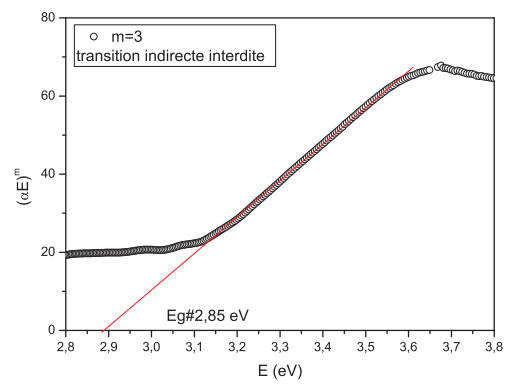
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 2.17: Détermination du gap optique d'un film de R-TiO₂ pour différentes hypothèses de transitions

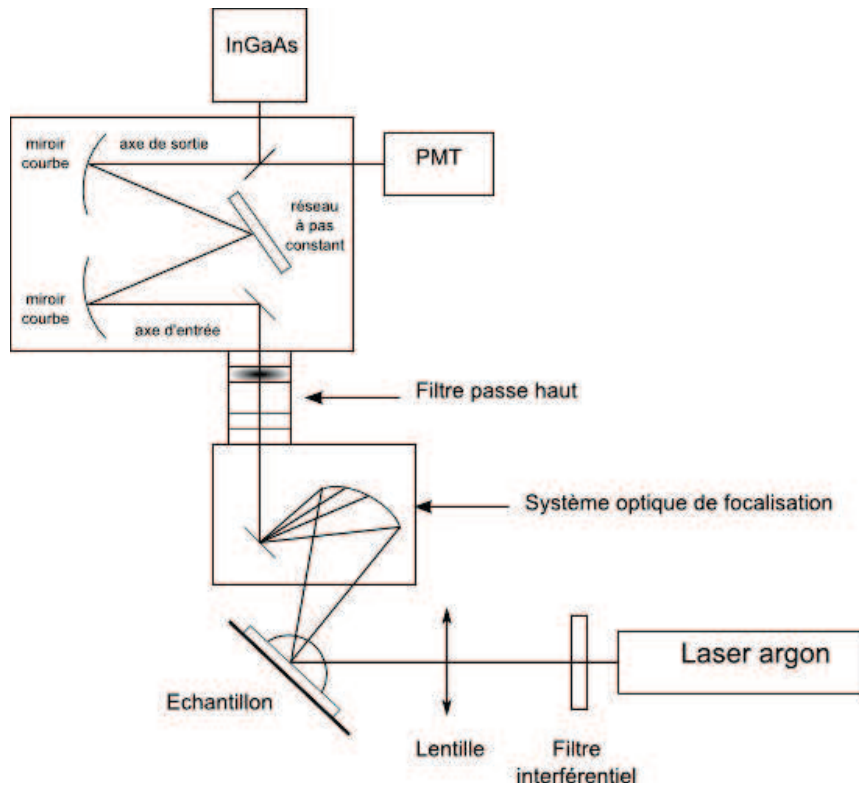


Figure 2.18: Schéma fonctionnel du dispositif de photoluminescence

La source d'excitation est un laser argon ionisé (Spectra-Physics) qui émet en continu jusqu'à 4 Watts. Les raies s'étalent de l'UV au visible. Il est possible de l'utiliser en mono-raie ou toutes raies (figure 2.19). Une excitation supérieure à la valeur du gap optique de l'oxyde de titane ($E_g=3,2 \text{ eV}$; $\lambda = 392 \text{ nm}$) est nécessaire pour exciter la matrice, et les seules raies disponibles dans la source laser argon sont situées aux longueurs d'onde $\lambda = 351,1 \text{ nm}$ et $\lambda = 363,8 \text{ nm}$.

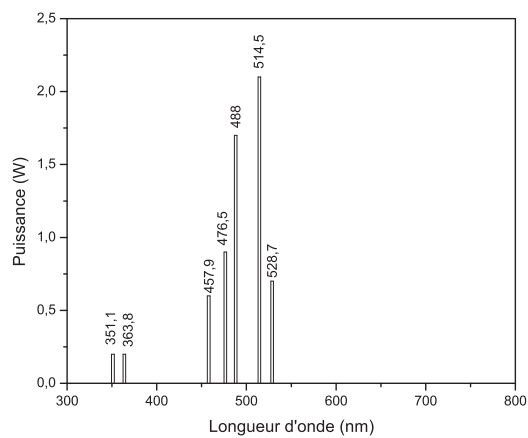


Figure 2.19: Longueur d'onde et puissance relative des raies du laser argon 4 Watts

Dans le cas de notre étude, seule la raie située à 363,8 nm a été utilisée pour exciter la matrice d'oxyde de titane et évaluer la conversion de photons des échantillons. Un filtre interférentiel (XL32-364nb2) centré en $\lambda = 364\text{nm} \pm 2\text{nm}$ permet d'éliminer les raies non désirées du laser argon. Une fois la longueur d'onde sélectionnée, le faisceau laser est focalisé sur le film mince par une lentille cylindrique. L'échantillon est placé sur un support en cuivre à deux degrés de libertés x,y permettant le déplacement de l'échantillon via des vis micrométriques. L'angle d'incidence entre le faisceau laser incident et l'échantillon peut être modulé entre 0° et 90° , suivant les besoins de l'étude. Le dispositif de photoluminescence est également composé d'un système de refroidissement à cycle fermé utilisant l'hélium gazeux comme substance réfrigérante, autorisant des mesures de PL de la température ambiante à 4 Kelvin. Le dispositif ayant un système de contrôle en température, il est possible de réaliser des mesures en fonction de la température entre 4 K et 300 K.

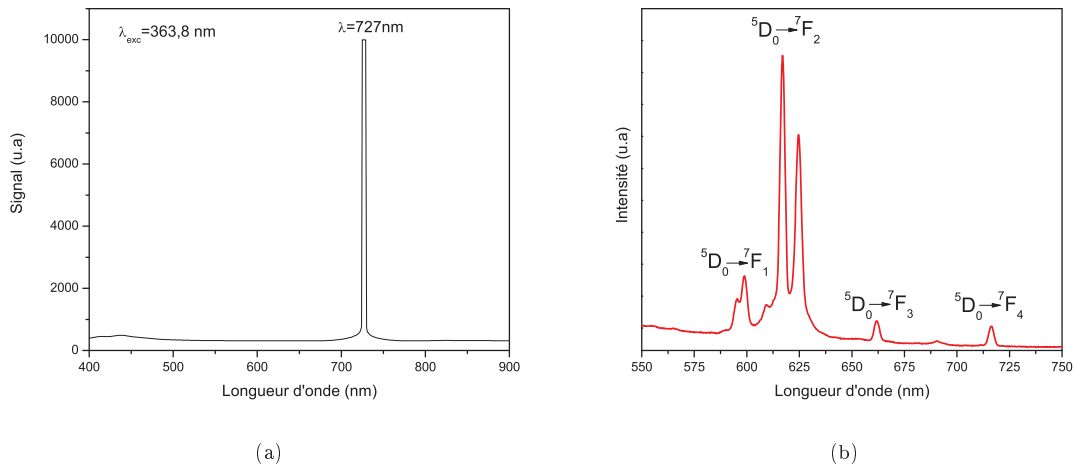


Figure 2.20: Spectres de PL obtenus pour un échantillon $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (a) sans et (b) avec filtre passe haut

Le signal émis est collecté par un système de focalisation qui permet de récolter l'ensemble de la PL émise par l'échantillon. Un filtre passe haut, situé entre le système de focalisation et le système de diffraction, élimine la longueur d'onde principale du laser situé 363,8 nm. Ce filtre est absolument nécessaire pour ne pas obtenir des raies à $n \times 363,8\text{ nm}$ ($\lambda = 727,4\text{ nm}$ et $\lambda = 1091,4\text{ nm}$) qui peuvent venir se superposer à d'autres raies (fig. 2.20a).

Le signal lumineux émis est ensuite analysé par le spectromètre iHR320 (Jobin-Yvon) composé d'un monochromateur, d'un photomultiplicateur (PMT) et d'un détecteur InGaAs. Un monochromateur de type "Czerzy-Turner" est utilisé pour séparer le flux luminescent obtenu en un faisceau monochromatique afin d'obtenir un spectre de photoluminescence de l'intensité en fonction de la longueur d'onde. Deux réseaux à pas constant sont disponibles. Le réseau, dont la réponse maximale est centrée en 500 nm ($1200\text{ traits}\cdot\text{mm}^{-1}$), est utilisé pour les mesures dans le visible tandis que le réseau centré en 1200 nm ($900\text{ traits}\cdot\text{mm}^{-1}$) est utilisé pour les acquisitions entre 900 et 1500 nm.

Deux détecteurs sont disponibles pour enregistrer les spectres de PL: le(PMT) dont la gamme de mesure est située entre 390 et 800 nm, et l'InGaAs dont la gamme de mesure est située entre 800 et 1500 nm. Le dispositif expérimental, mis à notre disposition par le CEMTHI pour nos mesures de photoluminescence, est suffisant pour évaluer le transfert d'énergie de la matrice TiO_2 vers les ions terres rares. En effet, la longueur d'onde d'excitation

du laser argon disponible ($\lambda = 363.8 \text{ nm}$) est adaptée pour exciter les matrices A-TiO₂ ($\lambda = 392 \text{ nm}$) et R-TiO₂ ($\lambda = 413 \text{ nm}$). Les mesures qualitatives concernant la photoluminescence des ions terres rares pourront être réalisées entre 390 et 1500 nm, grâce aux détecteurs PMT et InGaAs.

La comparaison de l'intensité des spectres de PL doit être effectuée avec précaution. En effet, le signal enregistré dépend du positionnement de l'échantillon et de l'angle d'incidence du faisceau. Les conditions d'acquisition variant d'une campagne d'expériences à l'autre, il conviendra d'être prudent dans la comparaison quantitative des spectres de photoluminescence. Une évaluation quantitative entre nos films minces est cependant possible si la position du porte-échantillon est maintenue fixe. En effet, des acquisitions effectuées à plusieurs jours d'intervalle sur des échantillons de TiO₂:Nd³⁺ ont montré une reproductibilité des résultats lorsque la géométrie n'est pas modifiée. Il est donc possible de comparer l'intensité des raies de PL de divers échantillons. Pour plus de rigueur et pour limiter les erreurs de mesures, l'évaluation de la quantité de PL émise par les couches minces de TiO₂:Ln³⁺ présentées dans le chapitre *couche de conversion UV → NIR* a été effectuée sur des acquisitions réalisées pour une même géométrie et dans la même journée. Ainsi, le porte-échantillon a été maintenu fixe et les conditions expérimentales ont pu être conservées constantes pour toute cette campagne de mesure.

Concernant les autres mesures, nous ne nous risquons pas à faire des comparaisons quantitatives, les paramètres ayant été modifiés pour chaque spectre de PL afin d'obtenir une résolution et une intensité optimum des raies de PL. La lumière émise étant proportionnelle à la quantité de matière, les spectres de PL ont tous été normalisés par l'épaisseur des films minces. Aucune mesure de durée de vie n'a pu être enregistrée du fait de la limitation de l'appareil.

Conclusion

Il est entendu que les techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de ces travaux de thèses présentent un certain nombre de limitations. Les résultats obtenus ont été nuancés et critiqués en fonction de ces limites pour chaque méthode de mesure. L'ensemble des données acquises grâce à ces techniques de caractérisations vont permettre de réaliser une corrélation entre la structure et la composition, et, les propriétés électrooptiques et spectroscopiques des films synthétisés.

La compréhension et la caractérisation des phénomènes régissant les propriétés chimiques et structurales des films d'oxyde de titane seront étudiées dans le chapitre *Croissance de film mince TiO_x* ($1.45 < x < 1.95$) et nous identifierons les effets des substrats et de la pression partielle d'oxygène sur la structure. Une grande partie de ce chapitre sera consacrée à l'identification d'une phase de composition TiO_{1.45}.

La description du comportement de conduction métallique, semi-conducteur et des transition métal-semiconducteur des films TiO_x non dopés et dopés par l'éléments niobium sera ensuite étudiée dans le chapitre *Couches minces pour l'électronique transparente*. La découverte d'un matériau de type *p* à partir du système Ti-O mènera à la réalisation d'une homojonction *p-n* transparente.

Enfin, la matrice d'oxyde de titane sera évaluée en tant que matrice hôte pour l'accueil d'ions terres rares Ln³⁺, et plus particulièrement sous l'aspect de la conversion de photon UV en photon NIR.

Chapitre 3

Croissance de couches minces de TiO_x ($1,45 < x < 2$) par *PLD* réactive

L'état de l'art effectué dans le chapitre *Contexte et état de l'art* a mis en évidence l'influence de la composition et des propriétés structurales sur les caractéristiques électriques et optiques des matrices A- TiO_2 et R- TiO_2 . L'objectif de ce premier chapitre expérimental est de vérifier et de maîtriser les effets des substrats et de la pression partielle d'oxygène sur les caractéristiques des films d'oxyde de titane, telles que la composition en oxygène et les propriétés structurales (qualité cristalline, orientation, épitaxie).

Dans un premier temps, la composition des films d'oxyde de titane obtenus pour les paramètres de croissance optimisés a été évaluée par la méthode spectroscopie des ions retrodiffusés Rutherford (RBS). L'étude a ensuite consisté à valider et vérifier les propriétés structurales des films obtenus sur les substrats de $LaAlO_3$ (100), $SrTiO_3$ (100), Al_2O_3 (0001) et (11-20), Si(100) et SiO_2 ($1,2\mu m$)/Si dans une gamme de pression d'oxygène définie entre 10^{-1} et $5 \cdot 10^{-7}$ mbar (vide limite de notre bâti de dépôt à $700^\circ C$). La vérification des phases à l'aide de la diffraction asymétrique a mené à la croissance d'une phase de composition $TiO_{1,45}$ non spécifiée jusqu'à présent dans les articles énonçant la croissance de films d'oxyde de titane à des pressions inférieures à 10^{-5} mbar. La démarche réalisée pour déterminer la structure de ce film de composition $TiO_{1,45}$ à partir de la diffraction asymétrique et des fiches JCPDS des polymorphes sera présentée en détail dans la deuxième partie de ce chapitre.

3.1 Composition des films de TiO_x ($1,45 < x < 2$)

La stoechiométrie des films minces d'oxyde de titane peut être contrôlée en fonction de la pression d'oxygène pendant la croissance. En effet, le flux d'atomes d'oxygène arrivant à la surface pendant la croissance du film dépend de la pression en oxygène (P_{O_2}). L'intégration d'oxygène dans le film mince d'oxyde peut ainsi être modulée. La composition en oxygène a été déterminée par des mesures RBS pour des films d'oxyde de titane réalisés à partir d'une cible de TiO_2 pour une gamme de P_{O_2} de 10^{-1} à $5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Les figures 3.1a et 3.1b présentent les spectres RBS de films d'oxyde de titane réalisés sur silicium pour des P_{O_2} de 10^{-1} et $5 \cdot 10^{-7}$ mbar, respectivement. La simulation des spectres expérimentaux à l'aide du logiciel RUMP a permis de remonter à la composition en oxygène des films de TiO_x en fonction de P_{O_2} .

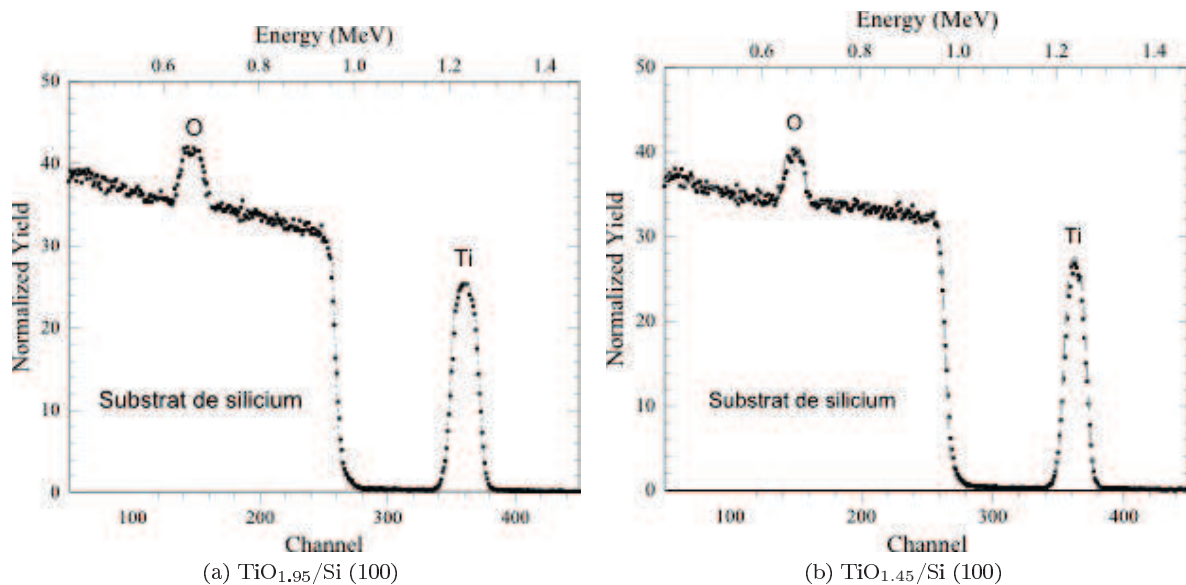


FIGURE 3.1 – Spectres RBS de films TiO_x réalisés sur un substrat de silicium à (a) 10^{-1} mbar ($x=1,95$) et (b) $5 \cdot 10^{-7}$ mbar ($x=1,45$)

L'évolution du ratio $[O]/[Ti]$ en fonction de la P_{O_2} met en évidence une variation de composition $TiO_{1.95}$ à $TiO_{1.45}$ (fig.3.2). Pour la gamme de P_{O_2} 10^{-1} - 10^{-5} mbar, le ratio $[O]/[Ti]$ présente une évolution linéaire de $TiO_{1.95}$ à $TiO_{1.75}$, similaire à celle rencontrée dans nos précédents travaux [31]. Pour les P_{O_2} plus basse, le ratio $[O]/[Ti]$ est diminué et mène à des films de composition $TiO_{1.45}$ pour une $P_{O_2} = 5.10^{-7}$ mbar. L'erreur sur la composition en oxygène des films TiO_x est de 2 %, soit une erreur de $\pm 0,03$. Pour plus de lisibilité et afin de distinguer les films entre eux, on pourra noter les films par leur stœchiométrie TiO_x (ex : on notera TiO_2 les films réalisés à 10^{-1} mbar et $TiO_{1.45}$ les films obtenus 5.10^{-7} mbar)

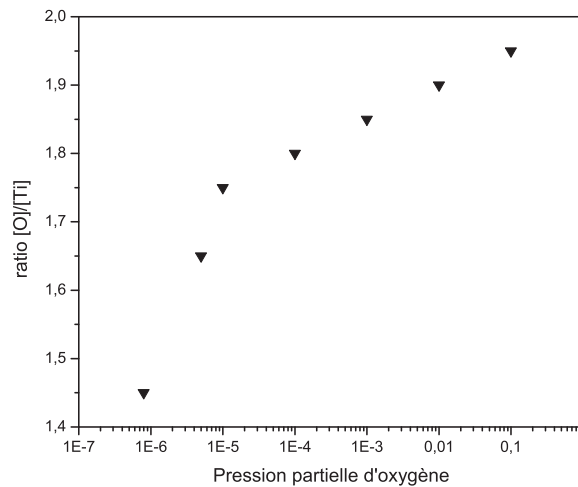


FIGURE 3.2 – Evolution du ratio $[O]/[Ti]$ en fonction de la pression en oxygène (P_{O_2})

3.2 Propriétés structurales des couches minces TiO_x ($1,45 < x < 2$)

Dans le chapitre concernant les couches de conversion de photons UV vers le proche IR, les polymorphes A- TiO_2 et R- TiO_2 serviront de matrice d'accueil pour les ions Ln^{3+} . Pour mener cette étude, les propriétés structurales ont besoin d'être strictement contrôlées. Pour des mêmes conditions de dépôt, il est possible d'obtenir des films d'oxyde de titane de stœchiométrie TiO_2 constitués de rutile, d'anatase ou de mélange des deux phases, les films pouvant être polycristallins (sans orientation préférentielle) ou épitaxiés. Le tableau 3.1, tiré de l'article de Yamamoto [63], expose l'influence des substrats sur la nature et l'orientation de la phase pour des dépôts réalisés à 5.10^{-2} mbar et à 500 °C. Pour des mêmes conditions de dépôt, il est possible de faire croître des films d'anatase composés de cristallites (004) sur les substrats de $LaAlO_3$, de $SrTiO_3$, $(La,Sr)(Al,Ta)O_3$, MgO et YSZ , et des films de rutile composés de cristallites (110) ou (100) sur les substrats de Al_2O_3 orientés (1-102) (11-20) (10-10) et (0001). La croissance de TiO_2 sur un substrat de silicium pour une température de 650 °C, une P_{O_2} de 10^{-1} mbar et une fluence de 4 $J.cm^{-2}$, engendre la formation d'un film polycristallin avec une croissance préférentielle selon le plan dense (110) rutile [133]. La croissance de films d'oxyde de titane sur des substrats de Al_2O_3 (0001) et Al_2O_3 (10-10) et de $LaAlO_3$ (100) a déjà été étudiée par notre équipe [30, 31], mais sur un autre bâti expérimental.

TABLE 3.1 – Tableau récapitulatif de l'orientation des films minces d'oxyde de titane selon la nature du substrat pour une température de $500^\circ C$ à une pression partielle d'oxygène de 5.10^{-2} mbar [63]

Substrat	Film	Croissance du film/substrat	Orientation du film/substrat	Largeur à mi-hauteur	Discordance structurale
LaAlO ₃	A	(001)/(100)	[100] [001]	0.079	0.13%
	A et R	Poly/(110)			
SrTiO ₃	A	(001)/(100)	[100] [001]	0.794	3.06%
	A et R	Poly/(110)			
(La,Sr)(Al,Ta)O ₃	A	(001)/(100)	[100] [001]	0.815	2.14%
MgO	A	(100)/(100)	[010] [001] [001] [001]		
	R	Poly/(110)			
	R	Poly/(111)			
YSZ	A	(001)/(100)	[100] [110]	2.245	
Al ₂ O ₃	R	(100)/(0001)	[010] [100]		
	R	(100)/(0001)	[001] [210]		
	R	(101)/(11-20)		1.684	
	R	(101)/(1-102)		0.989	
	R	(101)/(10-10)		0.461	

Dans notre étude, nous avons décidé d'utiliser les substrats LaAlO₃ (100), Al₂O₃ (0001), Al₂O₃ (1-102), Si (100), SiO₂ (1,2 μm)/Si. Selon la littérature, le substrat LaAlO₃ conduit à la croissance d'un film d'anatase composé de cristallites (004), tandis que les substrats Al₂O₃ (10-10) et Al₂O₃ (0001) mènent respectivement à la formation d'un film composé de cristallites de rutile (101) et d'un film polyphasé composé de cristallites d'anatase (004) et de rutile (200). L'utilisation des substrats Si(100) et SiO₂(1,2 μm)/Si devrait mener à la croissance d'un film rutile polycristallin [133]. Les conditions de dépôts sont rappelées dans le tableau 2.4.

TABLE 3.2 – Conditions de dépôt optimisés des films de TiO₂

Paramètres de dépôt	
Fluence	4 J.cm ⁻²
Distance cible-substrat	45 mm
Température du porte-substrat	700 °C
Pression partielle d'oxygène (P_{O_2})	10 ⁻¹ mbar
Cible	TiO ₂

3.2.1 Propriétés structurales des films TiO₂

3.2.1.1 TiO₂ sur Si (100) et SiO₂(1,2 μm)/Si(100)

Un film de TiO₂ polycristallin est obtenu sur les substrats de Si (100), comme sur SiO₂(1,2 μm)/Si(100) (fig.3.3).

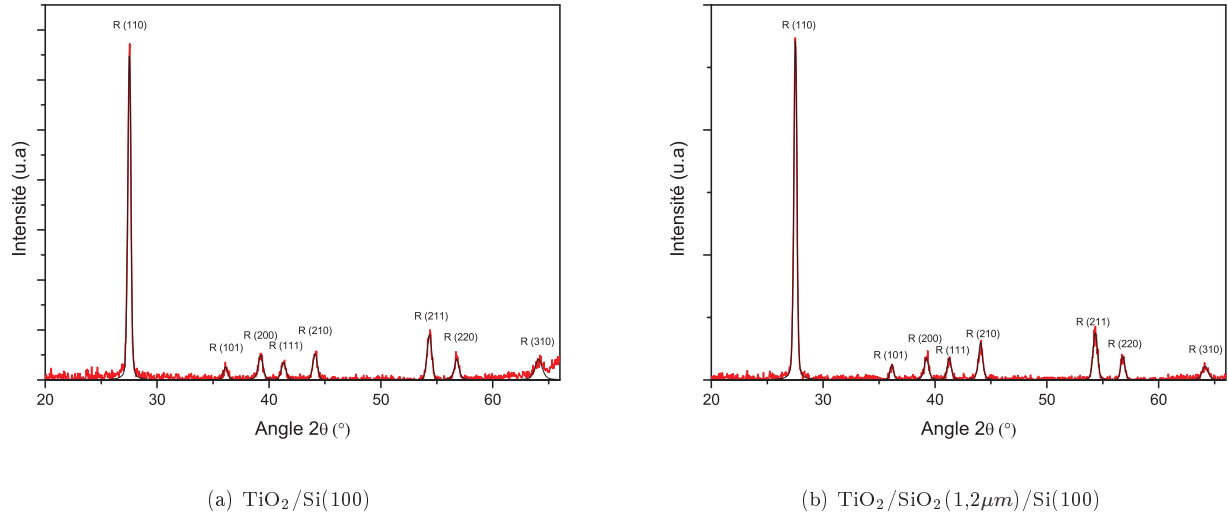


FIGURE 3.3 – Diagramme de diffraction X des films TiO_2 synthétisés sur les substrats de (a) Si (100) et (b) $SiO_2(1,2\mu m)/Si(100)$

Les pics de diffraction peuvent être indexés à l'aide de la fiche JCPDS de la phase rutile (21-1276) (tableau 3.3). Les positions 2θ expérimentales des pics correspondent - à un $\Delta 2\theta$ de 0,05 à 0,1° près - aux positions théoriques des plans (hkl) de la phase rutile. Les intensités relatives des pics des films minces TiO_2 sont du même ordre de grandeur. On constate que les intensités relatives théoriques et expérimentales ne sont pas du même ordre. La synthèse de films minces TiO_2 par *PLD* amène la croissance de films de rutile polycristallin avec une orientation préférentielle selon le plan dense (110) de la phase rutile. Les mêmes observations ont été relevées pour la croissance de TiO_2 sur un substrat de Si pour une température de 650°C, une P_{O_2} de 10^{-1} mbar et une fluence de 4 J.cm⁻², avec une croissance préférentielle selon le plan dense (110) rutile [133]. Les largeurs à mi-hauteur (*fwhm*) sont du même ordre de grandeur pour les deux films, entre 0.3° et 0.8°, et augmentent avec l'angle 2θ .

TABLE 3.3 – Identification et comparaison des raies de diffraction des films minces TiO_2 obtenus sur les substrats de Si(100) et $SiO_2(1,2\mu m)/Si(100)$

Rutile (n°21-1276)			$TiO_2/Si(100)$				$TiO_2/SiO_2(1,2\mu m)/Si(100)$			
Plan	2θ	$I_{théo}$	2θ	I_{exp}	$\Delta 2\theta$	<i>fwhm</i>	2θ	I_{exp}	$\Delta 2\theta$	<i>fwhm</i>
h k l	(°)	(%)	(°)	(%)	(°)	(°)	(°)	(%)	(°)	(°)
1 1 0	27.45	100	27.51	100	+ 0.06	0.33	27.51	100	+ 0.06	0.33
1 0 1	36.08	50	36.11	5	+ 0.03	0.48	36.14	6	+ 0.06	0.39
2 0 0	39.19	8	39.24	9	+ 0.05	0.46	39.22	7	+ 0.03	0.47
1 1 1	41.22	25	41.29	6	+ 0.07	0.51	41.26	8	+ 0.04	0.42
2 1 0	44.05	10	44.13	10	+ 0.08	0.48	44.08	12	+ 0.03	0.43
2 1 1	54.32	60	54.33	15	+ 0.01	0.49	54.32	16	0.00	0.47
2 2 0	56.64	20	56.76	9	+ 0.12	0.48	56.78	8	+ 0.14	0.43
0 0 2	62.74	10	*	*	*	*	*	*	*	*
3 1 0	64.04	10	64.02	7	- 0.02	0.78	64.14	7	+ 0.10	0.62

3.2.1.2 TiO_2 sur Al_2O_3 (0001)

L'utilisation des substrats Al_2O_3 (0001) pour la croissance de films minces TiO_2 à 10^{-1} mbar engendre la croissance d'un film de rutile composé uniquement de cristallites orientées (200) (fig.3.4a). Le résultat obtenu est en désaccord avec le résultat de notre précédente étude, où nous avons observé la croissance d'un film polyphasé anatase et rutile [30]. La figure 3.4b représente la figure de pôle (noté FDP) du plan (110) de la phase rutile ($2\theta = 27,5^\circ$) dans le cas d'un film R- $TiO_2(200)$. Six pôles bien définis sont visibles à un angle de déclinaison ψ_{exp} de $43,4^\circ$, non loin de la valeur attendue pour des cristallites de rutile orientées (200) ($\psi_{théo} = 45^\circ$). Le nombre non conventionnel de pôles (6 au lieu de 3) (fig3.4b) est, dans ce cas, lié à la présence de marches sur le substrat [30]. Ces six pôles présentent une large extension azimuthale et sont localisés à $\pm 30^\circ$ de la direction [110] du substrat de saphir.

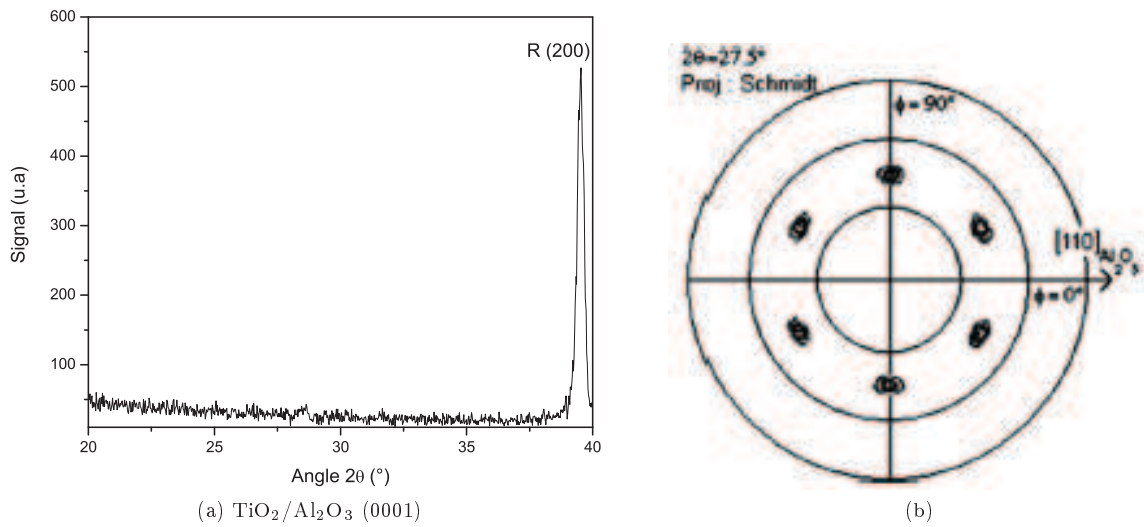


FIGURE 3.4 – (a) Diagramme DRX des films TiO_2 synthétisés sur Al_2O_3 (0001) (b) Figure de pôle du plan (110) de la phase rutile pour un film d'oxyde de titane composé de cristallites (200) obtenu sur un substrat de saphir (0001) à $700^\circ C$ sous une pression d'oxygène de 10^{-1} mbar [30]

On peut expliquer les orientations obtenues dans le cadre de la correspondance des réseaux cationiques ou anioniques du substrat et du film, ou par l'approche du désaccord des distances atomiques [134], dans laquelle m unités de réseau (de maille) du film coïncident avec p unités de réseau du substrat. Les valeurs m et p sont des nombres entiers pouvant satisfaire la relation $md_f \approx pd_s$ (ou $\frac{d_f}{d_s} \approx \frac{p}{m}$), d_f et d_s étant les distances atomiques respectives des directions parallèles du film et du substrat. Finalement, le désaccord de maille δ peut être défini par l'équation suivante [135] :

$$\delta = 2 \frac{md_f - md_s}{md_f + md_s}$$

Ces pôles sont la preuve de la croissance épitaxiale du film de rutile (200) sur le substrat Al_2O_3 (0001). On peut alors en déduire le schéma de l'interface film/substrat (fig.3.5). L'arrangement atomique de l'interface entre le film et le substrat permet de rechercher les relations d'épitaxie susceptibles de faire croître préférentiellement des cristallites de rutile (200). Trois relations d'épitaxie correspondent aux pôles enregistrés :

$$[010]_R // [10.0]_{c-s}; [001]_R // [210]_{c-s} \text{ (fig. 3.5a) et } [011]_R // [1-1.0]_{c-s} \text{ (fig. 3.5b)}$$

En considérant l'alignement des deux directions $[010]_R$ du rutile et $[10.0]_{c-S}$ du saphir, les valeurs d_f et d_s ($a_R = 0,459$ nm et $a_{c-S} = 0,476$ nm, respectivement) mènent à un désaccord de maille δ de 3,5 %, une valeur relativement élevée qui impose des contraintes dans la maille du rutile. Pour l'alignement de la direction $[001]_R$ du rutile avec la direction $[210]_{c-S}$, les valeurs d_f ($c_R = 0,296$ nm) et d_s ($a_{c-S}\sqrt{3} = 0,824$ nm) peuvent être reliées par $11d_f \approx 4d_s$. Dans ce cas, le désaccord de maille est égal à 1,2%.

La large extension azimutale est due à la présence d'une autre orientation dans le plan. En effet, la figure 3.5b présente une autre relation d'épitaxie possible, selon l'alignement suivant :

$$[011]_R // [1-1.0]_{c-S}$$

Cet arrangement atomique mène à un angle azimutal de $32,8^\circ$ observé entre le pôle (110) du rutile et la direction $[2-1.0]_{c-S}$ du saphir. Par conséquent, la valeur de l'angle entre les directions $[010]_R$ et $[10.0]_{c-S}$ dans ce plan est de $2,3^\circ$ (cf. figure 3.5b). Les distances respectives d_f et d_s mènent à la correspondance suivante $3d_f \approx 2d_s$ avec un désaccord de maille réduit égal à 0,6 %.

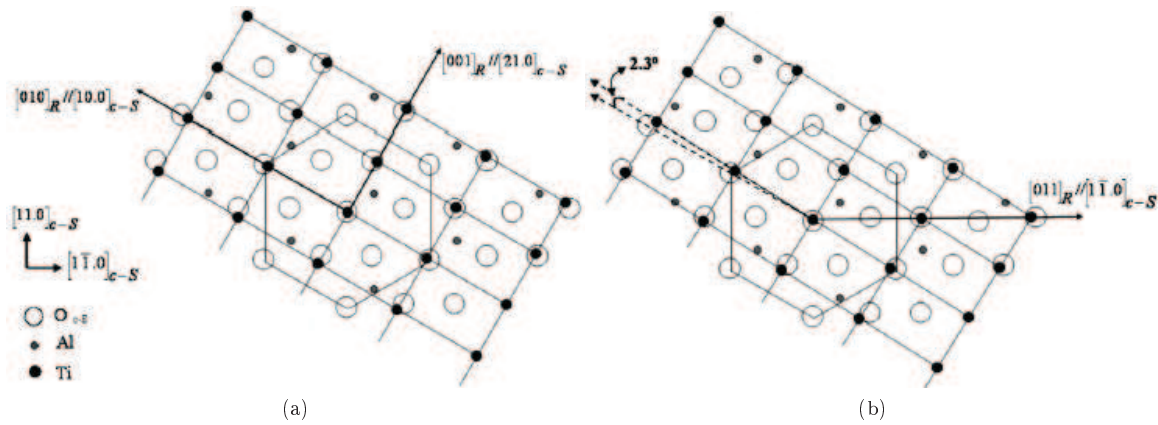


FIGURE 3.5 – Représentation schématique de l'interface dans le plan du rutile (200) et du Al_2O_3 (0001) pour la relation d'épitaxie (a) $[010]_R // [10.0]_{c-S}$ et $[001]_R // [210]_{c-S}$ et (b) $[011]_R // [1-1.0]_{c-S}$ [30]

En résumé, les relations épitaxiales du film de rutile sont réunies dans le tableau 3.4.

TABLE 3.4 – Relation d'épitaxie de film d'oxyde de titane sur Al_2O_3 (0001)

Phase	Texture	Orientation dans le plan	Relation d'accord de maille	Désaccord de maille (%)
Rutile	(200)	$[010]_R // [10.0]_{c-S}$	$1d_f \approx 1d_s$	$\delta = 3,5$
		$[001]_R // [210]_{c-S}$	$11d_f \approx 4d_s$	$\delta = 1,2$
Rutile	(200)	$[011]_R // [1-1.0]_{c-S}$	$3d_f \approx 2d_s$	$\delta = 0,6$

3.2.1.3 TiO_2 sur Al_2O_3 (1-102)

L'utilisation du substrat Al_2O_3 (1-102) pour la croissance de films minces TiO_2 à 10^{-1} mbar mène à la croissance d'un film de rutile composé de cristallites orientées (101). (fig.3.6).

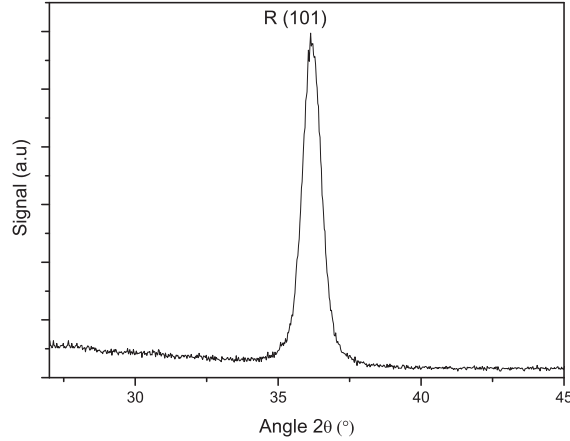


FIGURE 3.6 – Diagramme DRX d'un film TiO_2 synthétisés sur Al_2O_3 (1-102)

Le film de rutile (101) peut être orienté par rapport au substrat de saphir selon les alignements suivants :

$$[-101]_R \parallel [-1100]_{r-s} \text{ et } [010]_R \parallel [0001]_{r-s}$$

Le désaccord de maille de ces deux relations d'épitaxie sont de 0,91 % et 5,78 %, respectivement (cf tableau 3.5) [136].

TABLE 3.5 – Relation d'épitaxie de film d'oxyde de titane sur Al_2O_3 (11-20) [136]

Phase	Texture	Orientation dans le plan	Désaccord de maille (%)
Rutile	(101)	$[-101]_R \parallel [-1100]_{r-s}$	$\delta = 0,91$
		$[010]_R \parallel [0001]_{r-s}$	$\delta = 5,78$

3.2.1.4 TiO_2 sur $LaAlO_3$ (100)

Alors que l'on obtient un film rutile polycristallin dans le cas d'un substrat de $Si(100)$ et $SiO_2(1,2\mu m) / Si(100)$, l'utilisation d'un substrat de $LaAlO_3$ (100) (noté LAO) conduit à la croissance d'un film d'anatase composé de cristallites orientées (004) (fig.3.7a). La figure de pôle enregistrée (figure 3.7b) sur les plans de famille $\{101\}$ montre quatre pôles bien définis caractéristique de la relation épitaxiale classiquement observée entre la direction $[001]$ de l'anatase ($[001]_A$) et la direction $[001]$ du LAO ($[001]_{LAO}$). La similitude des positions du réseau d'oxygène de l'anatase avec le réseau d'oxygène du substrat suggère une croissance épitaxiale selon la direction observée.

$$(001)_A // (001)_{LAO} \text{ et } [001]_A \parallel [001]_{LAO}$$

L'apparition de cette phase orientée est due à la concordance des réseaux anioniques et/ou cationiques du film et du substrat. En effet, l'arrangement du réseau du film peut coïncider avec l'arrangement du réseau du substrat. Les relations d'épitaxie peuvent stabiliser une phase métastable par rapport à une phase thermodynamiquement stable. Ici, pour les mêmes conditions, la relation d'épitaxie qui relie la phase anatase au substrat de LAO (100) conduit à une stabilisation de la phase métastable anatase par rapport à la phase rutile.

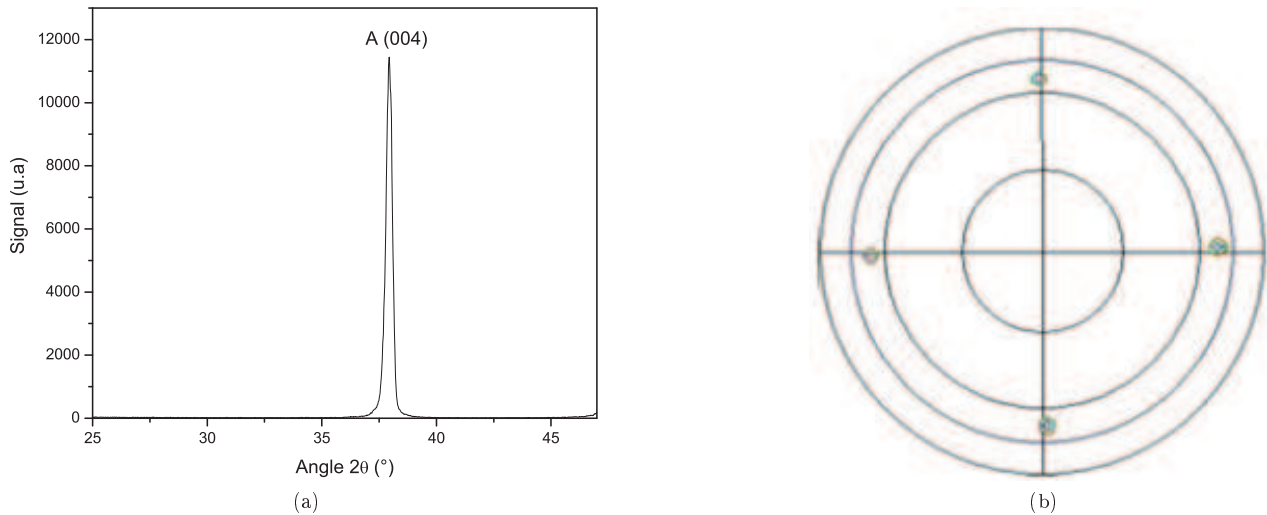


FIGURE 3.7 – (a) Diagramme DRX de TiO_2 obtenu sur LAO (100) (b) FDP du film anatase enregistrée pour l'angle $2\theta=25,3^\circ$ correspondant aux plans (101)

Il est bien connu que le substrat de LAO (100) mène à la croissance de film d'anatase de haute qualité cristalline sans rutile ni aucune autre phase d'oxyde de titane [137, 138, 63]. Ceci est dû à l'accord de maille dans le plan entre les plans (001) de LAO (0,379 nm) et (004) de l'anatase (0,378 nm) ($\delta \approx 0,1\%$). L'arrangement atomique des atomes dans les plans précédemment cités conduit à la formation d'un film épitaxié (fig.3.8).

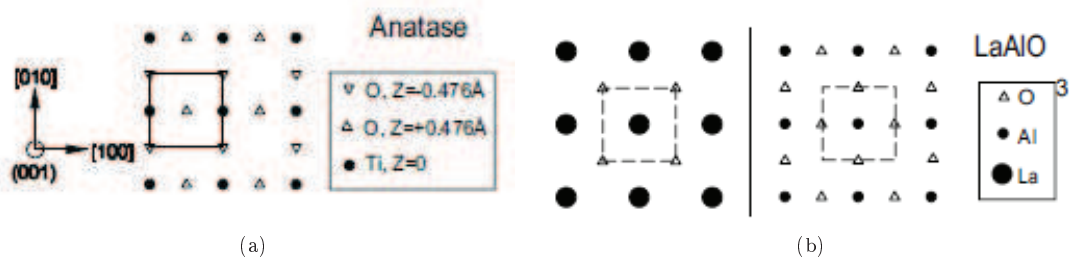


FIGURE 3.8 – Schéma de l'arrangement atomique (a) de l'anatase (001) et du (b) LAO (100) [64]

3.2.1.5 Discussions

Nous avons vérifié l'influence des substrats sur les propriétés structurales de films de TiO_2 pour les conditions de croissance du tableau 2.4. A 10^{-1} mbar et $700^\circ C$, nous sommes capables de faire croître des films d'anatase

épitaxiés (004), des films de rutile épitaxié (101), (200) et des films de rutile polycristallin. Le tableau 3.6 récapitule les propriétés structurales (nature de la phase, $fwhm$). La $fwhm$ - calculée pour les raies situées entre 36° et 39° - reflète la qualité cristalline du matériau. On préférera travailler avec les substrats de saphir orientés (0001). En effet, la qualité cristalline du matériau est meilleure pour le film rutile orienté (200) ($fwhm = 0,33^\circ$) par rapport au film rutile orienté (101) ($fwhm = 0,83^\circ$) et qu'elle est semblable à celle obtenue pour le film anatase (004) ($fwhm = 0,30^\circ$)

TABLE 3.6 – Tableau récapitulatif de l'orientation et de la $fwhm$ des films minces d'oxyde de titane TiO_2 selon la nature du substrat pour les conditions de dépôt du tableau 2.4

Substrat	Film	Texture	$fwhm(^\circ)$
$SiO_2(1,2\mu m)/Si$ (100)	R	polycristallin	0,47
Si (100)	R	polycristallin	0,46
$LaAlO_3$ (100)	A	(004)	0,30
Al_2O_3 (1-120)	R	(101)	0,83
Al_2O_3 (0001)	R	(200)	0,33

3.2.2 Influence de la P_{O_2} dans la gamme 10^{-1} - 10^{-5} mbar

La première partie de l'étude a mis en évidence l'influence du substrat sur les propriétés structurales des films de TiO_2 à 10^{-1} mbar pour une température de $700^\circ C$. Les relations d'épitaxie entre le substrat et les phases anatase et rutile permettent le contrôle de la structure du film pour des conditions de dépôt similaires.

Le contrôle de la P_{O_2} lors du dépôt permet de modifier la stœchiométrie des films d'oxyde, mais influence également la structure des films TiO_x . L'influence de la P_{O_2} sur la croissance des phases anatase ou rutile a déjà été mise en évidence par Kitazawa et al [137] et par notre équipe sur les substrats de LAO (100) et Al_2O_3 (00.1) [30, 31]. Le domaine expérimental étudié est relativement large (10^{-1} - 10^{-5} mbar). L'effet de la P_{O_2} montre une stabilisation de la phase rutile à très basse pression avec une sous stœchiométrie en oxygène de 25%. Chaque bâti expérimental étant unique, il est possible que la nature des phases et les domaines de P_{O_2} varient par rapport à ce qui est rapportée dans la littérature. Une étude similaire a donc été entreprise afin de connaître l'influence de la P_{O_2} sur différents substrats à une température de $700^\circ C$.

3.2.2.1 TiO_x sur Al_2O_3 (0001)

On a pu voir que les résultats concernant le film de TiO_2 obtenu à 10^{-1} mbar divergeaient par rapport aux résultats publiés par notre groupe (cf paragraphe 3.2.1.2). Là encore, les résultats sont divergents pour la gamme de pression 10^{-1} à 10^{-3} mbar. En effet des films polyphasés rutile/anatase étaient obtenus jusqu'à 10^{-3} mbar, puis la diminution de la P_{O_2} conduisait à la formation de film de rutile (200) pur pour les plus basses pressions (10^{-4} - 10^{-5}). La variation de P_{O_2} ne provoque pas de changement de phase pour les conditions expérimentales utilisées. Ainsi, les films synthétisés entre 10^{-1} et 10^{-5} mbar sont tous épitaxiés, monophasés et composés de cristallites de rutile (200) (fig 3.9). La présence d'un échantillon polyphasé rutile/anatase à 10^{-2} ou 10^{-3} mbar aurait pu mettre en doute la validité de nos échantillons, mais la reproductibilité de nos résultats et la présence d'une phase de rutile (200) de 10^{-1} à 10^{-5} mbar valident nos mesures.

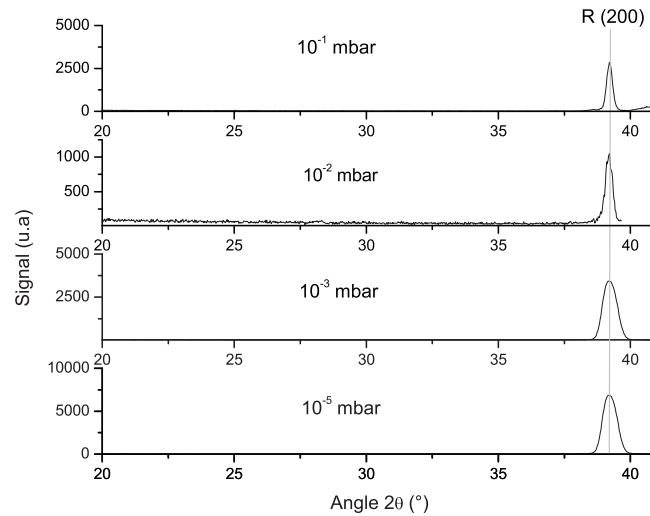


FIGURE 3.9 – Diagramme DRX de TiO_x non dopé sur Al_2O_3 (0001) en fonction de la P_{O_2} (10^{-1} - 10^{-5} mbar)

Le tableau 3.7 récapitule les positions angulaires 2θ et les $fwhm$ des films de rutile (200) obtenus pour la gamme de pression 10^{-1} - 10^{-5} mbar. On observe un décalage croissant de la position du pic de $2\theta = 39,20^\circ$ vers $2\theta = 39,12^\circ$ et une augmentation de 90 % de la $fwhm$ entre 10^{-2} et 10^{-3} mbar.

TABLE 3.7 – Position de l'angle 2θ et $fwhm$ des films de TiO_x obtenus sur Al_2O_3 (0001) pour la gamme de P_{O_2} de 10^{-1} à 10^{-5}

P_{O_2} (mbar)	Rutile (200) $2\theta = 39,19^\circ$	
	2θ ($^\circ$)	$fwhm$ ($^\circ$)
10^{-1}	39,20	0,26
10^{-2}	39,17	0,28
10^{-3}	39,15	0,52
10^{-5}	39,12	0,54

3.2.2.2 TiO_x sur $LaAlO_3$ (100)

On a pu voir que l'utilisation d'un substrat de LAO (100) engendre une croissance épitaxiale d'un film composé de cristallites d'anatase orientés (004) pour une pression de 10^{-1} mbar à $700^\circ C$ (cf sous partie 3.2.1.4). Les diagrammes DRX de la figure 3.10 montrent l'évolution structurale des films en fonction de la P_{O_2} . La variation de la P_{O_2} de 10^{-1} vers 10^{-5} mbar modifie les caractéristiques structurales des films de la phase anatase orientés (004) (10^{-1} - 10^{-2} mbar) vers la phase rutile orientée (200) et (110) (10^{-5} mbar), en passant par un film polyphasé constitué des deux phases anatase et rutile orientées (004) et (200), respectivement.

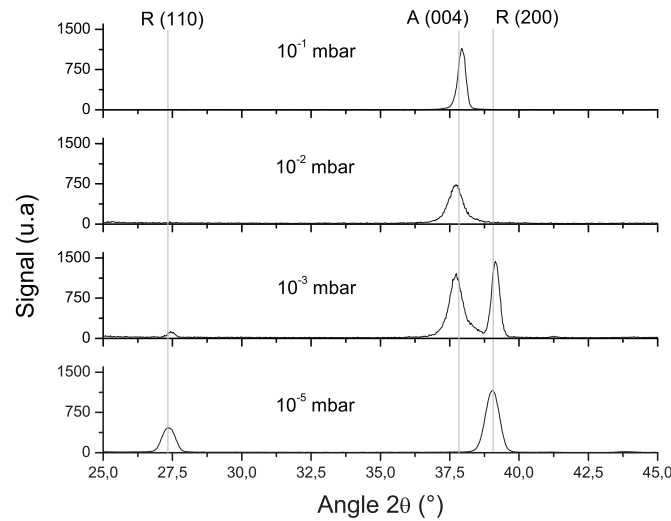


FIGURE 3.10 – Représentation des diagrammes DRX de films minces TiO_x obtenus sur $LaAlO_3$ (100) pour des P_{O_2} comprises entre 10^{-1} et 10^{-5} mbar

Le tableau 3.8 réunit les positions angulaires 2θ et les $fwhm$ des films obtenus à 10^{-1} et 10^{-2} mbar. A 10^{-1} et 10^{-2} mbar, le film est composé d'anatase (004) à 100%. La position du pic du plan (004) de l'anatase TiO_2 ($2\theta = 37,84^\circ$) est en parfaite cohérence avec la position théorique du pic ($2\theta = 37,80^\circ$). La diminution de pression d'une décade n'a pas de conséquence sur la structure du film. La position $2\theta = 37,72^\circ$ et le doublement de la $fwhm$ de $0,31^\circ$ à $0,60^\circ$ peuvent être imputés à la sous stœchiométrie en oxygène introduite dans le film, qui génère des défauts (lacunes d'oxygène et ions Ti^{3+}).

TABLE 3.8 – Position de l'angle 2θ et $fwhm$ des films de TiO_x obtenus sur LAO (100) aux P_{O_2} 10^{-1} et 10^{-2} mbar

		Indice		P_{O_2} (mbar)				
				10^{-1}		10^{-2}		
2θ ($^\circ$)	Phase	h	k	l	2θ ($^\circ$)	$fwhm$ ($^\circ$)	2θ ($^\circ$)	$fwhm$ ($^\circ$)
37,80	Anatase	0	0	4	37,84	0,31	37,72	0,60

A 10^{-3} mbar, on obtient un mélange de phases anatase et rutile. La position 2θ et la $fwhm$ du plan de (004) de l'anatase ne sont pas modifiées. La position des pics de rutile est similaire aux positions théoriques, et la $fwhm$ est 35 % plus petite que celle de l'anatase. A cette pression, les défauts structuraux semblent être moins élevés ou mieux compensés dans la phase rutile par rapport à la phase anatase.

La croissance à 10^{-5} mbar conduit à un film composé principalement de cristallites de rutile (200) et (110). Les positions des pics des plans de rutile (110), (200) et (111) sont tous décalés vers les petits angles d'une valeur de $\Delta 2\theta$ égale à $0,10$; $0,12$ et $0,14^\circ$ par rapport aux positions 2θ du film réalisé à 10^{-3} mbar. La valeur des $fwhm$ progresse de 61, 60 et 30 %. On voit clairement que la diminution de la P_{O_2} privilégie une croissance de rutile orientée (200) et selon le plan dense (110). Par ailleurs, les cristallites de rutile (110) sont de plus en plus présentes lorsque la pression d'oxygène diminue, étant donné que les intensités relatives passent de 9 % pour 10^{-3} mbar à 64 % pour

10^{-5} mbar (tableau 3.9). L'obtention d'un film orienté (200) et (110) à basse pression met en évidence la stabilité de la phase rutile par rapport à la phase anatase. Les résultats obtenus dans le cadre du substrat LAO (100) sont similaires à ceux publiés par notre équipe en 2008 [31].

TABLE 3.9 – Position de l'angle 2θ , intensité relative I_{exp} et $fwhm$ des films TiO_x obtenus pour une pression partielle d'oxygène de 10^{-3} et 10^{-5} mbar

2θ (°)	Phase	Indice			P_{O_2} (mbar)					
		h	k	l	10^{-3}			10^{-5}		
					2θ (°)	I_{exp}	$fwhm$ (°)	2θ (°)	I_{exp}	$fwhm$ (°)
27,45	Rutile	1	1	0	27,45	9	0,33	27,35	64	0,53
37,80	Anatase	0	0	4	37,72	84	0,56	*	*	*
39,19	Rutile	2	0	0	39,16	100	0,35	39,04	100	0,56
41,22	Rutile	1	1	1	41,29	3	0,45	41,15	1	0,58

Les orientations préférentielles obtenues sur LAO (100) en fonction de la pression sont décrites en détail dans la suite de cette partie. Les travaux réalisés par notre équipe ont montré l'existence des relations d'épitaxie avec le substrat. La figure 3.11 présente les FDPs de la famille de plan {110} du rutile ($2\theta = 27,5^\circ$) enregistrées pour les films obtenus à 10^{-4} et 10^{-5} mbar.

Les pôles observés en figure 3.11 correspondent aux cristallites du rutile et présentent différentes relations d'épitaxie dans le plan. Trois types de cristallites peuvent être identifiés et sont légendés (A), (B) et (C) dans la figure 3.11c. La figure de pôle enregistrée à 10^{-5} mbar (fig.3.11b) ne présente que deux types de cristallites (A et B). Dans la figure 3.11a et 3.11b, les pôles notés (A) des plans (110) de la phase rutile sont situés à un angle de déclinaison ψ_{exp} de $43,4^\circ$, c'est-à-dire proche de la valeur attendue pour un film de rutile ($\psi_{théo}=45^\circ$) dont les cristallites sont orientés (200). La position azimutale φ_{exp} est de $13-14^\circ$ par rapport à l'axe [001] du LAO. Les autres pôles (A) sont déduits par rotation de 90° du fait de la symétrie cubique du substrat. En accord avec la maille rectangulaire du plan rutile (200), la position azimutale φ des pôles (A) peut être due aux relations d'épitaxie suivantes :

$$[001]_R \parallel [014]_{LAO}, [010]_R \parallel [0-14]_{LAO}$$

L'interface entre le LAO et le rutile menant au pôle (A) est décrite dans la figure 3.12. On peut voir que les directions [001] du rutile et [001] du LAO sont séparées par un angle de 14° . Une telle relation d'épitaxie peut expliquer la localisation des pôles (A) à la position $\varphi = 13 - 14^\circ$. Cependant, la large extension des pôles (A), présente sur la figure 3.11a, pose la question d'une autre possibilité d'orientation dans le plan. Dans ce réseau, il est possible d'aligner les directions [011] du rutile et [011] du LAO, ce qui correspond à la relation d'épitaxie suivante :

$$[011]_R \parallel [011]_{LAO}$$

La comparaison des valeurs de d_f et d_s donne lieu à un désaccord de maille δ raisonnable de 1,8 %. Cette orientation spécifique devrait induire un pôle à une position azimutale $\varphi = \pm 12,2^\circ$ par rapport à la direction [100] du substrat. Cette valeur peut être compatible avec l'extension des pôles (A) visible sur la figure 3.11b.

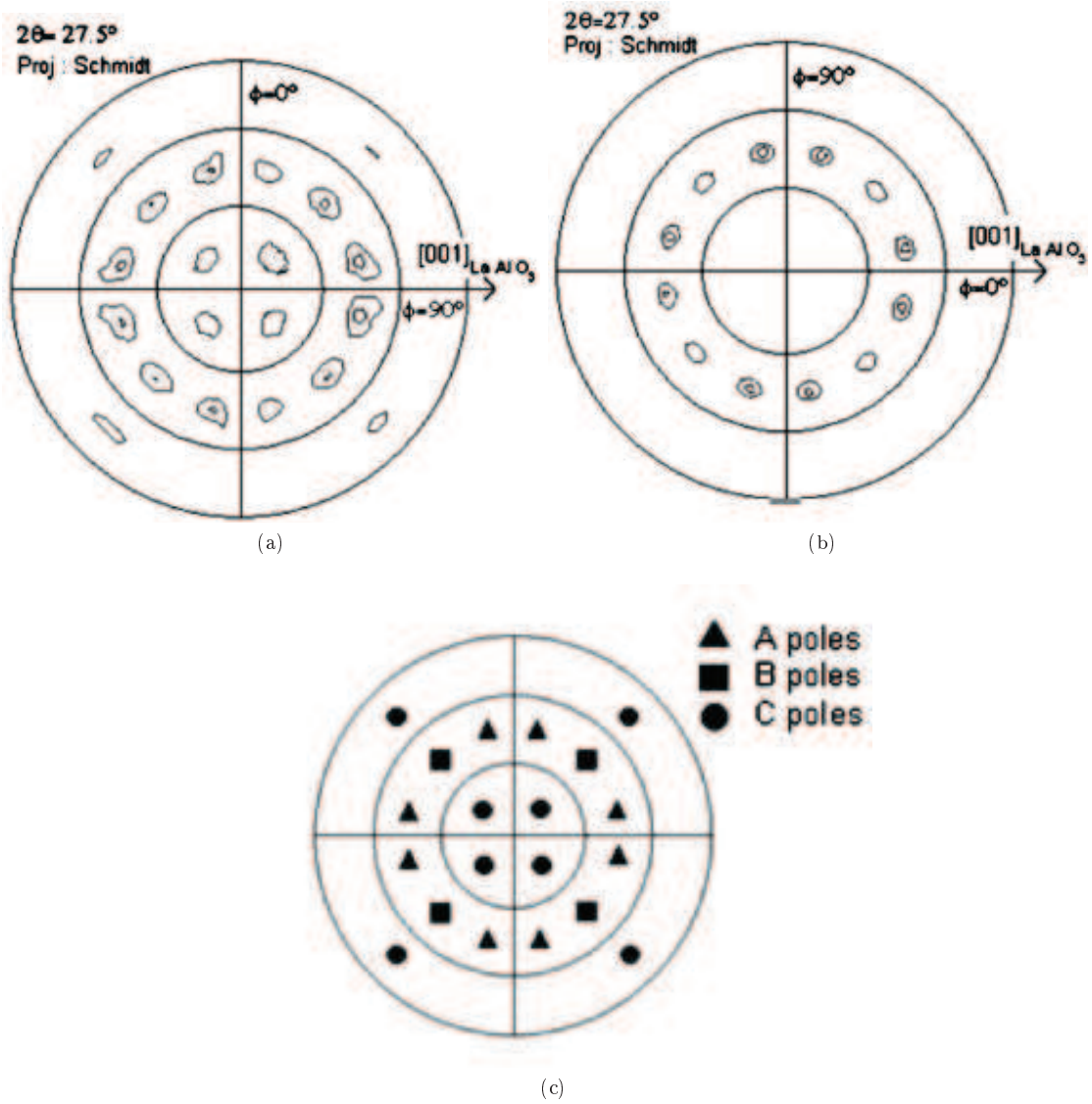


FIGURE 3.11 – Figures de pôle de la famille de plan $\{110\}$ de la phase rutile dans les films minces synthétisés à 700°C sous une pression partielle d'oxygène de (a) 10^{-4} mbar et (b) 10^{-5} mbar

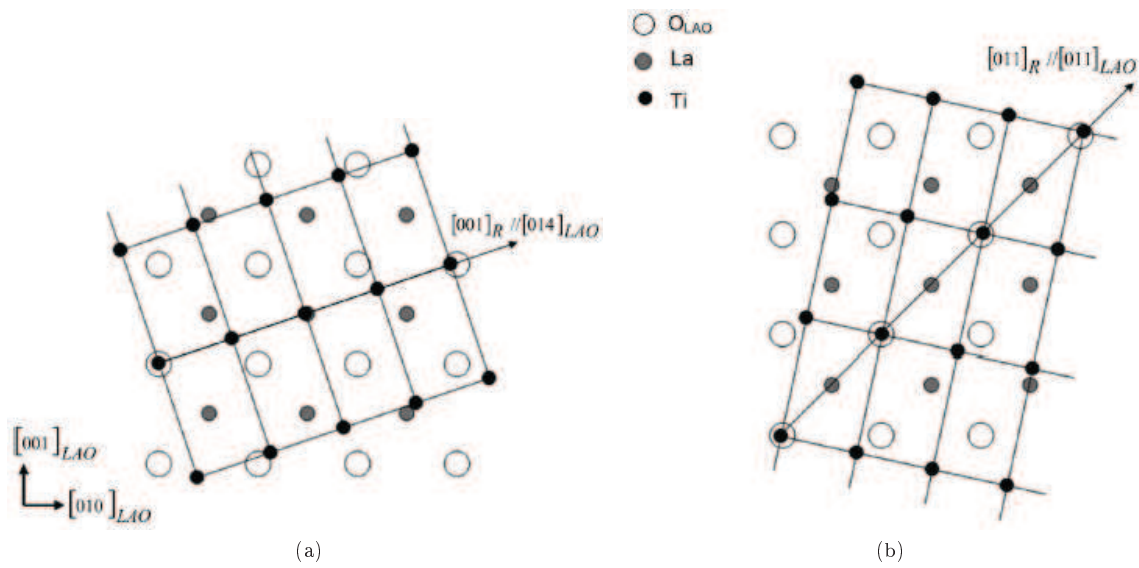


FIGURE 3.12 – Représentation schématique des relations d'épitaxie (a) $[001]_R || [014]_{LAO}$, $[010]_R || [0-14]_{LAO}$ et (b) $[011]_R || [011]_{LAO}$ [31]

Les pôles (B) du plan (110) observés dans les figures 3.11a et 3.11b attendus à un angle de déclinaison $\psi_{théo}$ de 45° pour des cristallites de rutile orientées (200) présentent une symétrie 4 et correspondent aux relations d'épitaxie suivantes :

$$[001]_R || [011]_{LAO}, [010]_R || [0-11]_{LAO}$$

L'arrangement atomique correspondant à ces orientations dans le plan est présenté sur la figure 3.13.

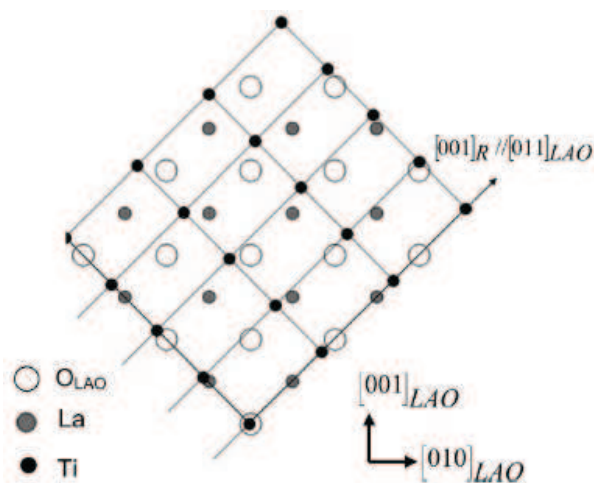


FIGURE 3.13 – Représentation schématique des relations d'épitaxie $[001]_R || [011]_{LAO}$, $[010]_R || [0-11]_{LAO}$ [31]

3.2.2.3 TiO_x sur $SrTiO_3$ (100)

La croissance de films de TiO_x sur des substrats de $SrTiO_3$ (100) pour les P_{O_2} 10^{-4} et 10^{-5} mbar conduit à des films composés de mélange de cristallites de rutile (200) et d'anatase (004) (fig.3.14).

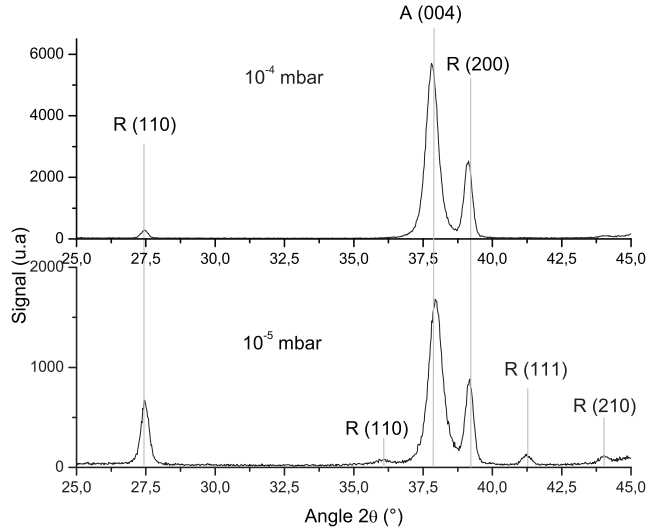


FIGURE 3.14 – Diagramme DRX de films TiO_x obtenus sur $SrTiO_3$ (100) pour les P_{O_2} 10^{-4} et 10^{-5} mbar

Ici, comme pour la croissance de films TiO_x sur LAO, la diminution de la P_{O_2} induit une augmentation de la proportion de la phase rutile dans le film. En effet, l'intensité relative I_{exp} du pic rutile (110) passe de 5 % pour le film à 10^{-4} mbar à 39 % pour le film à 10^{-5} mbar. Cependant, les films restent majoritairement constitués de cristallites anatase (004).

TABLE 3.10 – Position de l'angle 2θ , intensité relative I_{exp} et $fwhm$ pour les films TiO_x obtenus sur $SrTiO_3$ (100) à une P_{O_2} de 10^{-4} et 10^{-5} mbar

						P_{O_2} (mbar)				
		Indice		10^{-4}		10^{-5}				
2θ (°)	Phase	h	k	l	2θ (°)	I_{exp}	$fwhm$ (°)	2θ (°)	I_{exp}	$fwhm$ (°)
27,45	Rutile	1	1	0	27,44	5	0,32	27,46	39	0,35
36,08	Rutile	1	0	1	36,06	*	*	36,06	5	0,30
37,80	Anatase	0	0	4	37,82	100	0,50	37,95	100	0,58
39,19	Rutile	2	0	0	39,12	43	0,34	39,16	49	0,38
41,22	Rutile	1	1	1	41,21	*	*	41,23	7	0,37
44,05	Rutile	2	1	0	44,01	2	0,55	44,01	7	0,55

La stabilisation par épitaxie n'est pas suffisante pour obtenir un film d'anatase monophasé pour une température de $700^\circ C$ à 10^{-5} mbar.

$$(001)_A \parallel (001)_{STO} \text{ et } [100]_A \parallel [100]_{STO}$$

Pourtant, le désaccord de maille entre le substrat de STO (100) et l'anatase est de 3,1% (fig3.15).

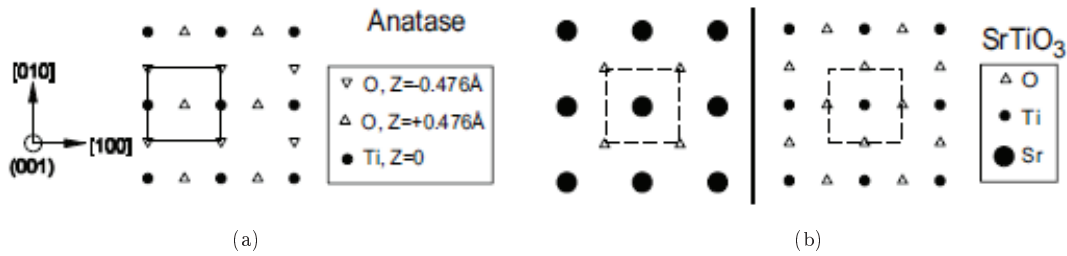


FIGURE 3.15 – Schéma de l'arrangement atomique des surfaces (a) anatase (001) et (b) STO (100)[64]

De plus, les résultats obtenus ne sont pas cohérents avec la littérature. En effet, bien que le rutile soit la phase thermodynamiquement stable à des températures supérieures à 650°C, des films anatase monophasés et épitaxiés ont été obtenus pour des pressions de 10^{-5} mbar jusqu'à des températures de 1000°C par *PLD* [139].

3.2.2.4 Discussions

La variation de la P_{O_2} a une influence non négligeable sur la position 2θ et la *fwhm* des pics de diffraction obtenus. Ces modifications peuvent être attribuées à la sous-stœchiométrie qui induit des défauts et une désorganisation structurale. Les films s'adaptent en diminuant leurs paramètres de maille (diminution de la position de l'angle 2θ). L'augmentation de la *fwhm* rend compte du taux de défauts et de la désorganisation des cristallites.

Au delà de ces modifications, et pour les conditions de dépôts utilisées, la diminution de la P_{O_2} favorise l'apparition de la phase rutile au détriment de la phase anatase. L'insertion importante de lacunes dans les films fait naître une compétition entre la croissance de film anatase (stabilisation par épitaxie), la croissance de rutile (stabilisation par épitaxie et minimisation de l'énergie car la phase est plus dense) et la croissance du plan dense de la phase rutile (110).

Les conditions de croissance utilisées n'ont pas permis d'obtenir des films d'anatase pure pour une pression 10^{-5} mbar. Cependant, les résultats montrent que le substrat le plus approprié pour la croissance d'un film d'anatase pure à 10^{-5} mbar est le SrTiO₃ (100). En résumé, le tableau 4.6 présente un récapitulatif des phases obtenues en fonction du substrat et de la pression d'oxygène.

TABLE 3.11 – Récapitulatif des phases et orientations obtenues pour les substrats de Al₂O₃ (0001), LaAlO₃ (100) et SrTiO₃ (100) en fonction de la pression partielle d'oxygène (10^{-1} - 10^{-5} mbar)

Substrats	Pression partielle d'oxygène (mbar)				
	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
Al ₂ O ₃ (0001)	R (200)	R (200)	*	R (200)	R (200)
LaAlO ₃ (100)	A (004)	A (004)	A (004) + R (200)	*	R (200); (110)
SrTiO ₃ (100)	*	*	*	R (200) + A (004)	R (200); (110) + A (004)

3.2.3 Cas particulier des films minces de composition TiO_{1.45}

L'enceinte utilisée peut atteindre une pression résiduelle entre 5 et $8 \cdot 10^{-7}$ mbar pour une température de 700°C. A cette pression partielle, une couche mince de stœchiométrie TiO_{1.45} est synthétisée. Les propriétés structurales

des films minces $TiO_{1.45}$ synthétisés sur les substrats précédemment utilisés sont présentées et comparées dans la suite de cette partie.

3.2.3.1 Sur SiO_2 ($1,2\mu m$)/Si

Comme pour les autres pressions partielles d'oxygène, le film $TiO_{1.45}/SiO_2(1,2\mu m)/Si$ obtenu est polycristallin. La figure 3.16 représente le diagramme DRX en incidence rasante du film $TiO_{1.45}$ sur $SiO_2(1,2\mu m)/Si$. Cette technique permet d'exalter l'intensité des pics et de révéler l'ensemble des pics caractéristiques du film mince. Les pics de diffraction issus de la déconvolution (ligne noire) ont été superposés sur le diagramme DRX brut (ligne grise et bruité). En insert de la figure 3.16a, est représenté le pic d'intensité principal. Cette raie a été isolée pour plus de lisibilité. En effet, l'intensité dix fois supérieure de cette raie rendait illisible le reste du diagramme de diffraction. On observe une orientation préférentielle selon le pic situé en $2\theta = 26,48^\circ$. Malgré un diagramme DRX bruité, on peut distinguer et déconvoluer le signal pour obtenir la position 2θ et l'intensité de chaque pic (tableau 3.12). On peut estimer la précision de la détermination de l'angle 2θ à $\pm 0,05^\circ$. La *fwhm* des raies du film $TiO_{1.45}/SiO_2(1,2\mu m)/Si$ est du même ordre que celle obtenue pour le film rutile polycristallin, ce qui indique une bonne qualité cristalline.

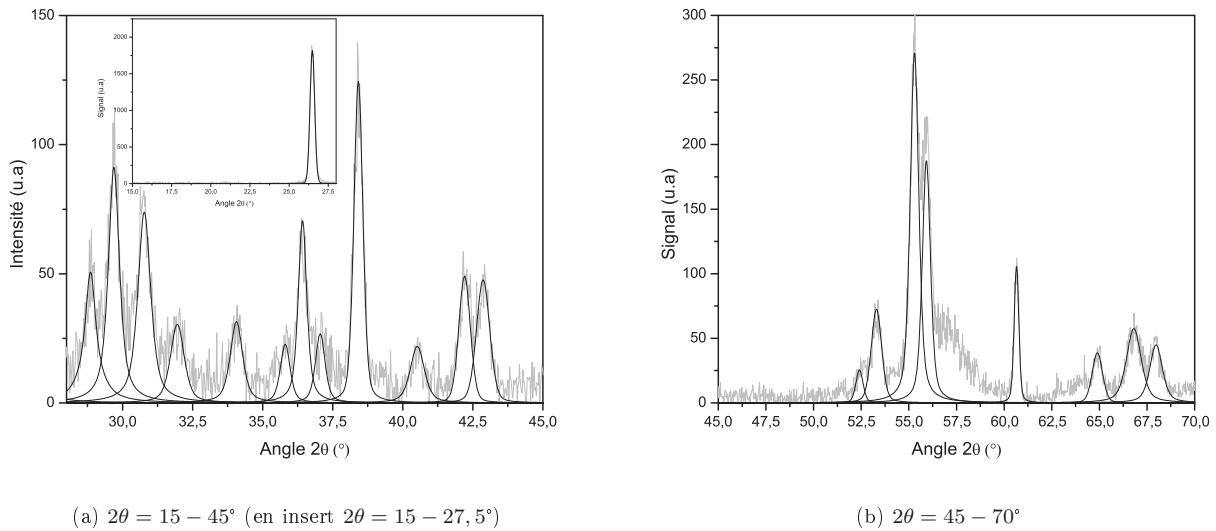


FIGURE 3.16 – Diagramme DRX de $TiO_{1.45}/SiO_2(1,2\mu m)/Si$

TABLE 3.12 – Position, *fwhm* et intensité relative des pics de diffraction du film mince $TiO_{1.45}/SiO_2(1,2\mu m)/Si$

2θ (°)	<i>fwhm</i> (°)	I (%)	2θ (°)	<i>fwhm</i> (°)	I (%)	2θ (°)	<i>fwhm</i> (°)	I (%)
26,48	0,35	100	37,05	0,41	1	55,92	0,51	10
28,86	0,49	3	38,41	0,38	7	57,12	0,99	3
29,69	0,47	5	40,52	0,59	1	60,65	0,29	6
30,77	0,54	4	42,20	0,48	3	64,90	0,64	2
31,95	0,58	2	42,87	0,55	3	66,81	0,92	3
34,06	0,52	2	52,41	0,45	1	67,98	0,78	2
35,80	0,41	1	53,30	0,64	4			
36,42	0,36	4	55,30	0,54	15			

La position des pics de diffraction est comparée aux positions théoriques des raies caractéristiques des phases TiO_2 rutile, anatase et brookite sur la figure 3.17. Parmi ces trois phases, aucune n'a la même empreinte cristallographique que le film $\text{TiO}_{1.45}/\text{SiO}_2$ ($1,2\mu\text{m}$)/Si. En effet, le pic principal situé en $2\theta = 26,48^\circ$ ne correspond à aucun plan de diffraction théorique. Les raies du plan rutile (110), anatase (101) et brookite (100) sont localisées aux angles $2\theta = 27,45^\circ$; $2\theta = 25,28^\circ$ et $2\theta = 25,68^\circ$ soit un décalage $\Delta 2\theta$ supérieur à 1° . De nombreux pics ne peuvent pas être indexés par ces trois phases comme les pics situés en $2\theta = 29,69^\circ$ et $2\theta = 34,06^\circ$ ou encore le pic en $2\theta = 60,65^\circ$. Par ailleurs, aucun pic de diffraction n'est obtenu pour le film polycristallin $\text{TiO}_{1.45}$ dans la gamme $2\theta = 45 - 50^\circ$ ce qui élimine les phases anatase et brookite qui contiennent un et plusieurs pics dans cette région.

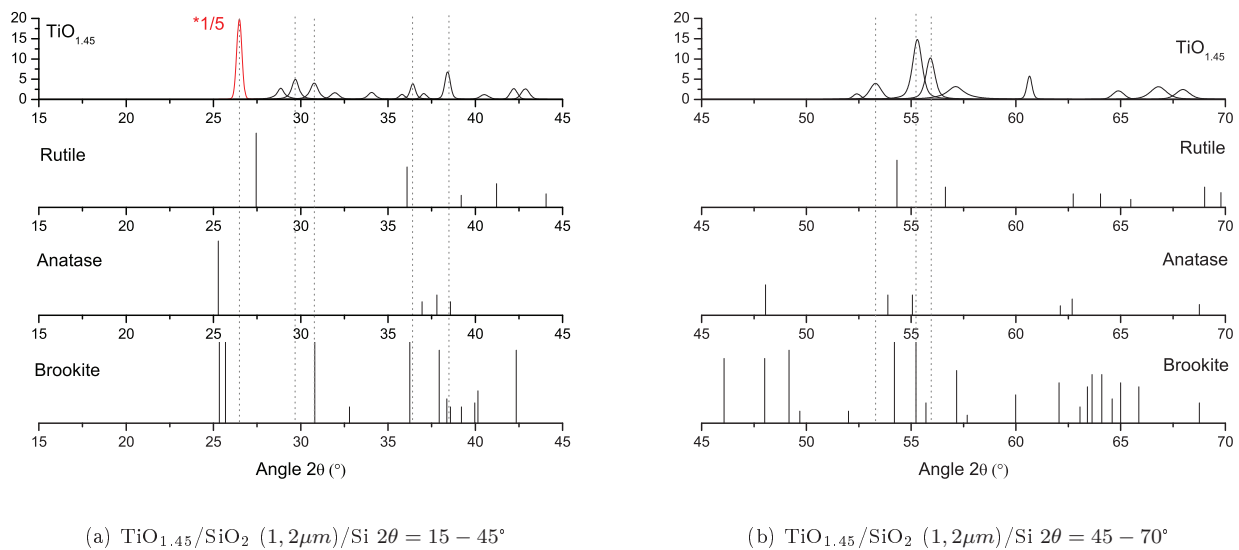


FIGURE 3.17 – Comparaison des positions 2θ théoriques des phases TiO_2 rutile, anatase et brookite par rapport à celles du film polycristallin $\text{TiO}_{1.45}/\text{SiO}_2$ ($1,2\mu\text{m}$)/Si

Des films de composition $\text{TiO}_{1.45}$ ont également été réalisés sur les substrats de LaAlO_3 , SrTiO_3 et Al_2O_3 (11-20). Comme dans le cas de SiO_2 ($1,2\mu\text{m}$)/Si (100), les diagrammes DRX enregistrés sur ces substrats (cf annexe 3) montrent des films polycristallins, qui ne peuvent pas être identifiés par les phases rutile, anatase et brookite. Des orientations préférentielles dont les raies de diffraction situées vers $2\theta = 26,4^\circ$ et $2\theta = 38,3^\circ$ sont communes aux films obtenus sur LaAlO_3 (100), SrTiO_3 (100) et Al_2O_3 (11-20). Ces orientations préférentielles, communes à tous les films, laissent à penser que les films de composition $\text{TiO}_{1.45}$ sont composés en partie de la même phase. Par ailleurs, d'autres raies de diffraction sont observées uniquement dans le film SrTiO_3 ou LaAlO_3 . Il est donc probable que ces échantillons soit polyphasés et la détermination des phases présentes dans ces films restent difficiles.

3.2.3.2 Sur Al_2O_3 (0001)

Le diagramme DRX du film $\text{TiO}_{1.45}$ sur Al_2O_3 (0001) est représenté sur la figure 3.18 (ligne noire). Les diagrammes des films A- TiO_2 (004) et R- TiO_2 (200) ont été superposés (lignes grises) à titre de comparaison. La croissance du film $\text{TiO}_{1.45}$ sur Al_2O_3 (0001) mène à un film orienté dont le pic est situé en $2\theta = 38,06^\circ$. Le pic obtenu pour le film $\text{TiO}_{1.45}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001) est situé à $2\theta = 38,06^\circ$ alors que les pics principaux de R- TiO_2 (200) et

A- TiO_2 (004) sont situés en $2\theta = 39,18^\circ$ et $2\theta = 37,80^\circ$, respectivement. La position du pic est décalée d'un $\Delta 2\theta$ de $0,26^\circ$ et de $1,12^\circ$ par rapport à la position 2θ du plan (004) de l'anatase et (200) du rutile. Le pic pourrait être indexé comme le pic (004) de l'anatase. En effet, le décalage en 2θ n'est pas si élevée au regard de la sous-stœchiométrie du film et des décalages $\Delta 2\theta = 0,16^\circ$ obtenus sur les films de $SrTiO_3$ (100). La faible intensité et la *fwhm* élevée du pic du film $TiO_{1.45}$, en comparaison des pics des films de R- TiO_2 (200) et A- TiO_2 (004), reflètent la mauvaise cristallisation du film, ou un film nanocristallisé.

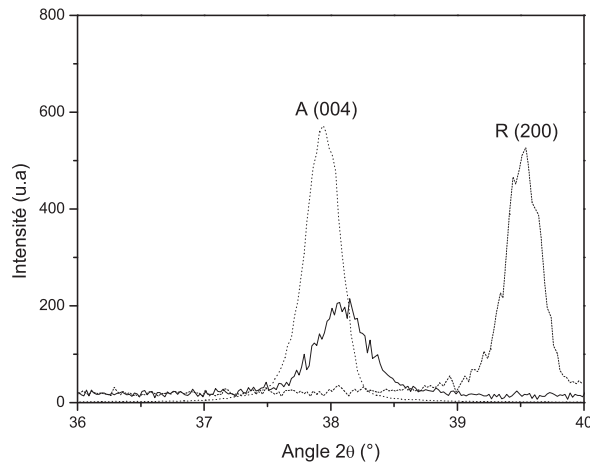


FIGURE 3.18 – Comparaison des diagrammes de diffraction X expérimentaux des films anatase et rutile épitaxié (004) et (200) (lignes pointillées) avec le film orienté $TiO_{1.45}/Al_2O_3$ (0001) (ligne pleine)

Afin de clarifier la structure du film, des FDPs ont été enregistrées pour différents angles pour déterminer la structure du film $TiO_{1.45}$, et plus particulièrement pour vérifier l'existence des phases anatase, rutile ou Ti_2O_3 dans le film. La simulation, réalisée à partir du logiciel CARINE[©] et des paramètres de maille théoriques issus des fiches JCPDS, permet de déterminer l'angle de déclinaison $\psi_{théo}$ entre les plans de texture et les plans quelconques. La première FDP, réalisée à l'angle $2\theta = 26,50^\circ$, présente de nombreux pôles de diffraction. La comparaison des FDPs obtenues pour des films R- TiO_2 (200) (fig.3.19b) et A- TiO_2 (004) (fig.3.19c) sur des substrats de Al_2O_3 (0001) avec la FDP obtenue pour le film $TiO_{1.45}$ à l'angle $2\theta = 26,50^\circ$ (fig.3.19a) valide la présence de la phase rutile et anatase en faible quantité. En effet, on distingue sur cette FDP :

- Six pôles d'intensité moyenne situés à un angle de déclinaison $\psi = 43,4^\circ$ correspondant à la famille de plan $\{110\}$ de la phase rutile
- Douze pôles de faible intensité situés à un angle de déclinaison $\psi = 68,3^\circ$ correspondant à la famille de plan $\{101\}$ de la phase anatase
- Trois pôles de faible intensité situés à un angle de déclinaison $\psi = 57,6^\circ$ correspondant à la famille de plan $\{102\}$ du substrat de saphir

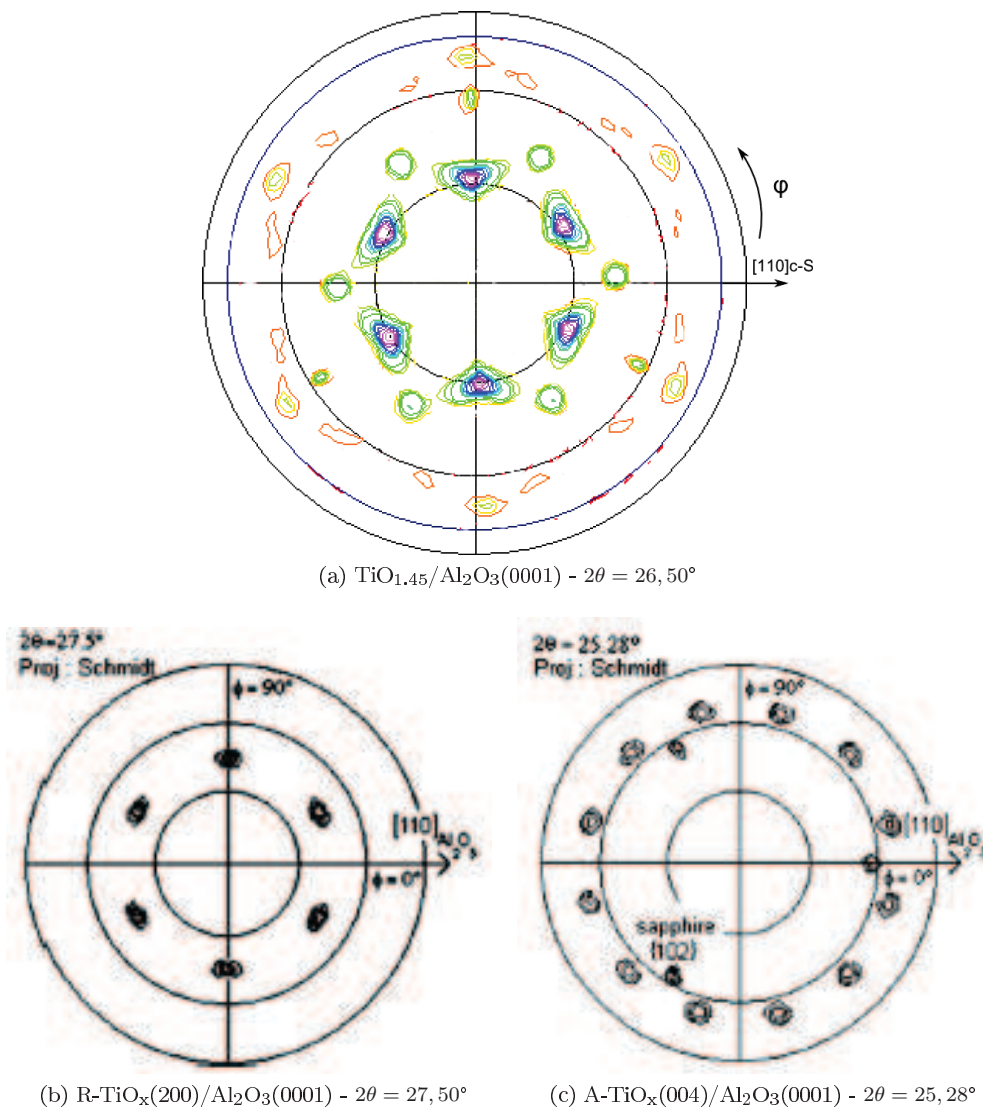


FIGURE 3.19 – FDP des films (a) $TiO_{1.45}/Al_2O_3(0001)$ pour l'angle $2\theta = 26,50^\circ$ (b) $R-TiO_x/Al_2O_3(0001)$ pour l'angle $2\theta = 27,50^\circ$ (c) $A-TiO_x(004)/Al_2O_3(0001)$ pour l'angle $2\theta = 26,58^\circ$

Mis à part les pôles identifiables, deux familles de pôles sont également visibles sur cette FDP :

- Six pôles d'intensité élevée à un angle de déclinaison $\psi = 36,60^\circ$. Ces six pôles sont distants de 60° les uns des autres et présentent une large extension azimutale
- Six pôles d'intensité plus faible à un angle de déclinaison $\psi = 71,30^\circ$

Les pôles localisés aux angles de déclinaison $\psi = 36,60^\circ$ et $\psi = 71,30^\circ$ obtenus pour l'angle $2\theta = 26,50^\circ$ ne peuvent pas être identifiés par les plans (hkl) des phases anatase, rutile et Ti_2O_3 . Par analogie avec les diagrammes DRX $TiO_{1.45}$ obtenus sur les substrats précédents, on peut supposer que les pôles observés sont dus à la présence de la phase $TiO_{1.45}$. Cette phase serait épitaxiée par rapport au plan (hkl) caractérisé par l'angle $2\theta = \pm 38,2^\circ$ et l'on observerait les plans situés aux angles $2\theta = 26,40^\circ$. La présence de la phase anatase et des pôles du substrat indiquent qu'il existe une relation d'épitaxie entre une direction [uvw] de la phase $TiO_{1.45}$ et [110] du substrat $Al_2O_3(0001)$.

$$[uvw]_{TiO_{1.45}} \parallel [110]_{c-s}$$

Par ailleurs, sur la FDP enregistrée pour l'angle $2\theta = 23,90^\circ$, on distingue six pôles d'intensités élevées à un angle de déclinaison $\psi = 56,35^\circ$ (fig.3.20). Ces six pôles peuvent être associés à la phase Ti_2O_3 . En effet, si on fait l'hypothèse que le film de Ti_2O_3 est épitaxié selon le plan de texture (006) ($2\theta = 39,54^\circ$, le plan (102) ($2\theta = 23,90^\circ$) forme un angle de déclinaison $\psi_{théo} = 56,80^\circ$ par rapport au plan (006). La différence entre les angles de déclinaison $\Delta\psi = \psi_{théo} - \psi_{exp} = 0,45^\circ$ est faible. Ces six pôles sont distants de 60° les uns des autres, ce qui est représentatif de la symétrie hexagonale de la phase Ti_2O_3 . Le film est donc aussi composé de cristallites de $Ti_2O_3(006)$.

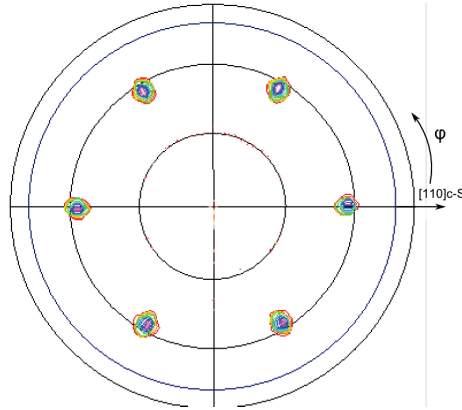


FIGURE 3.20 – FDP du film $TiO_{1.45}/Al_2O_3(0001)$ pour l'angle $2\theta = 23,90^\circ$

En résumé, le tableau 3.13 répertorie les quatre phases présentes dans le film de composition $TiO_{1.45}/Al_2O_3(0001)$. Parmi ces quatre phases, les phases rutile, anatase et Ti_2O_3 ont été identifiées. L'autre phase est probablement la phase $TiO_{1.45}$ obtenue sur le substrat $SiO_2(1,2\mu m)/Si$ (cf sous partie 3.2.3.1).

TABLE 3.13 – Structure du film $TiO_{1.45}/Al_2O_3(0001)$ établi à partir de l'étude des FDPs (figures 3.20 et 3.19a)

Phase	Plans de texture			Plans vérifiés				ψ_{exp} (°)	$\psi_{théo}$ (°)	FDP	
	2θ (°)	h	k	l	2θ (°)	h	k				l
Ti_2O_3	39,54	0	0	6	23,90	1	0	2	56,35	56,80	figure 3.20
Al_2O_3	41,68	0	0	1	25,58	1	0	2	57,6	57,6	figure 3.19a
Rutile	39,18	2	0	0	27,45	1	1	0	43,4	45	figure 3.19a
Anatase	37,80	0	0	4	25,28	1	0	1	68,3	68,5	figure 3.19a
$TiO_{1.45}$	38,06	-	-	-	26,50	-	-	-	36,6	***	figure 3.19a
$TiO_{1.45}$	38,06	-	-	-	26,50	-	-	-	71,3	***	figure 3.19a

3.2.3.3 Sur R- $TiO_{1.75}$ (200) (75 nm) / Al_2O_3 (0001)

Nos expériences sur la croissance d'empilements de couches minces de $TiO_{1.45}/TiO_x$ pour la réalisation d'homojonction $p-n$ (chapitre 4 sous partie 5), ont conduit à des résultats originaux. La croissance d'empilement de $TiO_{1.45}/TiO_x$ se déroule de la façon suivante. Un premier film R- $TiO_{1.75}$ (200) de 75 nm est formé pour une $P_{O_2} = 10^{-5}$ mbar à $700^\circ C$. Ce premier dépôt réalisé, une partie du film formé pour les conditions précédentes de pression et de température est masquée par un cache. L'arrivée d'oxygène est alors fermée pour obtenir une pression partielle résiduelle dans l'enceinte située entre 6.10^{-7} et 8.10^{-7} mbar. La partie masquée n'est plus atteinte par les espèces du plasma, tandis que l'autre partie du film R- $TiO_{1.75}$ (200) continue de recevoir un flux d'espèces pour une

durée d'une heure à une fréquence de 10 Hz. Le laser et le chauffage du substrat sont arrêtés, et, on attend le retour à température ambiante du porte-substrat pour récupérer l'échantillon. On peut remarquer sur la photo de la figure 3.21a, une nette différence de couleur entre la partie transparente (partie masquée du film) et la partie bleutée (film complet). Les diagrammes DRX correspondant à chaque partie du film ont été enregistrés et sont présentés sur la figure 3.21b. Le diagramme DRX obtenu pour la partie masquée du film présente un seul pic situé en $2\theta = 39,17^\circ$, confirmant la présence d'un film épitaxié R- $TiO_{1.75}$ (200) (cf sous partie 3.2.2.1). Le diagramme DRX enregistré sur la partie bleutée présente un seul pic situé en $2\theta = 38,37^\circ$. Quant au pic caractéristique de la phase R- $TiO_{1.75}$ (200) situé en $2\theta = 39,17^\circ$, il a complètement disparu. Alors que l'on s'attendait à obtenir un empilement de deux phases distinctes, $TiO_{1.45}$ et R- $TiO_{1.75}$ (200), le diagramme DRX enregistré sur la partie bleutée du film ne présente qu'un seul pic, caractéristique de la phase $TiO_{1.45}$. Le flux d'espèces venant du plasma combiné à la diminution de la P_{O_2} semble engendrer une modification structurale complète de la couche mince de structure R- $TiO_{1.75}$ (200) vers une couche mince de structure $TiO_{1.45}$.

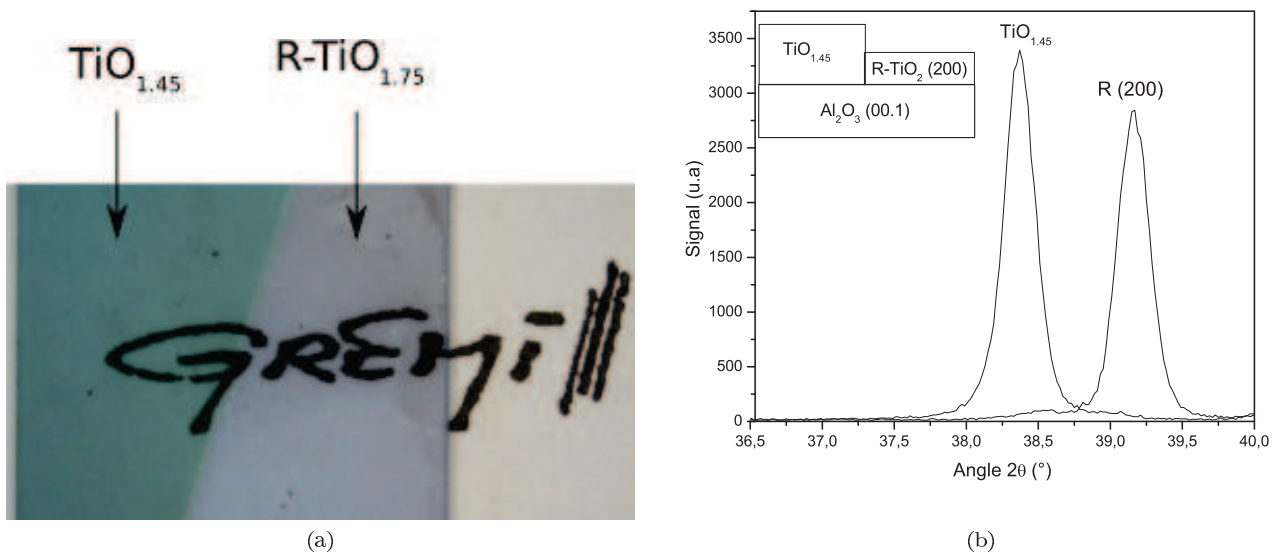


FIGURE 3.21 – Diagramme DRX du film $TiO_{1.45}/Al_2O_3$ (avec couche précurseur de R- $TiO_{1.75}$ (200))

Les figures de pôles enregistrées en $2\theta = 23,90^\circ$ (fig.3.22a) et $2\theta = 26,50^\circ$ (fig.3.22a) viennent conforter cette hypothèse. En effet, aucun pôle caractéristique des phases anatase, rutile et Ti_2O_3 ne sont présents sur les FDPs. Par ailleurs, on retrouve les pôles localisés aux angles de déclinaison $\psi = 36,60^\circ$ et $\psi = 71,30^\circ$. On peut conclure que la réalisation d'une sous couche R- $TiO_{1.75}$ (200) de 75 nm d'épaisseur mène à la croissance d'un film de $TiO_{1.45}$ monophasé et de meilleure cristallinité.

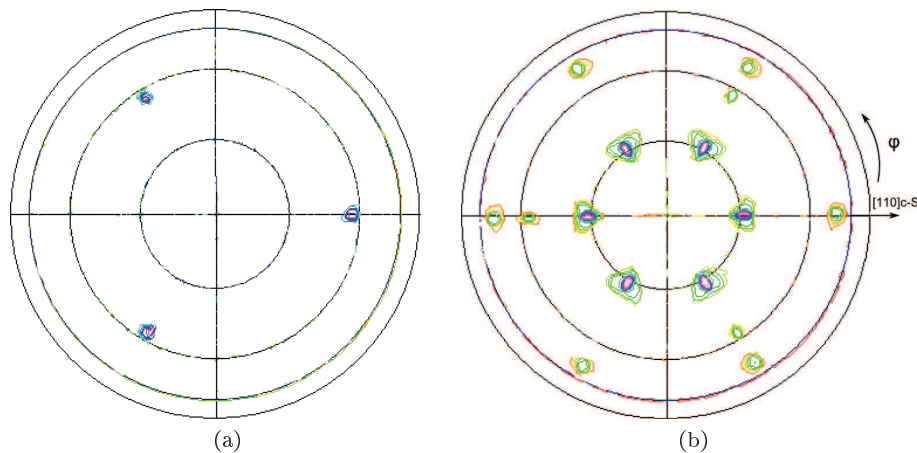


FIGURE 3.22 – FDP du film $TiO_{1.45}/R-TiO_{1.75}/Al_2O_3$ (0001) pour (a) $2\theta = 23,90^\circ$ et (b) $2\theta = 26,50^\circ$

3.3 Caractérisation structurale du film mince $TiO_{1.45}$ épitaxié sur Al_2O_3 (0001)

L'identification structurale de la phase $TiO_{1.45}$ va être réalisée à partir du film monophasé et épitaxié obtenu précédemment (cf sous partie 3.2.3.3). On pourrait tenter de réaliser cette identification à partir des films $TiO_{1.45}$ réalisés sur les substrats SiO_2 ($1,2\mu m$)/Si, $LaAlO_3$ ou $SrTiO_3$, mais il n'est pas certain que les films soient monophasés. De plus, l'étude d'un film épitaxié permet de collecter des informations supplémentaires (angles ψ et φ). Ces informations permettront d'authentifier et/ou de discriminer les phases sélectionnées, comme dans le cas des phases rutile ou anatase épitaxiés.

Le but de l'étude suivante est de collecter des informations sur la position des angles de diffraction 2θ , de déclinaison ψ et azimutaux φ des pics de diffraction du film $TiO_{1.45}$ épitaxié. Un diagramme de diffraction "réduit" - du fait des limitations géométriques de l'appareillage (cf chapitre 2) - sera reconstitué grâce à l'assemblage des pics de diffraction obtenus pour les angles $\psi - \varphi - 2\theta$ respectant les conditions de diffraction. Une fois ces informations recueillies, ces données seront confrontées aux positions angulaires 2θ théorique des fiches JCPDS, des polymorphes TiO_x répertoriés dans la base ICCD et/ou dans la littérature. Les phases anatase, rutile et Ti_2O_3 ont été écartées grâce à la comparaison des FDPs des phases anatase et rutile avec celle du film $TiO_{1.45}$ épitaxié sur Al_2O_3 (0001).

3.3.1 Figures de pôles

Dans un premier temps, de nombreuses FDPs ont été enregistrées pour différents angles 2θ afin d'obtenir le maximum de raies de diffraction. La totalité des FDPs obtenues pour la phase $TiO_{1.45}$ monophasé, enregistrées pour les angles $2\theta = 19^\circ, 26,5^\circ, 31^\circ, 33^\circ, 36^\circ, 38^\circ, 55^\circ, 62^\circ, 67^\circ, 70^\circ, 72^\circ$ et 76° , sont disponibles en annexe 4. Trois FDPs réalisées pour les angles $2\theta = 19^\circ, 31^\circ$ et 55° sont exposées sur la figure 3.23. L'intensité des pôles de diffraction est indiquée par des nuances de gris. Les niveaux d'intensités ont été adaptés pour chaque FDP afin de détecter également les pôles secondaires de faible intensité.

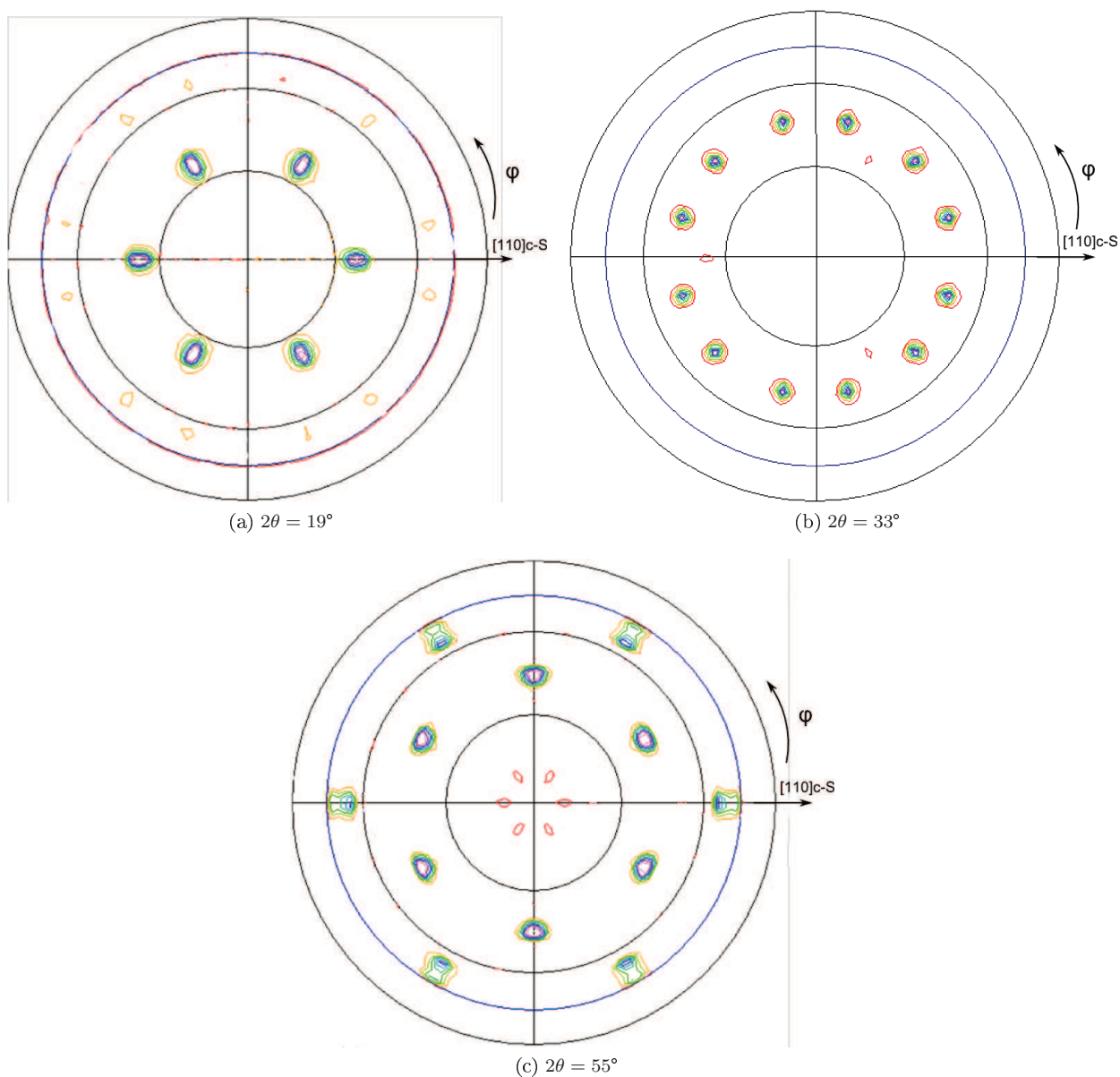


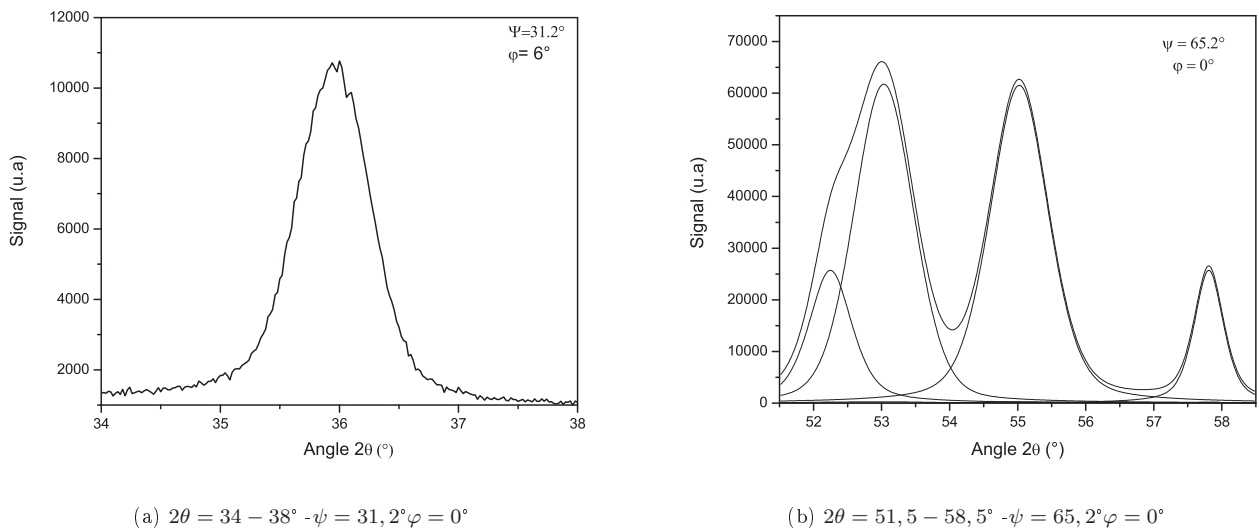
FIGURE 3.23 – Figures de pôles de la phase $\text{TiO}_{1.45}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001) enregistrées aux angles (a) $2\theta = 19^\circ$ (b) $2\theta = 33^\circ$ et (c) $2\theta = 55^\circ$

A partir des FDPs, une recherche systématique des maxima d'intensités par modification des angles 2θ , ψ et φ a permis de déterminer les angles 2θ , ψ et φ de chaque plan (hkl) par rapport au plan de texture situé en $2\theta = 38,06^\circ$. D'autres informations, telles que la multiplicité des pôles et l'écart $\Delta\varphi$ entre les pôles, ont été répertoriées, dans le tableau 3.14. Ces informations peuvent s'avérer importantes lors de la recherche de relation d'épithaxie dans le plan, comme nous avons pu le constater dans la partie 3.2.2.2.

TABLE 3.14 – Positions des pics de diffraction 2θ et ψ par rapport au plan de texture de la phase $TiO_{1,45}$ situé en $2\theta = 38,06^\circ$

2θ ($^\circ$)	ψ ($^\circ$)	Angle φ ($^\circ$) [110]c-S	Multiplicité des pôles	$\Delta\varphi$ ($^\circ$)	2θ ($^\circ$)	ψ ($^\circ$)	Angle φ ($^\circ$) [110]c-S	Multiplicité des pôles	$\Delta\varphi$ ($^\circ$)
18,96	36,8	0	6	60	53,00	42,7	± 30	6	60
19,80	66,3	± 11	12	22-38	54,92	72,2	± 30	12	19-41
26,34	29,2	0	6	60	55,04	43,8	0	6	60
26,67	71,3	0	6	60	55,14	64	± 21	12	18-42
30,38	58,4	$\pm 13 - 14$	12	27-33	55,43	65,2	0	12	60
33,61	47,2	$\pm 13 - 14$	12	27-33	60,50	73,9	± 9	12	18-42
35,95	31,0	± 6	12	13-47	62,20	67,4	$\pm 11 - 12$	12	23-37
38,06	36,8	0	6	60	67,52	69,8	± 36	12	10-50
38,50	0	0	0	0	67,69	21,0	± 14	12	28-32

Ainsi, à partir des angles 2θ , ψ et φ optimisés, il est possible d'enregistrer des acquisitions $\theta - 2\theta$ caractéristiques de la phase $TiO_{1,45}$. A titre d'exemple, deux acquisitions $\theta - 2\theta$ sont représentées sur la figure 3.24 pour les couples d'angles ($\psi = 65,2^\circ - \varphi = 0^\circ$) et ($\psi = 31,2^\circ - \varphi = 6^\circ$) pour les plages angulaires $2\theta = 34 - 38^\circ$ et $2\theta = 52,5 - 58,5^\circ$. Des acquisitions similaires ont été enregistrées pour tous les couples $\psi - \varphi$ listés dans le tableau 3.14.

FIGURE 3.24 – Exemples d'acquisitions $\theta - 2\theta$ pour deux couples $\psi - \varphi$ respectant les conditions de diffraction

Ces acquisitions $\theta - 2\theta$ ont permis de déterminer un ensemble de pics de diffraction et de reconstituer une partie du diagramme de diffraction (eu égard aux restrictions géométriques de l'appareillage) pour la plage angulaire $2\theta = 19 - 70^\circ$ (fig. 3.25). La réunion de l'ensemble de ces pics de diffraction - normalisés par l'intensité du pic le plus intense (pic situé en $2\theta = 33,61^\circ$) - est exposée sur la figure 3.25. Un diagramme de diffraction "réduit" a été reconstitué pour la plage angulaire $2\theta = 19 - 70^\circ$.

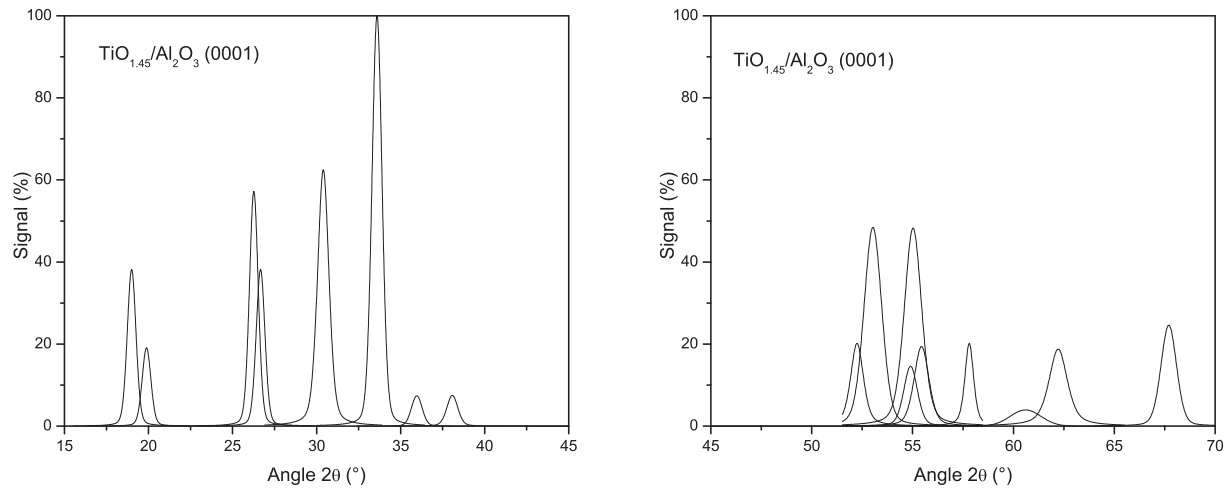


FIGURE 3.25 – Diagramme DRX du film $\text{TiO}_{1.45}$ épitaxié sur Al_2O_3 (0001) reconstitué à partir des acquisitions $\theta - 2\theta$ pour les couples $\psi - \varphi$ répertoriés dans le tableau 3.14

3.3.1.1 Discussions

Les positions 2θ des pics de diffraction des films de composition $\text{TiO}_{1.45}$ réalisés sur les substrats de SiO_2 ($1,2\mu\text{m}$)/Si, de STO (100), de LAO (100), Al_2O_3 (1-102) et Al_2O_3 (0001) sont représentées sur la figure 3.26. Les pics situés vers $2\theta = 26,4^\circ$, $2\theta = 35,9^\circ$ et $2\theta = 38,3^\circ$ ont été détectés sur tous les films $\text{TiO}_{1.45}$.

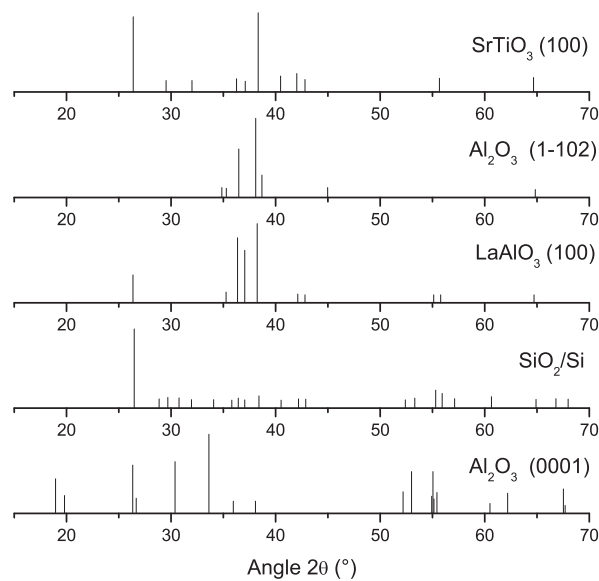


FIGURE 3.26 – Représentation des pics de diffraction obtenus pour les films $\text{TiO}_{1.45}$ synthétisés sur les substrats de Al_2O_3 (1-102), LaAlO_3 (100), SrTiO_3 (100) et SiO_2/Si et Al_2O_3 (0001)

Cependant, de nombreux pics ne sont observés que sur un seul et unique diagramme. La présence de ces pics supplémentaires par rapport à la phase $TiO_{1.45}$ épitaxiée sur Al_2O_3 (0001) peut être expliquée par :

- la présence de plusieurs phases,
- des croissances préférentielles du fait d'un accord de maille entre des directions du film $TiO_{1.45}$ et celles des substrats.

Parmi les films étudiés, le film $TiO_{1.45}$ épitaxié sur Al_2O_3 (0001) présente l'avantage d'être monophasé et épitaxié. A l'aide de figures de pôles enregistrées systématiquement à différents angles 2θ , nous avons reconstitué un diagramme DRX quasi-complet. En plus de ce diagramme DRX, nous avons eu accès à des informations complémentaires comme les angles de déclinaison ψ et azimutaux φ de chaque plan (hkl). Même si les plans (hkl) d'angle de déclinaison $\psi > 75^\circ$ par rapport au plan de texture ne pourront pas être détectés du fait des limitations géométriques de l'appareil, les données de diffraction récoltées sont suffisantes pour pouvoir comparer avec les données théoriques des fiches JCPDS des phases TiO_x . De plus, si les données des positions angulaires 2θ convergent mais qu'il subsiste un doute, la comparaison des angles de déclinaison ψ et azimutaux φ permettront de confirmer ou d'infirmer le résultat.

3.3.2 Comparaison avec les polymorphes TiO_x

Il a été évoqué dans le chapitre "contexte et état de l'art", à partir du diagramme de phase du système Ti-O, l'existence d'un nombre important de polymorphes TiO_x dont la stœchiométrie en oxygène peut varier de 0 à 2. Dans les bases de données répertoriant les diagrammes DRX, on trouve les polymorphes TiO_x suivants : Ti_2O , TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , Ti_nO_{2n-1} et TiO_2 . L'étude réalisée par notre équipe a montré que l'utilisation d'une méthode de croissance hors équilibre thermodynamique comme la *PLD* autorise la stabilisation des phases anatase et rutile avec des déficits en oxygène important $TiO_{1.75}$ alors que la sous stœchiométrie maximum autorisée thermodynamiquement dans TiO_2 est de 2 % ($TiO_{1.98}$). On peut alors penser que, soit la phase $TiO_{1.45}$ correspond à une phase thermodynamiquement connue comprise entre $TiO_{1.15}$ et $TiO_{1.75}$, soit il s'agit d'une phase hors équilibre non répertoriée. Cette étude se voulant exhaustive, on comparera également les phases de composition plus large. Les caractéristiques cristallographiques des phases TiO_x répertoriées dans la littérature sont disponibles dans l'annexe 1.

Dans un premier temps, on comparera les angles 2θ expérimentaux du film $TiO_{1.45}$ réunis dans le tableau 3.14 avec les 2θ théoriques des fiches JCPDS des polymorphes TiO_x . L'identification de phase est fortement liée à la qualité des fiches JCPDS disponibles dans la base de données ICDD. Certaines fiches JCPDS, notamment celles concernant les phases γ - Ti_3O_5 et les phases de Magnéli [140]. La précision des intensités relatives et certains pics de faible intensité ont pu être omis du fait de la limitation des techniques utilisées lors de l'acquisition des diagrammes de diffraction.

Finalement, si la structure du film $TiO_{1.45}$ a déjà été identifiée dans la littérature, alors la comparaison des positions des angles 2θ permettra de sélectionner une ou plusieurs phases. Si la phase $TiO_{1.45}$ est potentiellement identifiable par une ou plusieurs phases TiO_x , le doute concernant la pertinence du choix de cette phase pourra être levé par la comparaison des angles de déclinaison ψ_{exp} et $\psi_{théo}$ de la phase choisie.

3.3.2.1 Les phases TiO_2 haute pression

Les diagrammes DRX théoriques représentatifs des phases β - TiO_2 , anasovite [141] et baddeleyite [142] sont comparés au diagramme DRX "réduit" de la phase $TiO_{1.45}$ sur la figure 3.27. Les phases baddeleyite et β - TiO_2 peuvent être écartées car elle ne contiennent pas de pic de diffraction vers $2\theta = 19^\circ$. Les autres pics sont tous légèrement décalés par rapport à ceux du film de composition $TiO_{1.45}$.

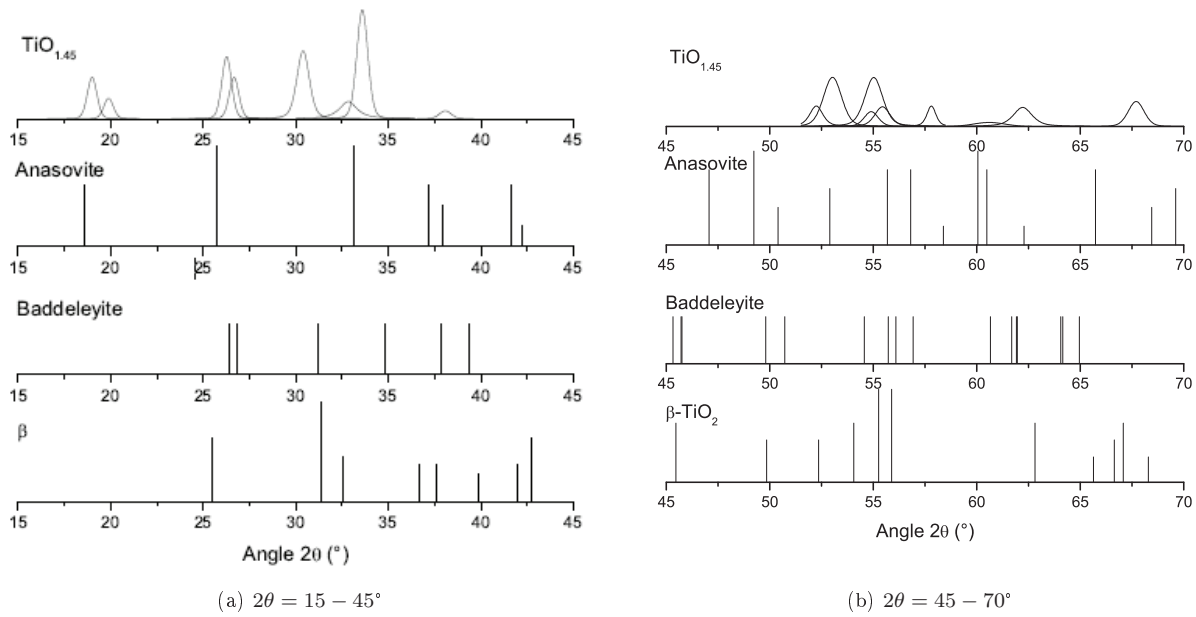


FIGURE 3.27 – Comparaison des pics de diffraction des phases TiO_2 haute pression avec ceux du film $\text{TiO}_{1.45}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001)

Les pics de diffraction distinctifs de la phase anasovite sont peu nombreux mais ils sont situés au voisinage angulaire des pics de diffraction de la phase $\text{TiO}_{1.45}$ en $2\theta = 18,5^\circ$, $2\theta = 25,7^\circ$, $2\theta = 33,1^\circ$ et $2\theta = 37,95^\circ$. Une façon simple de valider cette phase est de déterminer les angles $\psi_{théo}$ par rapport à un plan de texture situé proche de l'angle $2\theta = 38,06^\circ$ (angle correspondant au plan de texture de la phase $\text{TiO}_{1.45}$) et de les comparer aux angles $\psi_{exp} = 36,8^\circ$; $29,2^\circ$; $47,2^\circ$ correspondant aux positions $2\theta = 18,96^\circ$, $2\theta = 26,34^\circ$ et $2\theta = 33,61^\circ$ du film $\text{TiO}_{1.45}$.

Cependant, le calcul des angles ψ par rapport au plan de texture (040) ($2\theta = 37,95^\circ$) de l'anasovite pour les plans (020), (110) et (023) situés aux angles $2\theta = 18,5^\circ$; $25,7^\circ$; $33,1^\circ$ donnent des angles $\psi_{théo}$ de 0° , $68,4^\circ$ et $55,6^\circ$, respectivement. Ces angles $\psi_{théo}$ sont différents des ψ_{exp} de la phase $\text{TiO}_{1.45}$ (tableau 3.15).

TABLE 3.15 – Comparaison des angles ψ_{exp} caractéristiques du film $\text{TiO}_{1.45}$ avec les angles $\psi_{théo}$ calculés à partir du plan (040) situé en $2\theta = 37,95^\circ$ de la phase anasovite

$\text{TiO}_{1.45}$		Anasovite		$\Delta 2\theta$ (°)	$\Delta\psi$ (°)
2θ (°)	ψ_{exp} (°)	2θ (°)	$\psi_{théo}$ (°)		
18,96	36,8	18,5	0	- 0,46	36,8
26,34	29,2	25,7	68,4	- 0,64	38,8
33,61	47,2	33,1	55,6	- 0,49	8,4

Cette étude a été réalisée de manière systématique sur la totalité des polymorphes TiO_x répertoriés dans la littérature. L'intérêt d'exposer la totalité de cette étude est limitée. Aussi, après avoir expliqué la démarche, nous avons décidé de ne pas inclure l'étude sur les autres polymorphes dans le corps de texte de ce manuscrit. L'annexe 5 contient cependant le reste de l'étude.

3.3.2.2 $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$

Parmi les polymorphes étudiés, $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ est la phase qui se rapproche le plus de la phase $\text{TiO}_{1,45}$. Les diagrammes DRX des phases $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ et $\text{TiO}_{1,45}$ sont exposés sur la figure 3.28. Pour cette comparaison, l'accord entre les positions des plans (hkl) de la phase $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ est convaincant, puisque le décalage entre les positions 2θ expérimentales et théoriques est compris entre $0,03^\circ$ et $0,25^\circ$ pour 80 % des raies. La comparaison des intensités relatives des pics conforte également la ressemblance entre ces deux phases. En effet, la relation entre les intensités relatives des 6 premiers pics est remarquable. Les données expérimentales sont regroupées dans le tableau 3.16.

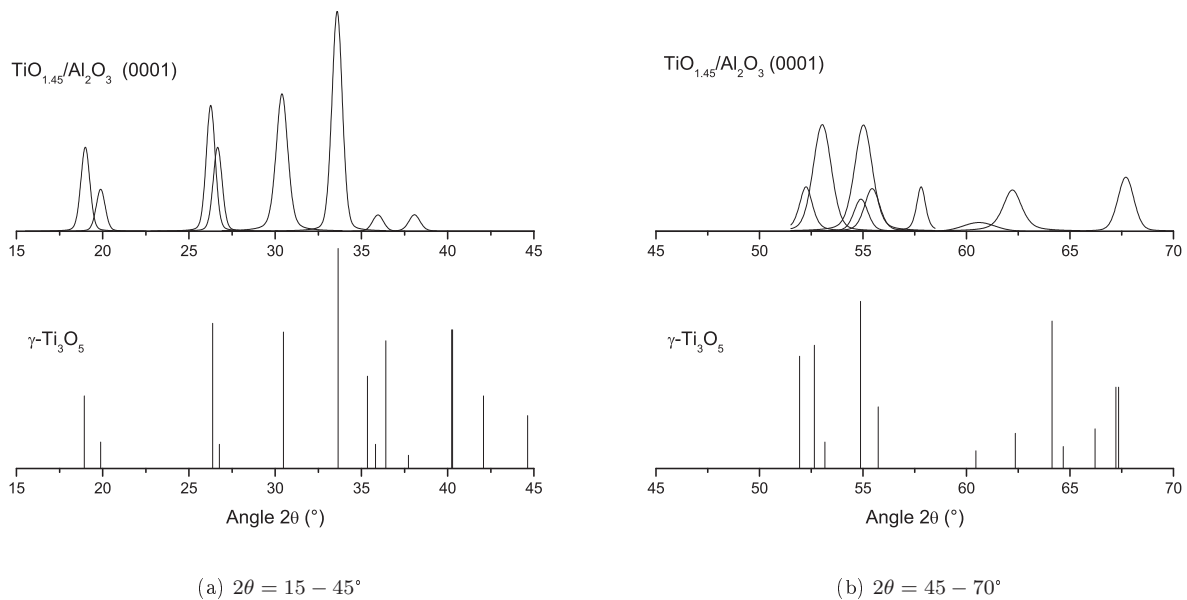
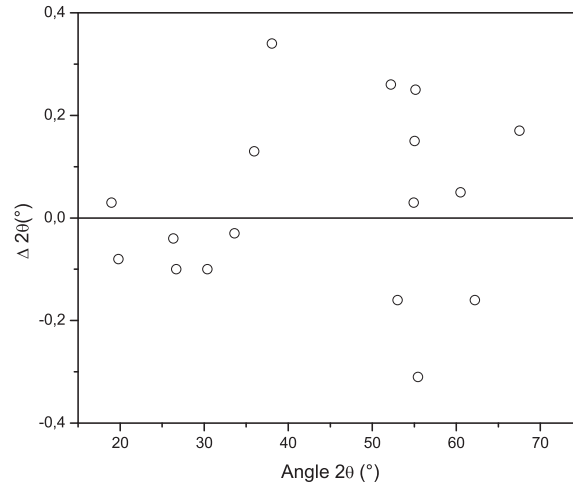


FIGURE 3.28 – Comparaison des pics de diffraction de la phase $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ avec ceux du film $\text{TiO}_{1,45}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001)

Parmi les polymorphes TiO_x identifiés dans la littérature, la phase $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ est la seule à correspondre à la structure du film $\text{TiO}_{1,45}$ obtenu sur Al_2O_3 (0001). En effet, la plupart des pics de diffraction obtenus pour le film sont également répertoriés dans cette phase. L'écart entre les positions 2θ théoriques et expérimentales présente une dispersion faible pour les petits angles ($\Delta 2\theta = \pm 0,1^\circ$) et un peu plus importante pour les grands angles ($\Delta 2\theta = \pm 0,35^\circ$) (fig. 3.29). On a pu voir, lors de notre étude sur les films d'anatase et de rutile, des dispersions $\Delta 2\theta = \pm 0,15^\circ$ équivalentes explicables par la forte quantité de défauts créés par la sous-stœchiométrie. Ici, la différence de composition entre $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ ($\text{TiO}_{1,67}$) et le film $\text{TiO}_{1,45}$ est de même ordre de grandeur que celle entre TiO_2 et $\text{TiO}_{1,75}$. Les variations négatives ou positives mesurées peuvent être expliquées par la modification des paramètres de maille a , b , c et β de la phase $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ qui peuvent apparaître du fait de la sous stœchiométrie du film synthétisé.


 FIGURE 3.29 – Dispersion $\Delta 2\theta$ des angles 2θ théoriques de la phase $\gamma-Ti_3O_5$ par rapport aux 2θ expérimentaux du film $TiO_{1.45}$

Les données cristallographiques expérimentales 2θ , ψ et φ collectées sur le film $TiO_{1.45}$ dans le paragraphe 3.3.1 vont être utilisées pour valider ou infirmer la correspondance avec la phase $\gamma-Ti_3O_5$.

 TABLE 3.16 – Comparaison des positions 2θ de la phase $TiO_{1.45}$ avec les positions 2θ de la fiche JCPDS $\gamma-Ti_3O_5$ et de leurs intensités relatives.

Plan			2θ	2θ	$\Delta 2\theta$	I	I	Plan			2θ	2θ	$\Delta 2\theta$	I	I
h	k	l	$TiO_{1.45}$ (°)	$\gamma-Ti_3O_5$ (°)	(°)	$TiO_{1.45}$ (%)	$\gamma-Ti_3O_5$ (%)	h	k	l	$TiO_{1.45}$ (°)	$\gamma-Ti_3O_5$ (°)	(°)	$TiO_{1.45}$ (%)	$\gamma-Ti_3O_5$ (%)
2	0	0	18.96	18,93	0.03	38	33	5	1	0	52.2	51.94	0.36	20	51
1	1	0	19.80	19,88	- 0.08	15	12	2	2	2	*	52.65	*	*	56
0	0	2	26.34	26.38	- 0.04	57	66	4	2	0	53.00	53.16	- 0.16	48	12
-2	0	2	26.67	26.77	- 0.1	16	11	-1	1	4	54.92	54.89	0.03	14	76
-1	1	2	30.38	30.48	- 0.1	62	62	-1	1	4	55.04	54.89	0.15	48	76
3	1	0	33.61	33.64	- 0.03	100	100	-1	1	4	55.14	54.89	0.25	10	76
0	2	0	*	35.35	*	*	42	-6	0	2	55.43	55.74	- 0.31	19	28
1	1	2	35.95	35.82	0.13	7	11	-1	3	2	60.50	60.45	0.05	4	8
-3	1	2	*	36.42	*	*	58	3	3	0	62.20	62.36	0.16	18	16
2	0	2	38.06	37.72	0.34	7	6	-3	3	2	*	64.14	*	*	67
*	*	*	38.50	*	*	*	*	2	0	4	*	64.67	*	*	10
1	2	1	*	40.23	*	*	63	-6	0	4	*	66.21	*	*	18
-4	1	1	*	40.29	*	*	63	-4	2	4	*	67.22	*	*	37
-2	1	3	*	42.63	*	*	33	5	1	2	67.52	67.35	0.17	24	37
0	2	2	*	44.63	*	*	24	*	*	*	67.69	*	*	*	*

3.3.3 Comparaison détaillée des données cristallographiques expérimentales 2θ , ψ et φ de la phase $\text{TiO}_{1.45}$ avec $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$

3.3.3.1 Simulation du diagramme DRX total de la phase $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$

Le rapprochement des angles de déclinaison $\psi_{théo}$ de la phase $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ et ψ_{exp} de la phase $\text{TiO}_{1.45}$ peut permettre d'affirmer ou d'infirmer les similitudes constatées lors de la comparaison des angles 2θ et des intensités relatives. Pour ce calcul, le diagramme DRX de la phase $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ (JCPDS n°00-040-0806) a été simulé à partir des positions atomiques de la structure, d'après la publication d'Asbrink [143]. Comme il a été énoncé précédemment, la fiche JCPDS se réfère à des travaux anciens. Dans ce cas, la limite de détection des raies les plus faibles en intensité peut être dommageable. En effet, certains plans (hkl) de faible intensité ont pu être omis lors de la détermination de la structure. De fait, la croissance du film $\text{TiO}_{1.45}$ peut être réalisée selon un plan de faible intensité, comme c'est le cas pour l'anatase (004)/LAO (100) puisque le plan (004) possède une intensité relative de 7% pour un système polycristallin. La simulation des positions 2θ et de l'intensité des plans (hkl) de la phase $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ est comparée aux raies de diffraction de la fiche JCPDS n°00-040-0806 et de la phase $\text{TiO}_{1.45}$ (fig. 3.30). On obtient un nombre plus élevé de pics de diffraction avec la simulation, et les angles 2θ simulés correspondent aux angles 2θ théoriques.

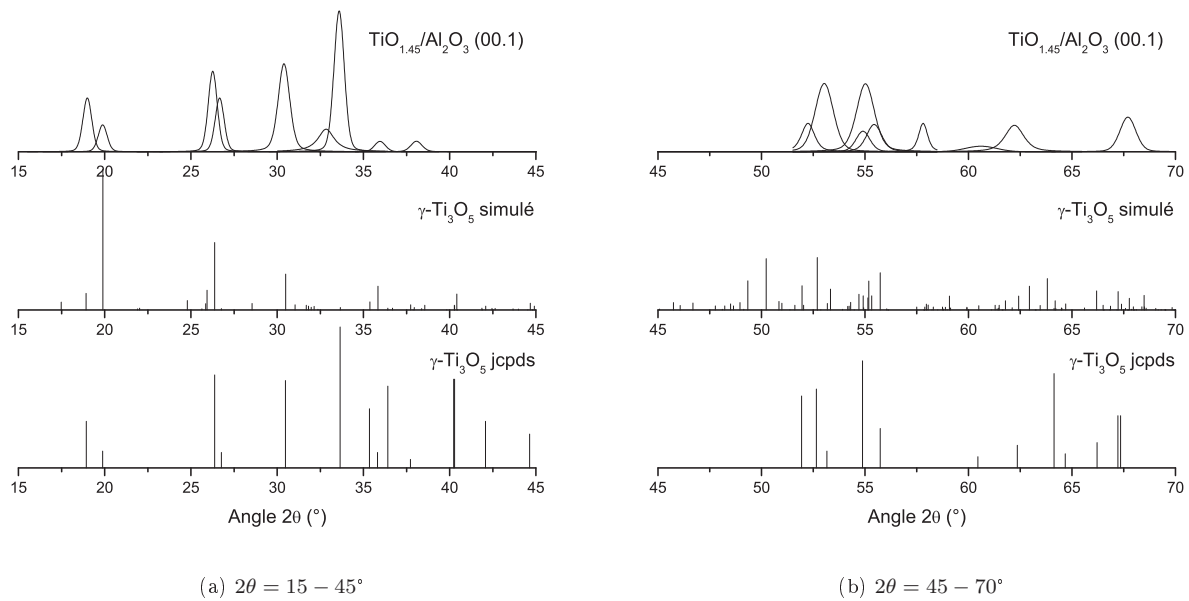


FIGURE 3.30 – Comparaison des diagrammes de DRX du film $\text{TiO}_{1.45}$ épitaxié avec $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ (JCPDS 00-040-0806) et le diagramme DRX de $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ simulé

3.3.3.2 Comparaison des angles $\psi_{théo}$ et ψ_{exp}

Exemples d'identifications et précision de la méthode

On propose ici de comparer les angles de déclinaison $\psi_{théo}$ de la phase $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ - à l'aide du logiciel CARINE© et de la structure complète de la phase $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ [143]- avec les angles ψ_{exp} du film $\text{TiO}_{1.45}$. Cependant, il convient de vérifier la précision et les limites de cette technique avant de l'appliquer à une phase inconnue. Sur le film $\text{TiO}_{1.45}$ polyphasé, nous avons pu mettre en évidence la présence d'une phase Ti_2O_3 épitaxié selon le plan de texture (006). Six FDPs ont été enregistrées pour les angles 2θ caractéristiques de la phase Ti_2O_3 afin d'obtenir les angles ψ_{exp} .

Les $\psi_{théo}$ ont été calculés pour six plans (hkl) par rapport au plan de texture (006) à l'aide du logiciel Carine. Les différences $\Delta\psi$ obtenues - comprises entre 0 et $0,45^\circ$ - prouvent que cette technique est relativement précise dans le cas de la phase Ti_2O_3 . Les données relatives à cette étude sont regroupées dans le tableau 3.17.

TABLE 3.17 – Détermination du décalage de l'angle $\Delta\psi$ pour la structure Ti_2O_3 par rapport au plan de texture (006)

Plan							Plan						
h	k	l	2θ ($^\circ$)	ψ_{exp} ($^\circ$)	$\psi_{théo}$ ($^\circ$)	$\Delta\psi$ ($^\circ$)	h	k	l	2θ ($^\circ$)	ψ_{exp} ($^\circ$)	$\psi_{théo}$ ($^\circ$)	$\Delta\psi$ ($^\circ$)
1	0	2	23,9	56,35	56,80	- 0,45	2	0	2	48,8	72,00	71,95	+ 0,05
1	0	4	32,8	37,16	37,48	- 0,32	2	0	4	49,0	56,35	56,80	- 0,45
1	1	3	40,3	60,50	60,50	0	1	1	6	53,1	41,60	41,50	+ 0,10

Prenons également l'exemple de la phase R- $TiO_{1.95}$ (200) épitaxiée sur Al_2O_3 (0001). L'angle ψ_{exp} du plan (110) par rapport au plan de texture (200) est mesuré à $\psi = 43,4^\circ$ (fig. 3.31), alors que l'angle théorique défini par la simulation est de $\psi_{théo} = 45^\circ$ ce qui correspond à un écart $\Delta\psi$ de $1,6^\circ$. Sur cette même figure 3.31, on distingue que le pic de diffraction est étalé sur plusieurs degrés en ψ et en φ . L'intensité maximum du pic peut être déterminée pour plusieurs couples d'angle $\psi - \varphi$ compris entre $42,5^\circ$ et $44,0^\circ$. Pour le pôle de rutile, on peut estimer l'erreur sur l'angle ψ par rapport à l'intensité maximum est égale à $\Delta\psi_{erreur} \pm 1,25^\circ$. Si l'on somme ces deux écarts $\Delta\psi + \Delta\psi_{erreur}$, c'est un décalage maximum $\Delta\psi_{total}$ de $2,85^\circ$ par rapport à l'angle de déclinaison $\psi_{théo}$ qui pourrait être mesuré. Une différence assez importante entre ψ_{exp} et $\psi_{théo}$ n'est donc pas suffisante pour exclure une phase.

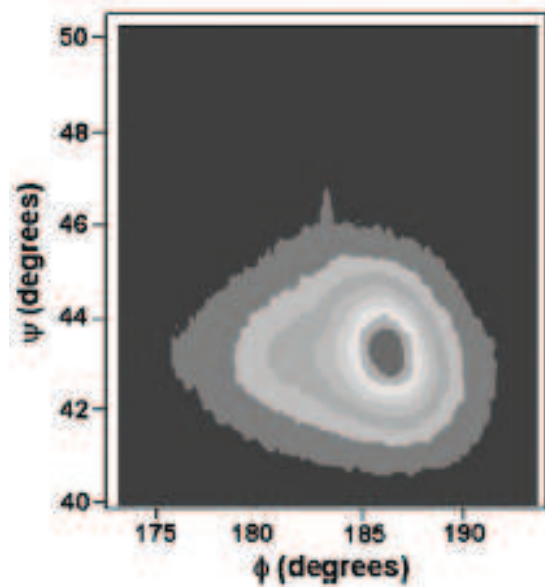


FIGURE 3.31 – Diffraction asymétrique d'un film composé de cristallites de rutile orientés (200) synthétisé à $700^\circ C$ sous une pression partielle d'oxygène de 10^{-2} mbar : scan du pôle du plan rutile (110) selon deux axes (ψ, φ) [30]

Application de la méthode pour la phase $TiO_{1.45}$ par rapport à $\gamma-Ti_3O_5$

Dans un premier temps, nous devons faire une hypothèse sur le plan de texture puisque plusieurs plans (hkl) sont

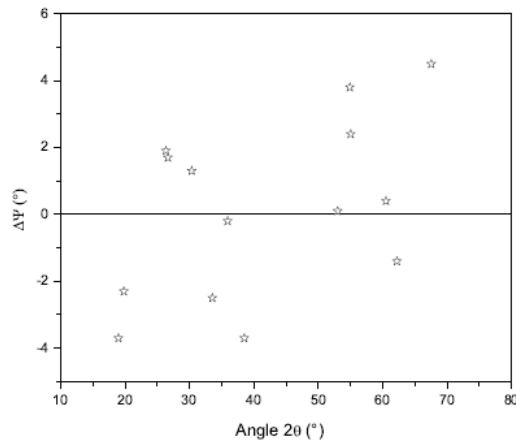
situés près de la position $2\theta = 38,06^\circ$. Si l'on prend en considération les raies de diffraction obtenus pour les films $TiO_{1.45}$ polycristallins, la position 2θ du plan (hkl) est légèrement différente et pourrait correspondre aux plans (40-2) ou (400) localisés en $2\theta = 38,37^\circ$ et $2\theta = 38,57^\circ$, respectivement.

Parmi ces deux plans, le plan (40-2) situé en $2\theta = 38,57^\circ$ donne des résultats convenables. Le tableau 3.18 compare la position des angles 2θ de la phase $\gamma-Ti_3O_5$ simulée, les angles ψ entre les plans (hkl) théoriques et le plan (40-2) et les $\Delta\varphi$ entre les pôles théoriques et les pôles expérimentaux. Les angles 2θ obtenus expérimentalement sont assez proches de ceux de la phase pour les petits angles (max $0,1^\circ$) puis augmentent brusquement à partir de $2\theta = 35^\circ$. Les valeurs ψ_{exp} sont assez éloignées des valeurs ψ_{theo} calculées par rapport au plan de texture (40-2) (entre -4 et 4°).

TABLE 3.18 – Détermination du décalage de l'angle ψ pour la structure $\gamma-Ti_3O_5$ par rapport au plan de texture (40-2)

Plan			$2\theta_{TiO_{1.45}}$	$2\theta_{\gamma-Ti_3O_5}$	$\Delta 2\theta$	$\psi_{TiO_{1.45}}$	$\psi_{\gamma-Ti_3O_5}$	$\Delta\psi$	$\Delta\varphi_{TiO_{1.45}}$	$\Delta\varphi_{\gamma-Ti_3O_5}$
h	k	l	($^\circ$)	($^\circ$)	($^\circ$)	($^\circ$)	($^\circ$)	($^\circ$)	($^\circ$)	($^\circ$)
1	0	0	18,96	18,92	0,04	36,8	40,5	- 3.7	60	60
1	1	0	19,80	19,89	- 0,09	66,5	68,8	- 2.3	22-38	21-39
0	0	-2	26,34	26,38	- 0,04	71,3	69,4	+ 1.9	60	60
2	0	-2	26,67	26,76	- 0,09	29,2	27,5	+ 1.7	60	60
1	1	-2	30,38	30,48	- 0,10	58,4	57,1	+ 1.3	27-33	27-33
3	1	0	33,61	33,66	- 0,05	47,2	49,7	- 1.5	27-33	26-34
0	2	0	*	35,35	*	*	90	*	*	*
1	1	2	*	35,82	*	*	93,4	*	*	*
3	1	-2	35,95	36,41	- 0,46	31,0	31,2	- 0.2	13-47	22-38
2	0	2	*	37,72	*	*	82,0	*	*	*
4	0	0	38,37	38,37	- 0,00	36,80	40,50	- 3.7	60	60
4	0	-2	38,06	38,57	- 0,51	0	0	0	*	*
4	2	-2	53,00	53,33	0,33	42,7	42,6	+ 0.1	60	60
4	0	2	54,91	54,69	0,32	72,2	68,4	+ 3.8	60	60
3	1	-4	55,04	55,32	- 0,28	43,8	41,4	+ 2.4	60	60
6	0	-2	55,43	55,74	- 0,21	65,2	61,1	+ 4.2	60	60
1	3	-2	60,50	60,50	0	73,9	73,5	+ 0.4	20-40	20-40
3	3	0	62,20	62,42	0,22	67,4	68,8	- 1.4	18-42	16-44
5	1	2	67,52	67,87	0,35	69,8	65,3	+ 4.5	22-38	21-39
7	1	-2	67,69	68,50	0,89	21,0	23,1	-2.1	28-32	27-33

Cette différence est importante si on la compare aux mesures effectuées sur la phase Ti_2O_3 . Cependant, la mesure réalisée sur le film de rutile épitaxié permet de nuancer la précision de la méthode pour la détermination de la phase, surtout lorsque celle-ci est de symétrie plus basse que celle considérée jusqu'à présent. La dispersion $\Delta\psi = \psi_{theo} - \psi_{exp}$ est représentée figure 3.32.

FIGURE 3.32 – Graphique de la dispersion $\Delta\psi$ de la phase $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ par rapport au film $\text{TiO}_{1.45}$

3.3.3.3 Simulation et comparaison des figures de pôles théoriques de la phase $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$

Finalement, les FDPs des plans proches des angles $2\theta = 19^\circ$, 33° et 55° ont été simulées et comparées aux figures de pôles expérimentales. Les pôles des plans (100) et (110) théoriques ont été superposés sur la FDP enregistrée à $2\theta = 19^\circ$. Les pôles simulés concordent avec les pôles enregistrés. On peut également noter que les angles azimutaux théoriques $\varphi_{théo}$ des plans (100) ($\Delta\varphi_{exp} = 18^\circ$) et (110) correspondent aux φ_{exp} ($\Delta\varphi_{exp} = 19^\circ$). La même opération a été réalisée pour les plans (310), (42-2), (402) et (30-1) sur les FDPs enregistrées à $2\theta = 33^\circ$ et $2\theta = 55^\circ$. Tous les pôles des plans cités concordent avec les pôles des plans expérimentaux. Cependant, la simulation donne 6 fois moins de pôles que l'expérimentation. On peut néanmoins reconstituer les FDPs expérimentales en réalisant cinq rotations de 60° . Cela consiste à émettre l'hypothèse que le plan (40-2) présente 6 orientations de croissance à 60° par rapport au substrat. Finalement, la figure 3.33d réunit les pôles théoriques des plans (hkl) figurant sur les figures 3.33a, 3.33b et 3.33c. Cette représentation a pour unique but de montrer la position et l'écart des pôles. On peut voir que la position des pôles théoriques par rapport aux pôles expérimentaux est juste pour l'ensemble des pôles sans qu'aucune correction n'ait été effectuée sur les FDPs (rotation des pôles d'un angle φ). Les deux $\Delta\varphi$ théoriques ($\Delta\varphi = 19^\circ$ pour le plan 110 et $\Delta\varphi = 93^\circ$) correspondent aux $\Delta\varphi$ expérimentaux obtenues ($\Delta\varphi_{exp} = 18^\circ$ pour le plan (110) et $\Delta\varphi_{exp} = 94^\circ$ pour le plan (310)). Cette concordance entre la position des pôles et les écarts des angles azimutaux renforce notre hypothèse. En effet, le fait que plusieurs angles azimutaux expérimentaux correspondent avec les angles azimutaux théoriques corroborent les résultats précédents et vont dans le sens d'une relation d'épithaxie entre une direction $[uvw]$ du $\text{TiO}_{1.45}$ et $[110]$ du substrat $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$.

$$[uvw]_{\text{TiO}_{1.45}} \parallel [110]_{\text{c-S}}$$

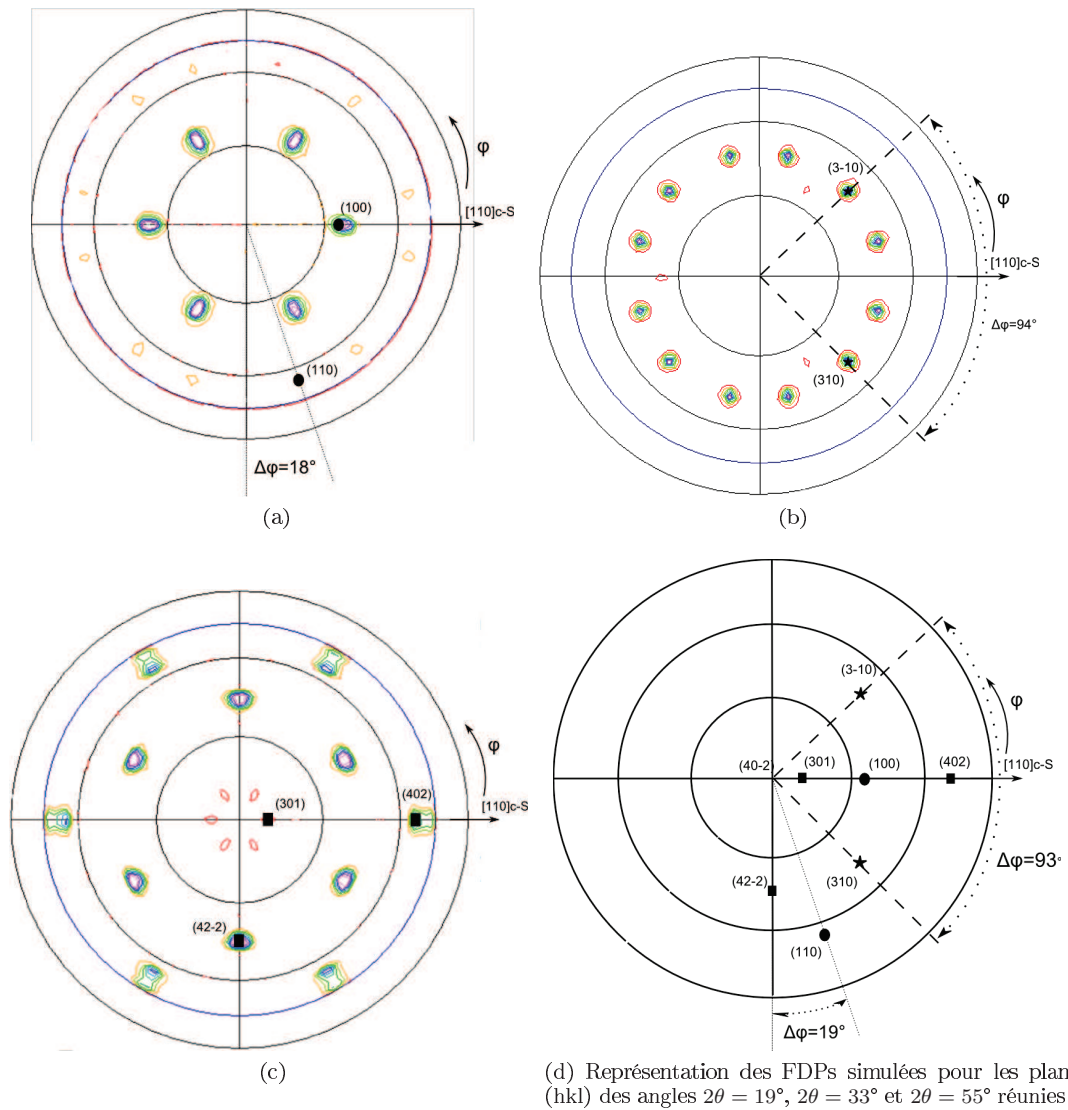


FIGURE 3.33 – Superposition des FDPs expérimentales de $TiO_{1.45}/Al_2O_3$ (0001) avec les FDPs simulées pour les angles (a) $2\theta = 19^\circ$ (b) $2\theta = 33^\circ$ et (c) $2\theta = 55^\circ$

3.4 Conclusions

Une étude complète de l'influence des substrats Si (100), SiO₂/Si, Al₂O₃(0001) et (11-20), LaAlO₃ (100) et SrTiO₃(100) et de l'influence de la P_{O_2} pour la gamme de pression 10⁻¹-5.10⁻⁷ mbar sur les propriétés structurales des films de composition TiO_x (1,45<x<2) a été menée pour une température de 700 °C. L'influence du choix du substrat sur la structure et l'orientation des films a été mise en évidence pour une pression de 10⁻¹ mbar. Le tableau 3.19 réunit le type de structure et l'orientation obtenue en fonction du substrat. Nous pourrions choisir de faire croître des films d'anatase orientés (004) et de rutile orientés (200), (101) et polycristallins de stoechiométrie TiO₂ en sélectionnant le substrat adéquat.

TABLE 3.19 – Tableau récapitulatif de l'orientation des films minces d'oxyde de titane TiO₂ selon la nature du substrat pour les conditions de dépôt du tableau 2.4

Substrat	Film	Texture	<i>fwhm</i> (°)
SiO ₂ (1,2μm)/Si (100)	R	polycristallin	0,47
Si (100)	R	polycristallin	0,46
LaAlO ₃ (100)	A	(004)	0,30
Al ₂ O ₃ (1-120)	R	(101)	0,83
Al ₂ O ₃ (0001)	R	(200)	0,33

Le choix de la pression d'oxygène lors de la croissance du film entraîne une modification de la composition entre TiO₂ et TiO_{1,45} (fig 3.34) et des propriétés structurales des films. Le tableau 3.20 présente un récapitulatif des phases obtenues en fonction du substrat et de la P_{O_2} .

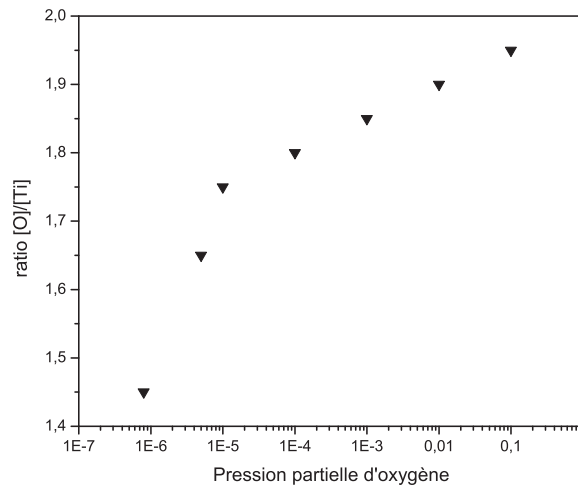


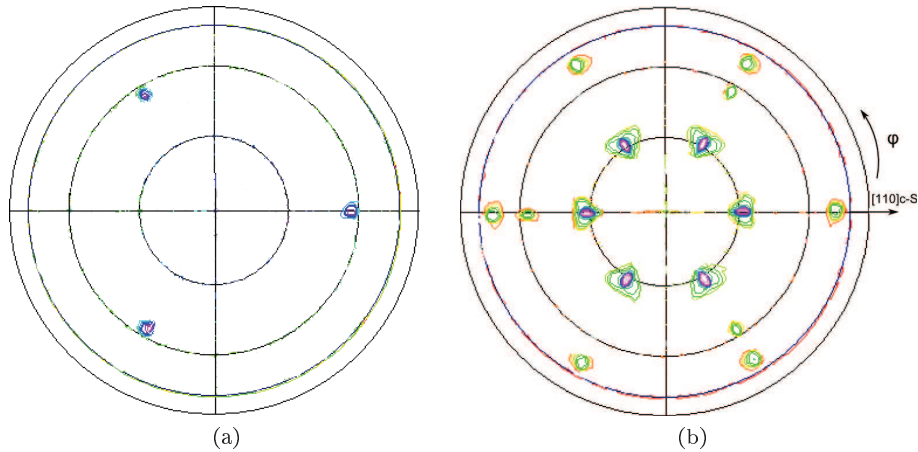
FIGURE 3.34 – Evolution du ratio [O]/[Ti] en fonction de la pression partielle en oxygène

Dans la gamme de P_{O_2} 10⁻¹ à 10⁻⁵ mbar, la P_{O_2} n'a pas d'influence sur la structure des films réalisés sur Al₂O₃ (0001). Par contre, une transition de phase anatase → rutile est remarquée sur les substrats de LaAlO₃ (100). A 10⁻⁵ mbar, on observe également la croissance du plan dense (110) de cristallite de rutile.

TABLE 3.20 – Récapitulatif des phases et orientations obtenues pour les substrats de Al_2O_3 (0001), $LaAlO_3$ (100) et $SrTiO_3$ (100) en fonction de la pression partielle d'oxygène

Substrats	Pression partielle d'oxygène (mbar)				
	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
Al_2O_3 (0001)	R (200)	R (200)	*	R (200)	R (200)
$LaAlO_3$ (100)	A (004)	A (004)	A (004) + R (200)	*	R (200); (110)
$SrTiO_3$ (100)	*	*	*	R (200) + A (004)	R (200); (110) + A (004)

L'exploration de la croissance pour des $P_{O_2} < 10^{-5}$ mbar a permis de faire croître un film de composition $TiO_{1.45}$ monophasé et épitaxié non identifiable par les polymorphes anatase, rutile ou Ti_2O_3 (fig.3.35).

FIGURE 3.35 – FDP du film $TiO_{1.45}/R-TiO_{1.45}/Al_2O_3$ (0001) pour (a) $2\theta = 23, 90^\circ$ (b) $2\theta = 26, 50^\circ$

L'étude d'identification structurale menée pour le film $TiO_{1.45}$ épitaxié à partir des polymorphes répertoriés dans la littérature montre une forte correspondance possible avec la phase $\gamma-Ti_3O_5$ (fig.3.36).

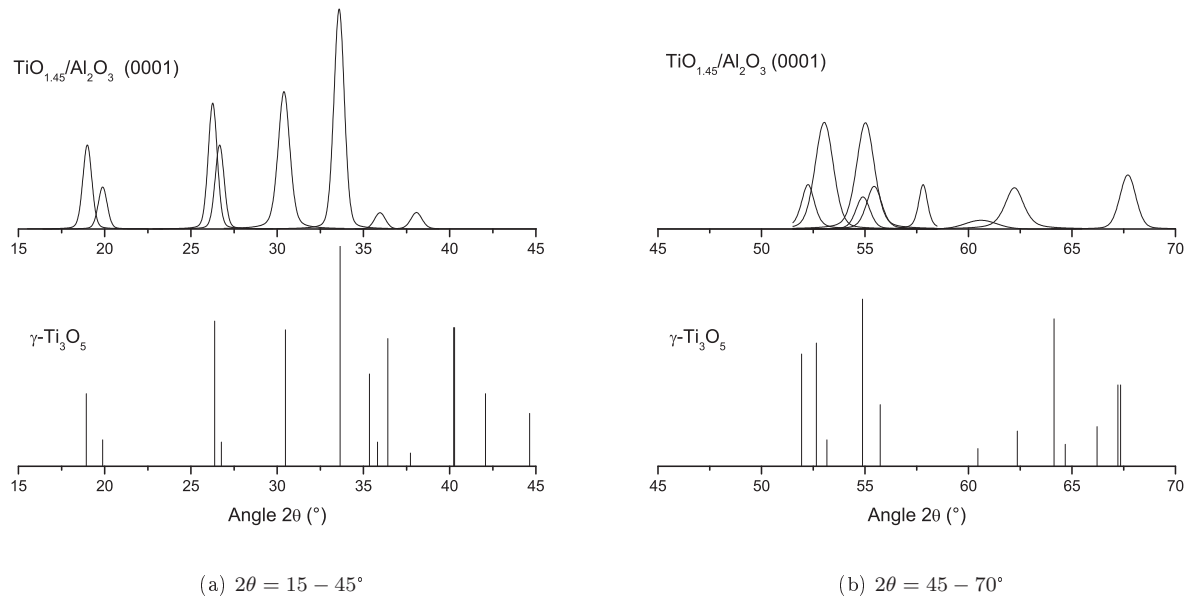


FIGURE 3.36 – Comparaison des pics de diffraction de la phase $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ avec ceux du film $\text{TiO}_{1.45}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001)

Les relations constatées entre les $\text{TiO}_{1.45}$ et la phase $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ doivent néanmoins être confirmées par des analyses structurales supplémentaires telle qu’une analyse TEM. L’accès à un dispositif de diffraction des rayons X basse température permettrait de discriminer rapidement la validité des travaux présentés dans ce chapitre, puisque la phase $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ présente un changement structural à 236 K. La détermination structurale d’un matériau est également accessible, à partir d’un ensemble de pics de diffraction, par une méthode d’indexation automatique à l’aide des programmes DICVOL, TREOR ou ITO. Cependant, les données expérimentales sur la position angulaire 2θ , doivent être très précises pour obtenir des structures potentielles cohérentes. Pour exemple, l’écart de position sur la mesure de l’angle 2θ doit être inférieur à 0.02° . L’écart de position 2θ entre les données expérimentales et théoriques obtenues pour les films de rutile polycristallin sur un substrat de Si (100), est plus élevé pour l’ensemble des pics obtenus. La précision des mesures expérimentales est donc trop faible pour effectuer ce type de détermination structurale. Connaissant ces limites, nous avons néanmoins tenté de déterminer la structure du film $\text{TiO}_{1.45}$ à partir des angles 2θ déterminés dans le paragraphe 3.2.3.3. Un nombre limité de 10 structures a été calculé par le programme, mais les figures de mérite des structures calculées sont inférieures à 13 (la figure de mérite maximum étant de 100). Or, les structures simulées sont communément définies comme acceptables pour des figures de mérite supérieures à 20.

La composition et les propriétés structurales définissent les propriétés électriques et optiques des films TiO_x . Dans la suite de ce manuscrit, les films vont être dopés par des éléments métalliques (Nb^{5+}) en vue d’une application pour l’électronique transparente. Les propriétés électrooptiques des films minces vont être évaluées à partir de mesures de transmission UV-Visible et à l’aide de mesures de résistivité et d’effet Hall. Certains phénomènes physiques et propriétés originales des films - comme les transitions métal-semiconducteurs ou la conception d’homojonction $p-n$ - seront décrits dans le chapitre *Couches minces pour l’électronique transparente*.

Enfin, des couches minces TiO_2 dopées par des éléments terres rares (Ln^{3+}) seront conçues pour évaluer le potentiel des matrices TiO_2 pour l’accueil de dopage et codopage d’ions Ln^{3+} en vue d’une conversion de photons UV vers le proche IR. Dans le chapitre consacré à la conversion de photons, nous aurons ainsi la possibilité d’évaluer l’influence de la structure de la matrice d’accueil sur les propriétés optiques, le transfert d’énergie matrice-dopant et la luminescence des films $\text{TiO}_2:\text{Ln}^{3+}$.

Chapitre 4

Couches minces pour l'électronique transparente

Les propriétés structurales des films minces de TiO_x non dopés, pour des pressions partielles d'oxygène entre 10^{-1} et 5.10^{-7} mbar et une température de 700°C , ont été étudiées sur les substrats de LaAlO_3 (100), SrTiO_3 (100), Al_2O_3 (0001) et (11-20), Si (100) et SiO_2 ($1,2 \mu\text{m}$)/Si dans le chapitre précédent. La maîtrise de la croissance par *PLD* nous permet d'obtenir des films de rutile TiO_x épitaxiés (200) pour des P_{O_2} comprises entre 10^{-1} et 10^{-5} mbar, des films d'anatase pour des p_{O_2} 10^{-1} et 10^{-2} mbar. Enfin, l'étude structurale par la DRX asymétrique a révélé la croissance d'une phase de composition $\text{TiO}_{1.45}$ pour une $p_{\text{O}_2} = 8.10^{-7}$ mbar .

Ce chapitre est destiné à déterminer l'influence de la sous stœchiométrie en oxygène et du niobium sur les propriétés structurales, électriques et optiques des films minces obtenus sur les substrats de LaAlO_3 (100), SrTiO_3 (100) et Al_2O_3 (0001). En effet, la littérature prête peu attention à l'influence de la sous-stœchiométrie en oxygène sur les propriétés optiques et électriques des films d'oxyde de titane dopé niobium (noté TNO_x). Les propriétés optiques et électriques sont dépendantes de la structure cristalline du film, nous présenterons dans un premier temps l'influence de l'insertion du niobium sur les propriétés structurales des films TNO_x . Les propriétés électriques des films TiO_x et TNO_x , telles que la nature de la conduction (métallique ou/et semiconducteur) et la résistivité ρ , la mobilité de Hall μ , la concentration des porteurs n et le type de porteurs majoritaires (électrons ou trous), seront étudiées à l'aide de mesure de résistivité et d'effet Hall. Les valeurs de gap optique et de transmission dans le visible viendront compléter les propriétés des films TiO_x et TNO_x . Les modèles de corrections quantiques de la conductivité et de Burstein-Moss seront appliqués pour décrire le comportement de la transition métal-semiconducteur obtenu sur un film $\text{TNO}_{1.80}$ biphasé rutile/anatase. Les oxydes transparents conducteurs (TCOs) obtenus ayant des caractéristiques électroniques de type p et n et une transparence de plus de 50% dans le visible, nous réaliserons un dispositif actif pour l'électronique transparente, une homojonction $p-n$ transparente, à partir des films de TiO_x et TNO_x .

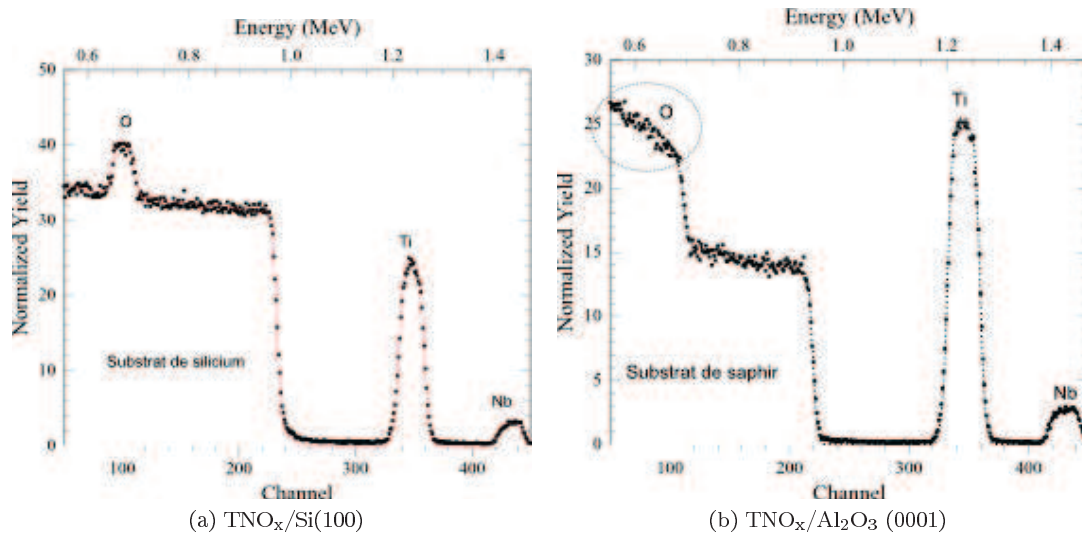
4.1 Composition des films TiO_x dopé niobium

Les meilleurs compromis résistivité/transmission dans le visible ($T_{400-800}$) ont été obtenus pour des dopages contenant 4 à 6 % atomique de niobium. La plupart des études repertoriées dans la littérature ont été réalisées pour des quantités de niobium de 5% atomique [5, 32, 22]. La cible d'oxyde de titane dopé niobium utilisée pour réaliser les dépôts contient théoriquement 5% de niobium. Les mesures de composition, réalisées par RBS sur les films de TNO_x (fig. 4.1), montrent que le taux de niobium inséré est légèrement plus faible que celui de la cible d'oxyde de titane dopé niobium utilisée. En effet, tous les films synthétisés ont un taux de niobium de 3,5% atomique.

Par ailleurs, pour plus de précision, les mesures de composition en oxygène des films TNO_x ont été réalisées pour les films obtenus sur les substrats de silicium. En effet, les substrats de LAO (100), STO (100) et Al_2O_3 (0001) contiennent de l'oxygène, ce qui complique la détermination de la composition en oxygène du film TNO_x . Le pic caractéristique de l'oxygène pour un film de TNO_x sur silicium est facilement identifiable (fig 4.1a), tandis que l'information est noyée dans le cas du substrat de Al_2O_3 (0001) (fig4.1b). Les compositions en oxygène des films TiO_x et TNO_x réalisés entre 10^{-1} et 5.10^{-7} mbar sont repertoriées dans le tableau 4.1. Dans la suite de ce chapitre, nous nommerons les échantillons TiO_x et TNO_x par leur composition (un film d'oxyde de titane dopé niobium réalisé à 10^{-4} mbar sera noté $\text{TNO}_{1.80}$).

TABLE 4.1 – Composition en oxygène des films d'oxyde de titane dopé et non dopé en fonction de la pression partielle d'oxygène sur silicium

	Pression partielle d'oxygène (mbar)					
	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	5.10^{-7}
Composition TiO_x	$\text{TiO}_{1.95}$	$\text{TiO}_{1.90}$	$\text{TiO}_{1.85}$	$\text{TiO}_{1.80}$	$\text{TiO}_{1.75}$	$\text{TiO}_{1.45}$
Composition $\text{Ti}_{0.965}\text{Nb}_{0.035}\text{O}_x$	$\text{TNO}_{1.95}$	$\text{TNO}_{1.90}$	$\text{TNO}_{1.85}$	$\text{TNO}_{1.80}$	$\text{TNO}_{1.75}$	$\text{TNO}_{1.45}$

FIGURE 4.1 – Spectre RBS de film de TNO_x réalisé sur des substrats de (a) Si (100) et (b) Al_2O_3 (0001)

4.2 Propriétés structurales de $Ti_{0.965}Nb_{0.035}O_x$ (TNO_x)

La première partie du chapitre précédent a été consacrée à l'étude de la structure des films TiO_x en fonction de la P_{O_2} pour les substrats de $LaAlO_3$ (100), $SrTiO_3$ (100) et Al_2O_3 (0001). Dans cette partie, nous allons déterminer l'influence de l'insertion du niobium sur les propriétés structurales des films TNO_x .

4.2.1 TNO_x sur $LaAlO_3$ (100)

La structure des films de TNO_x réalisés sur les substrats de LAO (100) (figure 4.2) présente la même évolution que les films TiO_x étudiés (voir chapitre 3 sous paragraphe 2.2.2), à savoir une modification de la phase anatase, présente pour les $P_{O_2} = 10^{-1} - 10^{-2}$ mbar, vers la phase rutile $P_{O_2} = 10^{-5} - 5.10^{-6}$ mbar en passant par un film biphasé $P_{O_2} = 10^{-3} - 10^{-4}$ mbar.

Pour les films $TNO_{1.95}$ et $TNO_{1.90}$, les diagrammes DRX obtenus sont caractéristiques d'un film anatase orienté (004). Le tableau 4.2 résume les positions angulaires 2θ et les largeurs à mi-hauteur ($fwhm$) des pics de diffraction des films TiO_x et TNO_x . La position du pic anatase (004) dans les films TNO_x est similaire à celle obtenue pour les films de TiO_x .

TABLE 4.2 – Position de l'angle 2θ et $fwhm$ obtenues pour les films TiO_x et TNO_x à une P_{O_2} de 10^{-1} et 10^{-2} mbar

Valeur de x	2θ (°)	Phase	Indice			TiO_x		TNO_x	
			h	k	l	2θ (°)	$fwhm$ (°)	2θ (°)	$fwhm$ (°)
1,95	37,80	Anatase	0	0	4	37,84	0,31	37,78	0,33
1,90	37,80	Anatase	0	0	4	37,72	0,60	37,72	0,32

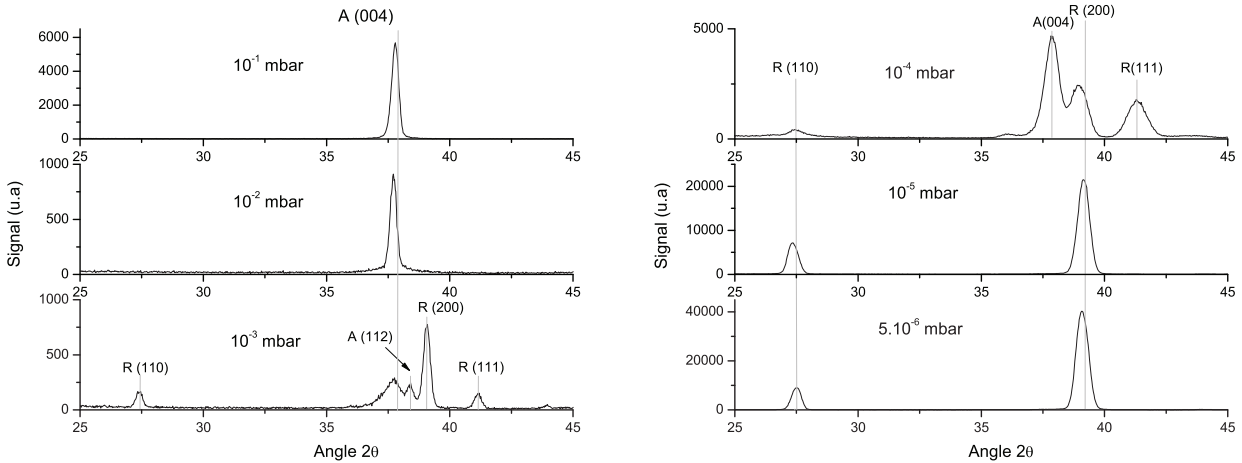


FIGURE 4.2 – Evolution de la structure des films TNO_x obtenus sur LaAlO_3 (100) en fonction de la pression d'oxygène ($P_{\text{O}_2} = 10^{-1} - 5.10^{-6}$ mbar)

Les films $\text{TNO}_{1.85}$ et $\text{TNO}_{1.80}$ sont biphasés anatase et rutile. On observe une augmentation de la quantité de la phase rutile par rapport à la phase anatase, et l'apparition du pic (112) de la phase anatase. Pour $\text{TNO}_{1.85}$, on observe un décalage $\Delta 2\theta$ compris entre $0,02^\circ$ et $0,16^\circ$ avec l'ajout de l'élément niobium. Par ailleurs, la *fwhm* des pics rutile reste constante ou diminue légèrement, tandis que celle de la raie anatase (004) augmente de 52 %.

La croissance de films $\text{TNO}_{1.75}$ et $\text{TNO}_{1.65}$ donne les mêmes résultats que pour les films TiO_x , c'est à dire une phase rutile orientée (200) et (110). On constate cependant que la proportion de cristallites rutile (200) est plus importante dans les films dopés niobium. En résumé, le tableau 4.3 permet de montrer que la structure des couches minces TiO_x et TNO_x ($1.75 < x < 2$) présente la même évolution en fonction de la P_{O_2} ; même si la proportion de rutile est plus élevée dans les films dopés (l'intensité relative expérimentale du pic de l'anatase diminue de 52 % pour le film à $P_{\text{O}_2} = 10^{-3}$ mbar).

TABLE 4.3 – Résumé des positions angulaires 2θ , des largeurs à mi-hauteur *fwhm* et des intensités relatives obtenues pour les films TiO_x et TNO_x à une P_{O_2} de 10^{-3} à 10^{-5} mbar

Valeur de x	2θ ($^\circ$)	Phase	Indice			TiO_x				TNO_x			
			h	k	l	2θ ($^\circ$)	I_{exp}	<i>fwhm</i> ($^\circ$)	$\Delta 2\theta$ ($^\circ$)	$\Delta fwhm$ (%)	2θ ($^\circ$)	I_{exp}	<i>fwhm</i> ($^\circ$)
1,85	27,45	Rutile	1	1	0	27,45	9	0,33	- 0,05	- 3	27,40	23	0,32
	37,80	Anatase	0	0	4	37,72	84	0,56	-0,02	+ 52	37,70	35	0,85
		Anatase	1	1	2	*	*	*	*	*	38,40	18	0,25
	39,19	Rutile	2	0	0	39,16	100	0,35	- 0,10	- 6	39,06	100	0,33
	41,22	Rutile	1	1	1	41,29	3	0,45	- 0,16	- 18	41,13	19	0,37
1,80	27,45	Rutile	1	1	0	*	*	*	*	*	27,48	9	0,32
	37,80	Anatase	0	0	4	*	*	*	*	*	37,83	100	0,35
	39,19	Rutile	2	0	0	*	*	*	*	*	38,98	50	0,38
	41,22	Rutile	1	1	1	*	*	*	*	*	41,31	40	0,50
1,75	27,45	Rutile	1	1	0	27,35	64	0,53	+ 0,15	- 10	27,50	23	0,48
	39,19	Rutile	2	0	0	39,04	100	0,56	+ 0,05	+ 5	39,09	100	0,59
	41,22	Rutile	1	1	1	41,15	1	0,58	*	*	*	*	*

Ces résultats sont en contradiction avec la littérature, puisque les films réalisés par Zhang et al pour des P_{O_2} comprises entre 10^{-3} et 10^{-5} mbar, dans la gamme de température 350-850°C, aboutissent à la croissance de la phase anatase épitaxiée (00L) [32]. Par rapport à la littérature, on aurait pu penser que le dopage niobium stabilise la phase anatase par rapport à la phase rutile. Or, le contraire est observé dans cette étude. En effet, l'insertion de niobium a pour effet d'augmenter la proportion de rutile par rapport à l'anatase dans les films $TNO_{1.85}$ et $TNO_{1.80}$. Il semblerait donc que l'élément niobium favorise la croissance de la phase rutile pour les faibles pressions.

4.2.2 TNO_x sur Al_2O_3 (0001)

La structure des films TNO_x (fig.4.3b) est exactement la même que pour les films TiO_x (fig.4.3a).

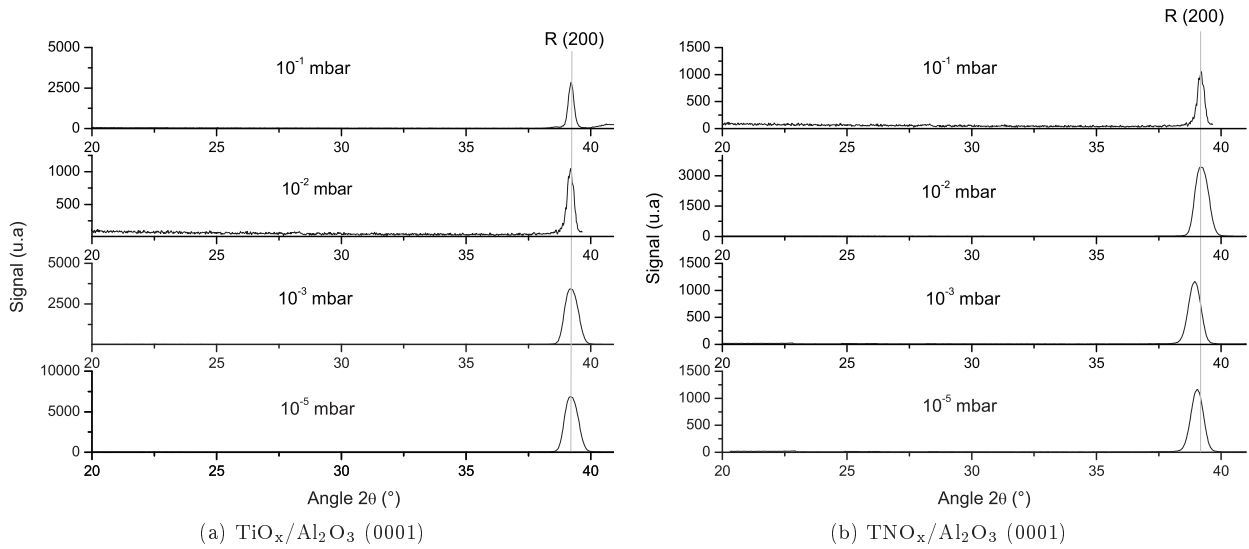


FIGURE 4.3 – Evolution de la structure en fonction de la pression d'oxygène ($P_{O_2} = 10^{-1} - 10^{-5}$ mbar) pour des films (a) TiO_x et (b) TNO_x obtenus sur Al_2O_3 (0001)

La structure des films TiO_x ($1.75 < x < 2$) réalisés sur Al_2O_3 (0001) n'est pas modifiée par l'insertion de niobium. Le film $TNO_{1.95}$ est composé uniquement de rutile, comme le film $TiO_{1.95}$, ce qui confirme la différence observée par rapport à la publication de notre groupe [30]. Par ailleurs, les valeurs des rayons ioniques des éléments Nb^{5+} (0,78 Å) et Ti^{4+} (0,75 Å) situés en coordination octaédrique sont proches, ce qui influence peu la position 2θ et le $fwhm$ des films TNO_x (tableau 4.4) [32].

TABLE 4.4 – Position de l'angle 2θ et $fwhm$ obtenues pour les films TiO_x et TNO_x à une P_{O_2} de 10^{-1} à 10^{-5} mbar

Valeur de x	2θ ($^\circ$)	Phase	Indice			TiO_x				TNO_x	
			h	k	l	2θ ($^\circ$)	$fwhm$ ($^\circ$)	$\Delta 2\theta$ ($^\circ$)	$\Delta fwhm$ ($^\circ$)	2θ ($^\circ$)	$fwhm$ ($^\circ$)
1,95	39,18	Rutile	2	0	0	39,20	0,26	0,02	11	39,18	0,29
1,90	39,18	Rutile	2	0	0	39,17	0,28	0	71	39,17	0,48
1,85	39,18	Rutile	2	0	0	39,15	0,52	0,08	7	39,07	0,56
1,75	39,18	Rutile	2	0	0	39,12	0,54	0	11	39,12	0,60

Les films R-TiO_x et R-TNO_x ont été obtenus pour un taux de niobium fixé à 3,5% et un ratio de concentration [O]/[Ti] situé entre 1,95 et 1,75. A partir des mesures de Hall effectuées sur les films dopés et non dopés, nous pourrions décorrélérer l'influence des lacunes d'oxygène sur la résistivité et les caractéristiques électriques des films rutile, comme cela a pu être démontré sur les films anatase dopé niobium [32].

4.2.3 TNO_x sur SrTiO₃ (100)

L'influence de l'élément niobium sur la structure de film TiO_x (x=1,80-1,75) a été étudiée pour le substrat de STO (100). Les diagrammes de diffraction X des films TiO_x et TNO_x sont présentés sur la figure 4.4. On peut constater, en comparant les figures 4.4a et 4.4b que la phase anatase, majoritaire dans les films de TiO_x devient minoritaire dans le film TNO_{1,80} et disparaît entièrement dans le film TNO_{1,75}. On voit l'apparition en quantité importante de cristallites rutile (111) dans le film TNO_{1,80} et une augmentation dans le film TNO_{1,75}.

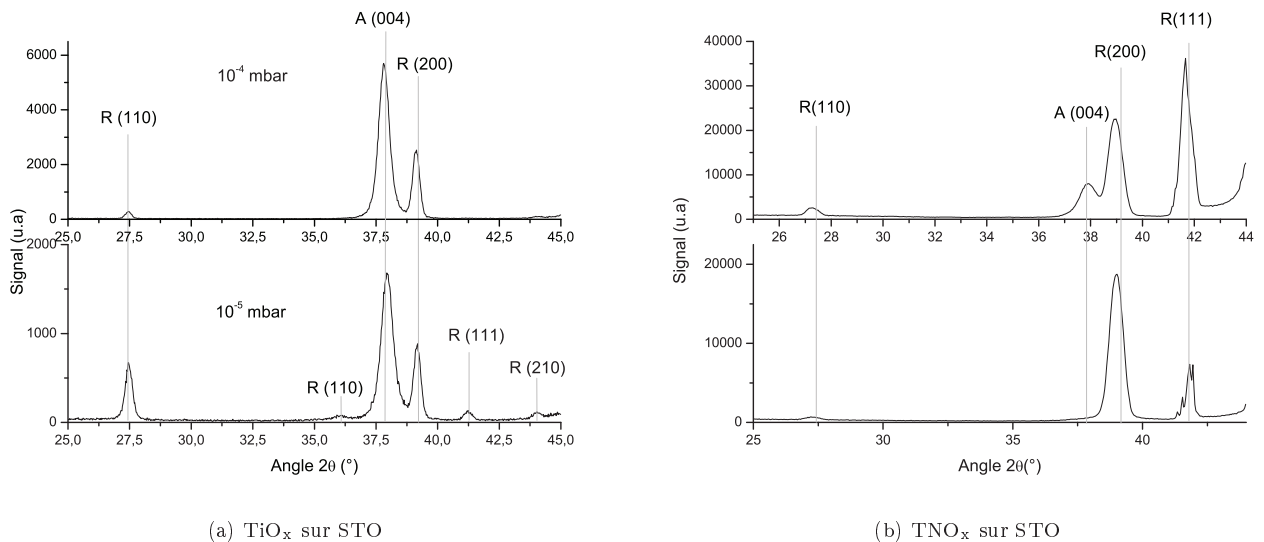


FIGURE 4.4 – Evolution de la structure en fonction de la pression partielle d'oxygène ($P_{O_2} = 10^{-4} - 10^{-5}$ mbar) pour des films (a) TiO_x et (b) TNO_x obtenus sur SrTiO₃ (100)

L'insertion de niobium dans les films TiO_x produit une modification de la position des angles 2θ et de la *fwhm* pour tous les pics répertoriés dans le tableau 4.5. A titre d'exemple, l'insertion de niobium dans les films TNOs produit un décalage $\Delta 2\theta$ du pic (200) de 0,17° et 0,18° vers les petits angles par rapport aux pics des films de TiO_{1,80} et TiO_{1,75}. Le même constat est obtenu pour le pic (110), soit une diminution de 0,17° et 0,18°. L'insertion du niobium contribue à l'élargissement des pics, la largeur à mi-hauteur des pics augmente de 0,3° - soit une augmentation comprise entre 60 et 97 % - pour tous les pics, à l'exception du pic de rutile (111) dont la largeur à mi-hauteur diminue de 20 %. L'ajout de niobium contribue à la stabilisation la phase rutile par rapport à la phase anatase, et favorise l'apparition de cristallites de rutile orientées (111).

TABLE 4.5 – Position de l'angle 2θ , intensité relative et largeur à mi-hauteur obtenues pour les films TiO_x synthétisés à une pression partielle d'oxygène de 10^{-4} et 10^{-5} mbar sur $SrTiO_3$ (100)

Valeur de x	2θ (°)	Phase	Indice			TiO_x					TNO_x		
			h	k	l	2θ (°)	I_{exp}	$fwhm$ (°)	$\Delta 2\theta$ (°)	$\Delta fwhm$ (%)	2θ (°)	I_{exp}	$fwhm$ (°)
$TiO_{1.80}$	27,45	Rutile	1	1	0	27,44	5	0,32	- 0,17	+ 81	27,27	6	0,58
	36,08	Rutile	1	0	1	36,06	< 1	*	*	*	*	*	*
	37,80	Anatase	0	0	4	37,82	100	0,50	+ 0,05	+ 66	37,87	22	0,83
	39,19	Rutile	2	0	0	39,12	43	0,34	- 0,17	+ 91	38,95	64	0,63
	41,22	Rutile	1	1	1	41,21	< 1	*	0,00	*	41,21	100	0,46
$TiO_{1.75}$	27,45	Rutile	1	1	0	27,46	39	0,35	- 0,18	+ 97	27,28	2	0,69
	36,08	Rutile	1	0	1	36,06	5	0,30	*	*	*	*	*
	37,80	Anatase	0	0	4	37,95	100	0,58	*	*	*	*	*
	39,19	Rutile	2	0	0	39,16	49	0,38	- 0,18	+ 60	38,98	100	0,61
	41,22	Rutile	1	1	1	41,23	7	0,37	0,00	- 16	41,23	37	0,31

L'obtention d'une phase anatase pure pour une pression de 10^{-5} mbar n'est pas possible pour les conditions de croissance utilisés. Si l'on compare avec les conditions de croissance exposées dans la littérature, on peut expliquer la présence de rutile dans nos films TiO_x et TNO_x par la température plus élevée. La température de $700^\circ C$ combinée à la fluence de $4 J.cm^{-2}$ induit une proportion de phase rutile non négligeable dans les films synthétisés sur les substrats de STO (100) et LAO (100).

4.2.4 Discussions

Des films monophasés R- TiO_x et R- TNO_x ont été obtenus pour une composition en oxygène x comprise entre 1,95 et 1,75. Même si le matériau n'a pas les caractéristiques électrooptiques suffisantes pour une application en tant que TCO, l'influence de la sous stoechiométrie pour un taux de niobium constant pourra être évaluée pour la matrice rutile. Une étude similaire sur la phase anatase aurait été souhaitable, mais les conditions de croissance ne permettent pas d'obtenir des films A- TiO_x pour toute la gamme de P_{O_2} . En effet, les films réalisés sur les substrats de STO (100) à $700^\circ C$ sont biphasés anatase et rutile. En résumé, le tableau 4.6 présente les phases obtenues en fonction du substrat et de la pression d'oxygène.

TABLE 4.6 – Récapitulatif des phases et orientations obtenues pour les films de TNO_x sur des substrats de Al_2O_3 (0001), $LaAlO_3$ (100) et $SrTiO_3$ (100) en fonction de la P_{O_2}

Composition	Pression partielle d'oxygène (mbar)				
	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
Al_2O_3 (0001)	R (200)	R (200)	*	R (200)	R (200)
$LaAlO_3$ (100)	A (004)	A (004)	A (004); (112) R (200)	A (004) R (200); (111)	R (200); (110)
$SrTiO_3$ (100)	*	*	*	A (004) R (111); (200); (110)	A (004) R (111); (200); (110)

4.3 Propriétés électroniques des films TiO_x et TNO_x ($1.45 < x < 1.90$)

4.3.1 Mesures d'effet Hall

4.3.1.1 Films R- TiO_x (200) et R- TNO_x (200) ($1.75 < x < 1.90$) sur Al_2O_3 (0001)

Des mesures d'effet Hall à température ambiante ont permis de déterminer les caractéristiques électriques des films, telles que la résistivité ρ , la mobilité des porteurs μ , la concentration des porteurs de charges n et le type de porteur majoritaire (p ou n) des films R- TiO_x et R- TNO_x ($1,75 < x < 1,90$) (tableau 4.7). Les mesures effectuées présentent des anomalies, surtout dans la détermination du type de porteur majoritaire. En effet, le type de porteur majoritaire est déterminé par le signe de la tension de Hall V_H . Ce signe fluctue suivant les mesures effectuées pour certains échantillons. On peut expliquer cette fluctuation par la faible valeur de mobilité de la phase rutile, ou encore par la qualité des contacts. En effet, les mesures électriques sont dépendantes du matériau utilisé pour réaliser les contacts. Bien que toutes les précautions aient été prises pour obtenir des contacts linéaires (pas de barrière Schottky), le type de porteur majoritaire est parfois fluctuant (n ou p).

Mis à part cette fluctuation, les valeurs de résistivité des films de R- $\text{TiO}_{1.75}$ $\rho = 6.10^{-1} \Omega.cm$ et R- $\text{TNO}_{1.75}$ $\rho = 1,6.10^{-2} \Omega.cm$ obtenues sont du même ordre de grandeurs que celles rapportées dans la littérature pour un film R- $\text{TiO}_{1.75}$ $\rho = 4.10^{-1} \Omega.cm$ [30] et R- $\text{TNO}_{1.75}$ $\rho = 8.10^{-2} \Omega.cm$ [144]. Nous pouvons donc tirer des conclusions sur les propriétés électriques des films, sans prendre en compte le type de porteur majoritaire. En ce qui concerne les films R- TiO_x , les valeurs μ enregistrées montrent une faible mobilité des porteurs de charges de $0,2-0,5 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$, caractéristique des valeurs de mobilité observé sur les échantillons de rutile [50].

Le film R- $\text{TiO}_{1.90}$ a une résistivité supérieure à $10^3 \Omega.cm$. On observe une chute de résistivité de trois décades entre le film R- $\text{TiO}_{1.90}$ ($> 10^{-3} \Omega.cm$) et le film R- $\text{TiO}_{1.85}$ ($3,1 \Omega.cm$). La résistivité décroît ensuite légèrement pour R- $\text{TiO}_{1.80}$ et R- $\text{TiO}_{1.75}$ et atteint les valeurs $10^{-1} \Omega.cm$. La même tendance est remarquée pour les films R- TNO_x . En effet, la résistivité passe de $3,1.10^2 \Omega.cm$ pour le film R- $\text{TNO}_{1.90}$ à $2,1.10^{-2} \Omega.cm$ pour le film R- $\text{TNO}_{1.85}$.

TABLE 4.7 – Propriétés électriques des films de R- TiO_x et R- TNO_x ($1.75 < x < 1,90$) sur Al_2O_3 (0001)

Dopage (% at)	Valeur de x	$\text{TiO}_{1.90}$	$\text{TiO}_{1.85}$	$\text{TiO}_{1.80}$	$\text{TiO}_{1.75}$
R- TiO_x non dopé	ρ_{RT} ($\Omega.cm$)	$>10^3$	3,1	$4,2.10^{-1}$	6.10^{-1}
	n_{RT} (cm^{-3})	*	10^{19}	5.10^{19}	2.10^{19}
	μ_{RT} ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	*	0,2	0,3	0,5
	Type de porteurs	*	n/p	n/p	n
R- TiO_x Nb 3,5 % at	ρ_{RT} ($\Omega.cm$)	$3,1.10^2$	$2,1.10^{-2}$	$1,1.10^{-2}$	$1,6.10^{-2}$
	n_{RT} (cm^{-3})	10^{17}	10^{20}	2.10^{20}	2.10^{20}
	μ_{RT} ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	0,2	3	2	2
	Type de porteurs	n/p	n	n/p	n

Les caractéristiques électriques de résistivité ρ , la mobilité des porteurs μ et la concentration n des films de R- TiO_x et R- TNO_x sont présentées sur la figure 4.5. On peut voir sur la figure 4.5a une chute de résistivité de plusieurs décades entre les échantillons de ratio $[\text{O}]/[\text{Ti}]$ 1,90 et 1,85. Il semblerait que la conduction du film R- TiO_x et R- TNO_x soit activée à partir d'une concentration en lacune d'oxygène et défauts, correspondant au ratio $[\text{O}]/[\text{Ti}]$ de 1,85. A partir de ce ratio, la diminution de la quantité d'oxygène a peu d'effet sur la résistivité des films. Le même type de tendance a été remarqué dans l'anatase par l'équipe de Venkatesan et al [32]. La baisse importante de la densité de porteurs est expliquée par la formation d'un grand nombre de défauts natifs de type p (comme V_{Ti} , $O_i...$) qui éliminent les électrons produits par le niobium. Outre cette activation de conduction, on observe une diminution de la résistivité des films R- TNO_x de plus d'un ordre de grandeur par rapport aux films R- TiO_x . Cette

diminution peut être reliée à l'augmentation conjointe de la concentration en porteurs (fig 4.5b) et de la mobilité (fig 4.5c).

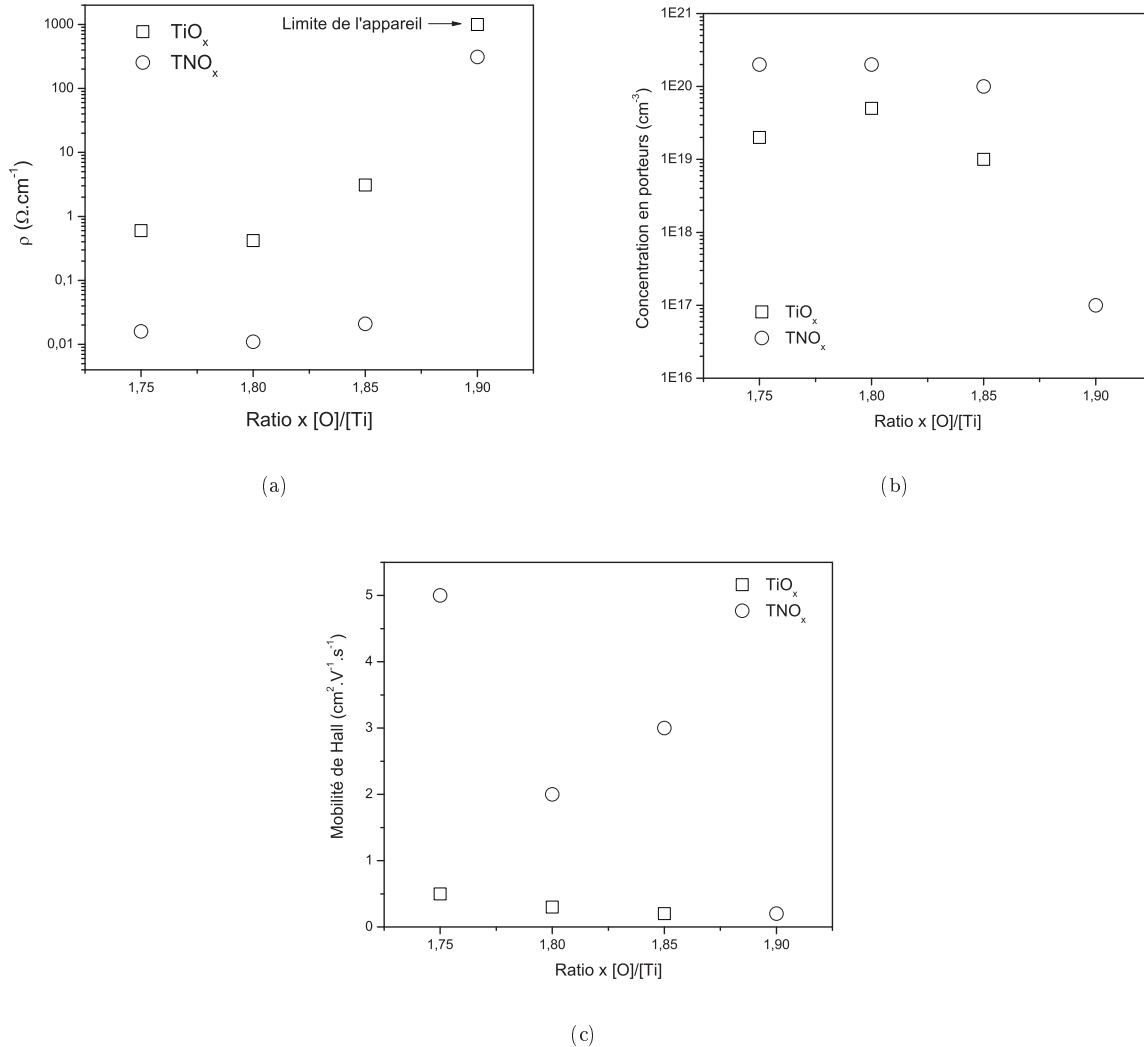


FIGURE 4.5 – Propriétés électriques des films R- TiO_x (carré) et R- TNO_x (cercle) (a) de résistivité ρ (b) de concentration en porteurs n et (c) de mobilité μ en fonction du ratio x [O]/[Ti]

4.3.1.2 Film $\text{TiO}_{1.45}$ polyphasé, $\text{TiO}_{1.45}$ épitaxié et $\text{TNO}_{1.45}$ épitaxié sur Al_2O_3 (0001)

Les premières mesures d'effet Hall réalisées sur le film $\text{TiO}_{1.45}$ polyphasé ont montré, via la statistique des mesures, un caractère de type p plus prononcé. L'obtention d'un film $\text{TiO}_{1.45}$ monophasé et épitaxié a permis de réaliser des mesures plus fiables et représentatives du matériau. Ainsi, suivant les conditions de mesures, le matériau a présenté un caractère de type p exclusif, et, dans le plus mauvais cas, un caractère de type p statistiquement beaucoup plus élevé. La détermination du type de porteur majoritaire a été très compliquée et il est difficile de se prononcer de manière définitive sur le type de porteur majoritaire responsable de la conductivité. Les valeurs de

résistivité ρ_{RT} et de mobilité μ_{RT} obtenues pour le film épitaxié sont grandement améliorées par rapport aux films polyphasés, passant de $2,4.10^{-3}$ à $8,5.10^{-4}\Omega.cm$ et de $0,3-0,7$ à $20-50 cm^2.V^{-1}.s^{-1}$.

Par ailleurs, le dopage niobium du film $TiO_{1.45}$ épitaxié modifie le type de porteur majoritaire présent dans le film. Le film $TNO_{1.45}$ présente un caractère exclusif de type n .

TABLE 4.8 – Propriétés électriques des films minces d'oxyde de titane $TiO_{1.45}$ polyphasé, $TiO_{1.45}$ épitaxié et $TNO_{1.45}$ épitaxié sur $Al_2O_3(0001)$

Composition du film	ρ_{RT} ($\Omega.cm$)	n_{RT} (cm^{-3})	μ_{RT} ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	Type de porteurs
$TiO_{1.45}$ polyphasé	$2,4.10^{-3}$	$10^{21}-10^{22}$	$0,3-0,7$	p/n
$TiO_{1.45}$ épitaxié	$8,5.10^{-4}$	$10^{21}-10^{22}$	$20-50$	p
$Ti_{0.965}Nb_{0.035}O_{1.45}$	$1.2*10^{-3}$	$10^{21}-10^{22}$	$0,3-0,5$	n

La détermination du type de porteur majoritaire est généralement confirmée dans la littérature par des mesures de coefficient Seebeck [29, 89, 90, 92]. Malheureusement, nous ne disposons pas du dispositif expérimental pour effectuer cette vérification. Les mesures d'effet Hall effectuées sur les films $R-TiO_x$ et $TiO_{1.45}$ ont mis en évidence la possibilité d'élaborer des films dont les porteurs majoritaires semblent être de type n ou de type p . La vérification du caractère de type p du film $TiO_{1.45}$ peut néanmoins être obtenue de manière détournée, par la conception d'un dispositif électronique actif, une homojonction $p-n$, à partir des films individuels de $R-TiO_x$ et/ou de $TiO_{1.45}$.

4.3.2 Mesure de résistivité en fonction de la température

4.3.2.1 Introduction aux mécanismes de conduction semiconducteur et métallique

De nombreux mécanismes de conduction peuvent intervenir au sein d'un matériau semiconducteur ou métallique. Ces mécanismes peuvent être caractérisés à partir de mesures de résistivité en température. L'un des mécanismes les plus connus, est décrit par la loi d'Arrhenius :

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)$$

où E_a est l'énergie d'activation, T est la température, k la constante de Boltzmann et ρ_0 une constante. L'énergie apportée par l'agitation thermique provoque l'ionisation des impuretés. Elle permet de faire passer les électrons d'un niveau donneur situé dans la bande d'énergie interdite vers la bande de conduction du semiconducteur. Ce mécanisme est déclenché à partir d'une certaine température.

A basse température, la plupart des électrons libres de la bande de conduction sont recapturés par les donneurs mais ils n'ont pas assez d'énergie pour passer de leur niveau d'énergie donneur vers la bande de conduction. Ce comportement peut s'expliquer dans le cadre du modèle de conduction par saut (hopping conduction en anglais). Dans ce modèle, la conduction est assurée par les électrons qui passent de niveaux d'énergie en niveaux d'énergie dans la bande d'impureté. Ces niveaux sont très proches les uns des autres, par conséquent les électrons ont assez d'énergie pour les franchir même à basse température. Deux cas sont envisageables pour expliquer la résistivité à basse température. Soit les électrons sautent vers l'impureté la plus proche, c'est une conduction de type NNH (de l'anglais nearest neighbor hopping), soit la conduction est de type VRH (de l'anglais variable range hopping). Dans ce dernier cas, la longueur du saut de l'électron est variable (et peut être grande), de manière à minimiser et la distance du bond et l'écart entre les niveaux d'énergie [145]. Dans le modèle de conduction NNH, les électrons sautent vers le site voisin vide le plus proche. Ce genre de mécanisme nécessite une énergie d'activation beaucoup plus faible que si la conduction est activée thermiquement. Ce modèle initialement développé par Mott [145] pour les

semiconducteurs amorphes a été néanmoins appliqué pour décrire la conduction à basse température de nombreux semiconducteurs cristallins ou polycristallins. La résistivité est décrite par l'équation 4.1 :

$$\rho_{VRH} = \rho_0 \times \exp \left[\frac{T_0}{T} \right]^{1/4} \quad (4.1)$$

où le facteur ρ_0 et T_0 sont des constantes.

4.3.2.2 Films R-TiO_{1.75} (200) et R-TNO_{1.75} (200) sur Al₂O₃ (0001)

Dans la littérature, la résistivité des films de rutile sous stœchiométriques en oxygène présente un comportement semiconducteur, le mécanisme de conduction étant activé thermiquement. L'énergie d'activation obtenue pour ces films non stœchiométriques est de 60 meV [50] et 75 meV [146]. Il est admis que la conduction de l'oxyde de titane sous stœchiométrique est accomplie par un mélange de porteurs provenant des lacunes d'oxygène et des ions Ti^{3+} [147].

La figure 4.6 présente un tel graphique pour un film de R-TiO_{1.75} (200)/Al₂O₃(0001) monophasé et épitaxié. Cette figure montre que la résistivité ne suit pas le comportement d'une simple activation thermique puisque la courbe d'Arrhenius s'écarte largement d'une droite, particulièrement pour des températures < 200 K. Il existe cependant un intervalle de température (entre 170 K et 300 K) où le comportement est linéaire. La variation de $\ln \rho = f(\frac{1}{T})$ met en évidence une loi d'Arrhenius en fonction de la température dans la région 300-170K (0.0033-0.006 K⁻¹). L'énergie d'activation estimée à partir de la pente du graphique $\ln \rho = f(\frac{1}{T})$ est de 53 meV. La valeur déterminée est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour un même film de R-TiO_{1.75} (200) synthétisé sur un substrat de LaAlO₃ (100) [31].

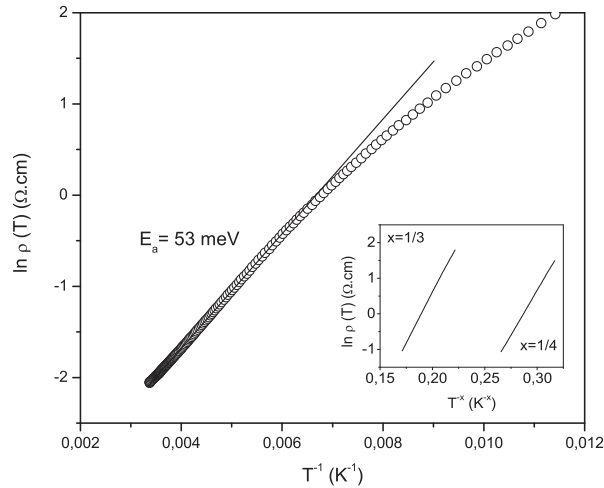


FIGURE 4.6 – Mesure de resistivité en fonction de la température pour l'échantillon R-TiO_{1.75} (200)/Al₂O₃(0001)

En regardant le graphique d'Arrhenius dans la partie basse température (figure 4.6), aucune droite ne peut correctement ajuster ces données. Cela suggère que ce mécanisme n'est pas prépondérant pour la conduction du R-TiO_{1.75} à basse température. Ceci s'explique par l'espacement trop important entre les impuretés du film qui rend le saut de l'électron trop coûteux en énergie. Quand la température est inférieure à 170 K environ, la conduction

ne peut être décrite dans le cadre du modèle d'Arrhenius et est plus certainement de type VRH. Les déviations de $\ln \rho$ par rapport à une droite sont trop importantes.

Pour $T < 150\text{K}$, une courbure est observée dans la représentation d'Arrhenius. Ce comportement peut être expliqué par le mécanisme de conduction VRH (de l'anglais 'variable range hopping') et est fréquemment observé dans les semiconducteurs. Dans ce cas, $\ln \rho(T)$ suit une dépendance linéaire en $T^{-1/3}$ et $T^{-1/4}$, pour un modèle de hopping de deux et trois dimensions, respectivement. La variation de $\ln \rho$ est représentée en fonction de $T^{-1/3}$ et $T^{-1/4}$, pour le film R-TiO_{1.75} (fig. 4.6). Un comportement linéaire est observé dans le domaine de température entre 205 K et 93 K pour $\ln \rho$ en fonction de $T^{-1/3}$, et de 200 à 95 K pour $\ln \rho$ en fonction de $T^{-1/4}$. La dimension du processus de hopping n'est pas discernable, étant donné les comportements observés. Pour ce film de R-TiO_{1.75} (200), un mécanisme de saut d'électrons entre les ions Ti³⁺ et Ti⁴⁺ dans deux ou trois dimensions peut être dominant dans cette gamme de température [31].

La superposition des courbes $\ln \rho(T)$ sur la figure 4.7 met en évidence l'influence du dopage niobium sur les propriétés électriques du film R-TNO_{1.75} (200). Dans un premier temps, on remarque que le niobium diminue la résistivité du film d'un ordre de grandeur à température ambiante, de $\rho = 1,3 \cdot 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ à $\rho = 1,8 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$. Si l'on compare le comportement des deux films, on observe une variation de résistivité très élevée entre (0,010 et 0,007 K⁻¹) pour le film R-TNO_{1.75} tandis que la résistivité du film R-TiO_{1.75} évolue peu. On peut attribuer ce changement de résistivité à l'activation des ions niobium. Pour les basses température (0,012 à 0,035 K⁻¹), l'ion niobium semble bloquer la conduction puisque la résistivité du film niobium est de $\rho = 400 \Omega \cdot \text{cm}$ pour R-TNO_{1.75} et de $\rho = 40 \Omega \cdot \text{cm}$ pour R-TiO_{1.75}, soit une résistivité supérieure d'un ordre de grandeur.

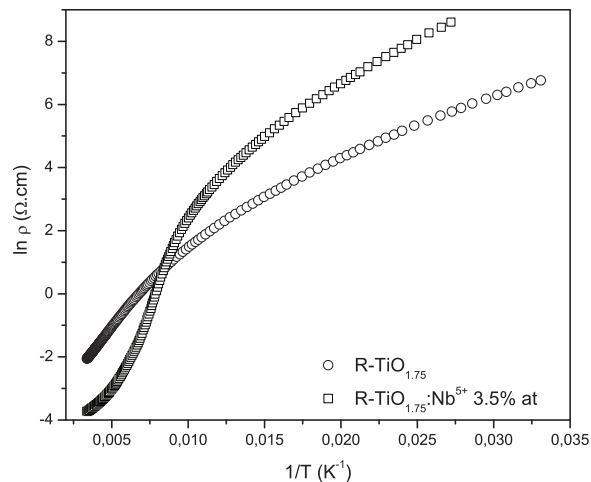


FIGURE 4.7 – Comparaison du comportement résistif d'un échantillon R-TiO_{1.75} (200) non dopé (cercle) et dopé niobium 3,5% at (carré) en fonction de l'inverse de la température

4.3.2.3 Cas particulier du film TNO_{1.80} biphasé anatase et rutile

Présentation générale du film TNO_{1.80} biphasé anatase et rutile

Des films minces présentent parfois des caractéristiques exceptionnelles en fonction de la température. Les courbes $R(T)$ enregistrées pour les films biphasé TNO_{1.80} et monophasé R-TNO_{1.75} sur SrTiO₃ (100), représentées sur la figure 4.8, montrent deux comportements résistifs complètement différents en fonction de la température. Alors

que le film R- $\text{TNO}_{1.75}$ présente un comportement semiconducteur classique sur toute la gamme de températures, le film polyphasé $\text{TNO}_{1.80}$ présente trois transitions successives en fonction de la température. A ce stade de l'étude, on peut déjà estimer que l'apport de la phase anatase n'est pas négligeable. L'enregistrement obtenu pour le film $\text{TNO}_{1.80}$ biphasé anatase et rutile présente plusieurs transitions situées vers 11,5 K , 68 K et 250 K (fig. 4.8b).

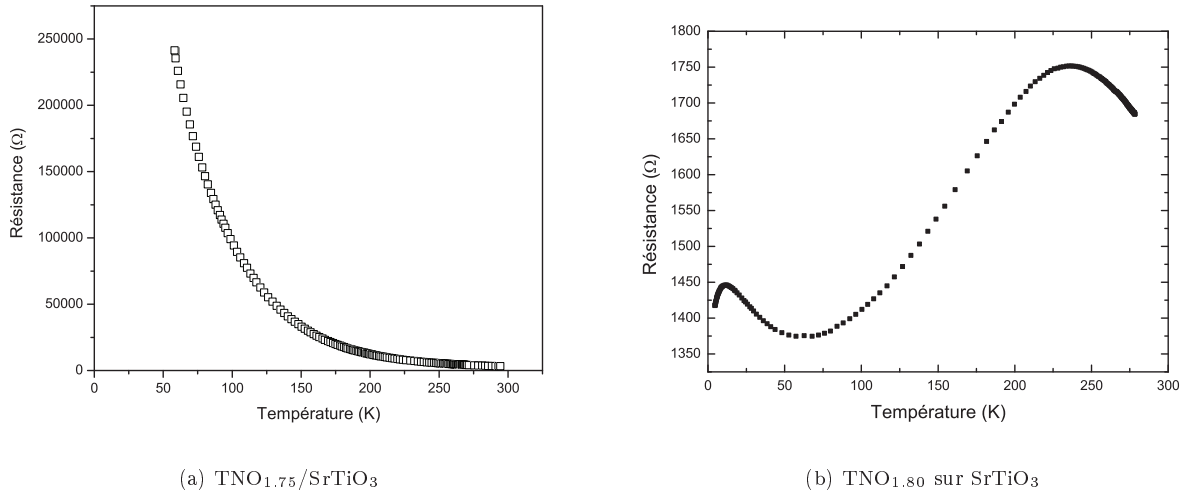


FIGURE 4.8 – Représentation de la résistance en fonction de la température pour les échantillons (a) R- $\text{TNO}_{1.75}$ et (b) $\text{TNO}_{1.80}$ polyphasé anatase/rutile

Transition supraconductrice de l'élément niobium

La première transition située vers 11,5 K, peut être identifiée comme la transition supraconductrice de l'élément niobium, dont la température critique se situe à 9,25 K [148]. L'arrêt progressif du caractère supraconducteur de l'élément niobium se traduit par une augmentation de la résistivité (fig 4.9).

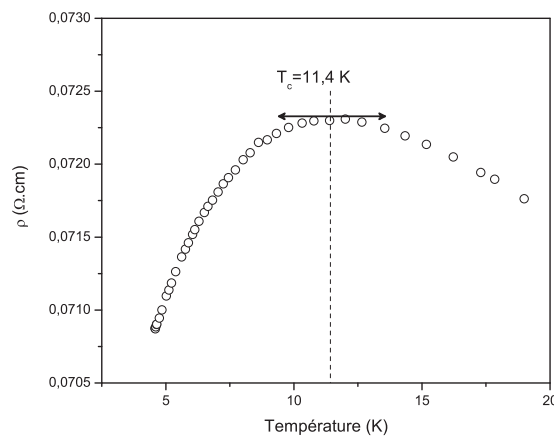


FIGURE 4.9 – Transition superconductrice du niobium

Relation entre la résistivité et la température $T^{\frac{1}{2}}$, $T^{\frac{3}{2}}$ et T^2

La seconde transition, située à 68 K, est caractéristique d'une transition métal-semiconducteur (TMS). Une telle TMS peut être interprétée dans le cadre du modèle de conductivité appliqué à la matière désordonnée [149]. La présence d'un minimum dans la courbe $\rho = f(T)$ est expliquée, dans ce modèle, à l'aide de l'approche semi-classique de Boltzmann, appelée correction quantique de la conductivité (en anglais "quantum corrections to conductivity"). Ce modèle prend en compte les effets d'une localisation faible des porteurs et des interactions de Coulomb, reliés au désordre structural [149]. Ce modèle de conductivité a déjà été exploité pour expliquer les TMSs observés dans divers oxydes tels que RuO_2 [20], LaNiO_3 [20, 19] et des films de ZnO non dopés et dopés B et Ga [150, 151, 18]. La littérature ne rapporte pas ce type de transition métal semiconducteur pour l'oxyde de titane dopé niobium.

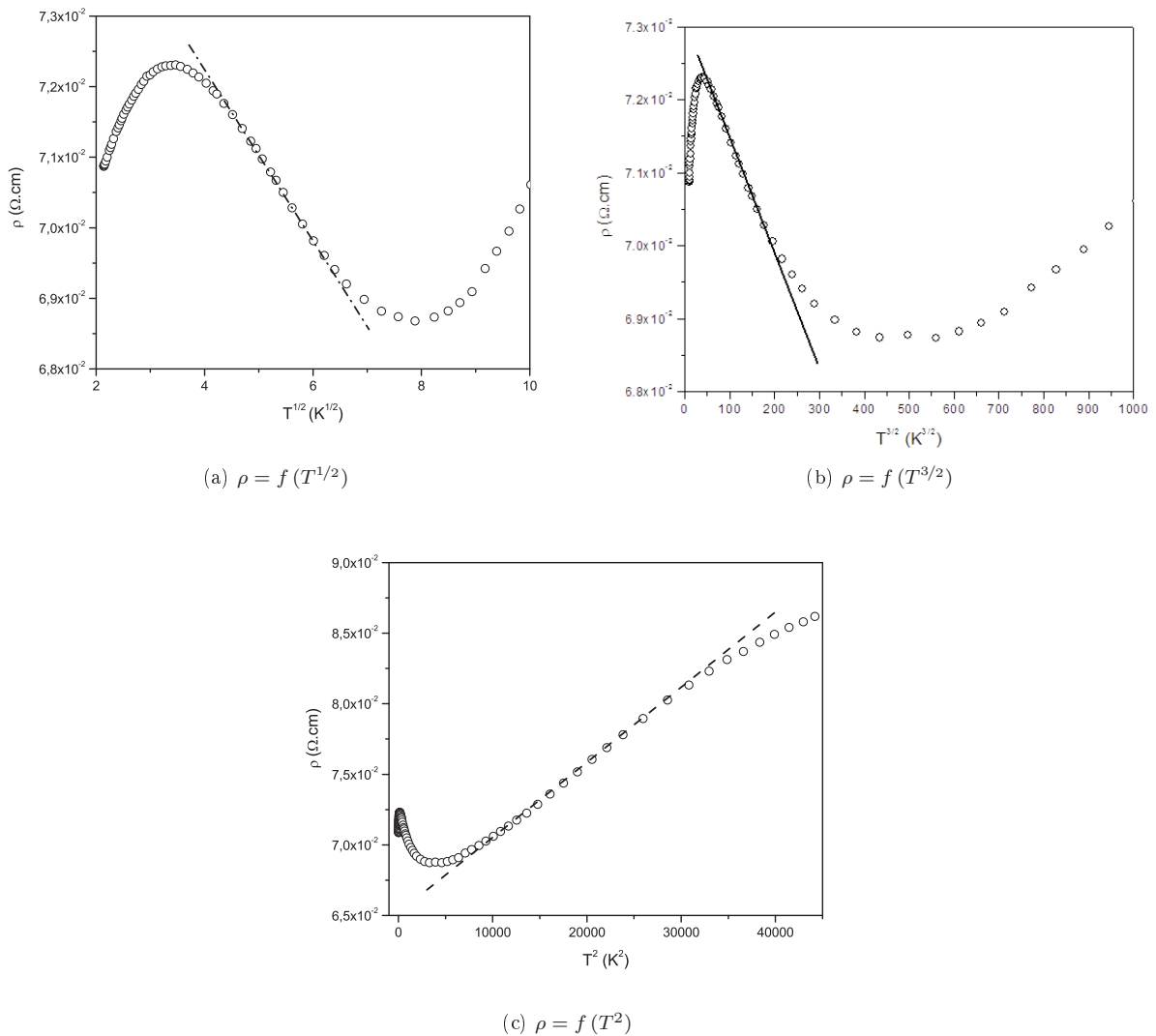


FIGURE 4.10 – Représentation de la résistivité du film $\text{TNO}_{1.80}$ polyphasé anatase/rutile en fonction de la température (a) $T^{\frac{1}{2}}$ (b) $T^{\frac{3}{2}}$ et (c) T^2

Entre 17 et 41 K, la résistivité suit des lois linéaires en fonction de $T^{\frac{1}{2}}$ (cf fig. 4.10a) et $T^{\frac{3}{2}}$ (cf fig. 4.10b). Le comportement semiconducteur du film est descriptible par le modèle basé sur les "quantum corrections to

conductivity” correspondant à une localisation faible des porteurs, aux interactions électrons-électrons et électrons-phonons. Les corrélations linéaires $\rho = f(T^{1/2})$ et $\rho = f(T^{3/2})$ indiquent que la contribution de la résistivité est due à la fois aux interactions électrons-électrons et électrons-phonons, respectivement. L'évolution linéaire de $\rho = f(T^2)$ met en évidence le comportement métallique du film entre 111 et 181 K (cf fig. 4.9). Le film est alors conducteur jusqu'à 220 K, probablement dû aux nombres élevés ($n_e = 1,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) de porteurs. Enfin, le matériau reprend un comportement semiconducteur après 220 K.

Modélisation de la transition métal-semiconducteur à partir du modèle "quantum correction to conductivity"

À partir de ces hypothèses, pour la gamme de température 17-150 K, il est possible de modéliser le comportement de la résistivité du film $TNO_{1.80}$ en fonction de la température à partir l'expression suivante :

$$\rho(T) = \frac{1}{\sigma_0 + a_1 T^{p/2} + a_2 T^{1/2}} + bT^2$$

où σ_0 est lié à la résistivité résiduelle $\rho_0 (\sigma_0 = 1/\rho_0)$; $a_1 T^{p/2}$ décrit la localisation faible des porteurs due aux interférences des fonctions d'ondes quantiques retrodiffusées sur les impuretés, dans lequel p dépend de la nature des interactions, et $p = 2$ ou 3 pour des interactions électron-électron ou électron-phonon, et le terme $a_2 T^{1/2}$ correspond aux interactions de Coulomb entre électrons, renormalisées par les effets d'auto-interférences [20, 19, 18]. En plus de ces corrections, le terme bT^2 est inclus pour tenir compte de la contribution de la diffusion haute température. La modélisation selon l'équation 4.3.2.3 a été appliquée pour décrire la TMS située entre 17 et 150 K. Les valeurs correspondant aux paramètres de la modélisation sont données dans le tableau 4.9.

TABLE 4.9 – Valeurs correspondant aux paramètres de la modélisation

Paramètres de la modélisation de l'équation 4.3.2.3				
$1/\rho_0$	a_1	p	a_2	b
12,80	$1,15 \cdot 10^{-3}$	3,00	0,26	$10 \cdot 10^{-7}$

La meilleure modélisation a été obtenue pour un paramètre p fixé à 3, correspondant aux interactions électron-phonon. Les termes $a_1 T^{p/2}$ et $a_2 T^{1/2}$ contribuent tous les deux à la correction quantique de la conductivité, comme ont pu le démontrer les comportements linéaires de $\rho = f(T^{1/2})$ et $\rho = f(T^{3/2})$ (figures 4.10a et 4.10b). Selon cette description, les "quantum corrections to conductivity" mènent à une valeur de température pour laquelle la résistivité est minimum vers 68 K. La figure 4.11 montre la superposition de la courbe $\rho = f(T)$ pour le film $TNO_{1.80}$ polyphasé anatase/rutile obtenu sur STO (100), et de la modélisation obtenue par l'équation 4.3.2.3.

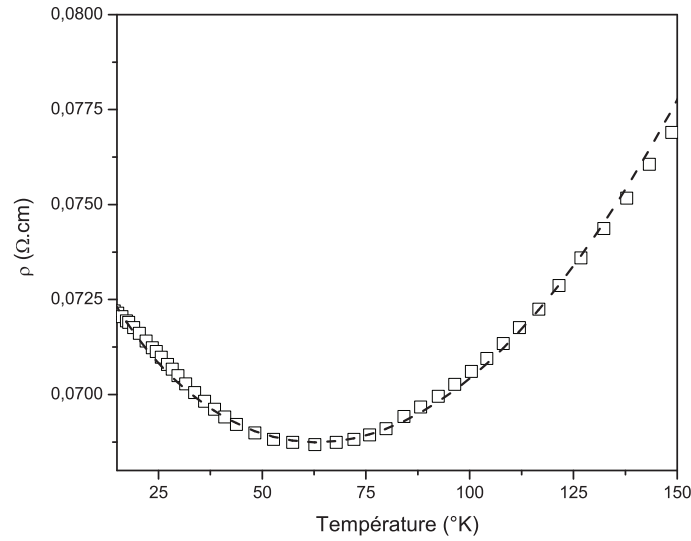


FIGURE 4.11 – Courbe de la résistivité en fonction de la température pour le film $TNO_{1.80}$ polyphasé anatase/rutile obtenu sur STO (100). La courbe en pointillé noire représente la modélisation obtenue à l'aide de l'équation 4.3.2.3

Ce type de TMS n'a encore jamais été répertorié dans la littérature pour un échantillon d'oxyde de titane dopé niobium. Des TMSs supérieures à 100 K ont déjà été répertoriées et interprétées par le modèle de "quantum corrections to conductivity" sur des films d'oxyde [20, 19, 18]. Cette approche est considérée comme valide à partir du moment où les corrections quantiques sont très inférieures à la conductivité de Boltzmann σ_0 , c'est à dire :

$$\delta\sigma = a_1 T^{p/2} + a_2 T^{p/2} \ll \sigma_0$$

Dans la gamme 15-70 K, les valeurs déduites de la modélisation donnent un ratio $\delta\sigma/\sigma_0$ toujours inférieur à 0,15. Ce ratio est faible en comparaison de la conductivité de Boltzmann, mais plus élevée que dans la littérature [20].

Contribution de l'effet Burstein-Moss ?

Les TMSs peuvent également être expliquées en prenant en compte la transition de Mott dans le cadre d'effet de localisation dû à des défauts structuraux. La compétition entre les porteurs activés thermiquement et l'effet de diffusion des porteurs libres dans les semiconducteurs dégénérés contribuent à cette transition. Dans ce modèle, lorsque les électrons libres sont stimulés dans la bande de conduction, la résistivité décroît avec la température. Cependant, la concentration en porteurs est supposée diminuer pour une température donnée due à l'effet Burstein-Moss, donnant lieu à ce type de TMS. En suivant cette approche, la variation de la conductivité dans le domaine des faibles températures devrait suivre la loi [145] :

$$\sigma = A \exp(-B/T^{1/4}) \quad (4.2)$$

La représentation $\ln \sigma = f(T^{1/4})$ (fig 4.12) présente une partie linéaire entre 20 et 47 K. On ne peut donc pas exclure la contribution d'un effet Burstein-Moss sur la conductivité du film. Cette contribution supplémentaire expliquerait le ratio $\delta\sigma/\sigma_0$ un peu élevé déterminé pour le modèle "quantum corrections to conductivity". Cette approche est basée sur une diminution de la densité de porteur à la température de transition $T_m = 68K$. Des

mesures de la densité de porteurs en fonction de la température permettront de confirmer si un effet Burstein-Moss est présent dans ce film.

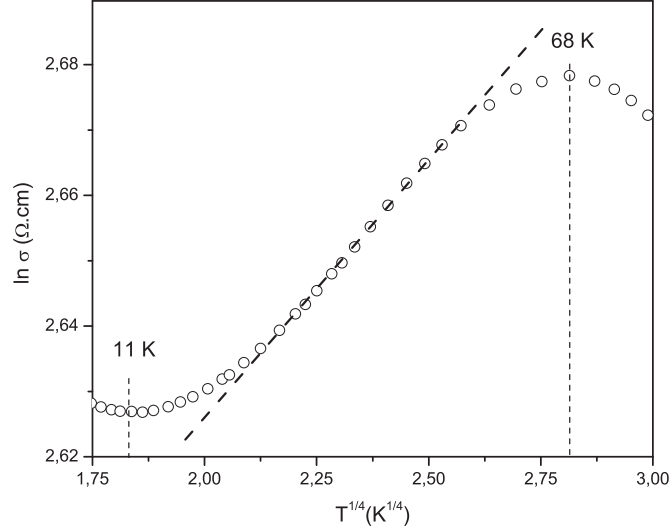


FIGURE 4.12 – Représentation du comportement de la conductivité $\ln \sigma$ en fonction de $T^{-1/4}$ pour le film $\text{TNO}_{1.80}$ biphasé anatase/rutile obtenu sur STO (100) pour la partie basse température de la courbe

Conclusions

La résistivité en fonction de la température a été modélisée avec succès à l'aide du modèle de "quantum corrections to conductivity" dans un oxyde conducteur désordonné. Même si quelques réserves peuvent être émises du fait du ratio $\delta\sigma/\sigma_0$ un peu élevé dans le cas de cette étude, ce modèle est adapté pour modéliser la TMS du film $\text{TNO}_{1.80}$. En effet, les conditions générales sont réunies pour utiliser cette approche. De fait, la densité de porteurs mesurée par effet Hall - $n_e = 1,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ - est suffisante pour obtenir un semiconducteur dégénéré, et le désordre structural du film peut induire des effets de localisation faible et des interactions de Coulomb entre les porteurs. Des TMSs similaires ont été obtenues dans des oxydes de zinc dopés et non dopés [150, 151, 18], et également dans les matériaux RuO_2 [20], LaNiO_3 [20, 19] ITO et SrTiO_3 pour des conditions de croissance ou pour des traitements thermiques menant à des films composés de lacunes d'oxygène. Les mesures de résistivité réalisées sur les films de TNO anatase ou rutile ne présentent pas ce type de transition [144, 5]. On peut tenter d'expliquer l'apparition de cette transition par la présence des deux phases dans le film $\text{TNO}_{1.80}$. Les contributions du dopant niobium et des phases anatase/rutile sur la TMS pourraient être décorréliées à partir d'une mesure équivalente sur l'échantillon polyphasé anatase/rutile $\text{TiO}_{1.80}$.

4.3.2.4 Film $\text{TiO}_{1.45}$ épitaxié sur Al_2O_3 (0001)

La résistance du film $\text{TiO}_{1.45}$ épitaxié sur Al_2O_3 (0001) enregistrée en fonction de la température est donnée sur la figure 4.13a. La résistance du film diminue en fonction de la température, le film a donc le comportement électrique d'un semiconducteur.

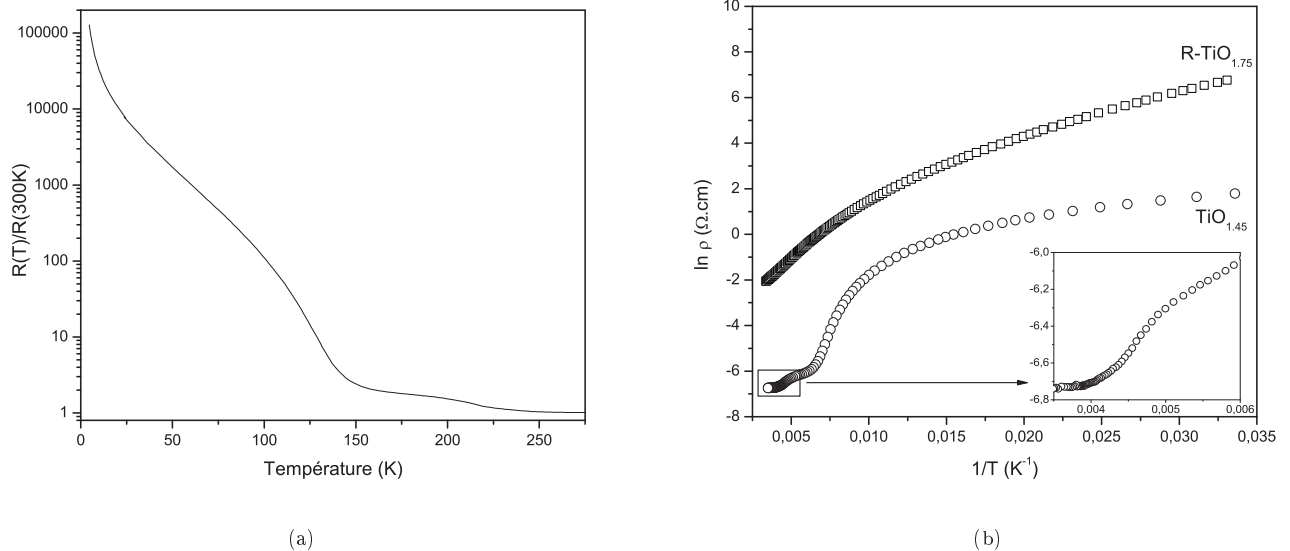


FIGURE 4.13 – (a) $R(T)$ du film $\text{TiO}_{1.45}$ (b) Comparaison du comportement résistif d'un échantillon R- $\text{TiO}_{1.75}$ (200) non dopé (carré vide) et $\text{TiO}_{1.45}$ (rond vide) en fonction de l'inverse de la température

A température ambiante, on enregistre une différence de résistivité de deux ordres de grandeur entre le film R- $\text{TiO}_{1.75}$ ($\rho = 1,3 \cdot 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$) et le film $\text{TiO}_{1.45}$ ($\rho = 1,2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$). Sur la figure 4.13b, on peut remarquer deux changements de résistivité marqués par deux points d'inflexion. Un premier changement de résistivité s'étalant sur deux ordres de grandeur (de $\rho = 3,7 \cdot 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ à $\rho = 3 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) est observé entre $0,010$ et $0,007 \text{ K}^{-1}$ (entre 100 et 142 K). Le deuxième changement de résistivité est moins marqué mais identifiable (de $\rho = 3 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ à $\rho = 1,2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) (insert fig.4.13b), entre $0,007$ et $0,0034 \text{ K}^{-1}$ (entre 142 et 294 K). La littérature présente des mesures de conductivité en fonction de la température pour des monocristaux de phase de Magnéli $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($4 < n < 8$) et pour les phases $\alpha\text{-Ti}_3\text{O}_5 \leftrightarrow \beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$. La comparaison des courbes $\log_{10}\sigma = f(1000/T)$ du film $\text{TiO}_{1.45}$ avec celles publiés par Bartholomew [152] ouvre une nouvelle voie pour la détermination de la structure du film $\text{TiO}_{1.45}$.

Les mesures $\log_{10}\sigma = f(1000/T)$ des phases Ti_3O_5 , Ti_4O_7 et Ti_8O_{15} sont comparées avec celle du film $\text{TiO}_{1.45}$ sur la figure 4.14a. On peut aisément éliminer ces phases puisque leur mode de conduction en fonction de la température est totalement différent de celui observé sur le film $\text{TiO}_{1.45}$. Le $\log_{10}\sigma = f(1000/T)$ de Ti_3O_5 et Ti_8O_{15} varie presque linéairement, sans modification brutale de conductivité, tandis que Ti_4O_7 présente une transition métal-semiconducteur pour une température de 149 K , non observée sur notre enregistrement. L'évolution de $\log_{10}\sigma = f(1000/T)$ pour Ti_5O_9 et Ti_6O_{11} présente des transitions abruptes de même ordre de grandeur aux alentours de 125 K . Cette transition est proche de celle observée dans la phase $\text{TiO}_{1.45}$ mais on ne peut pas se prononcer sur une modification de la conductivité entre 200 et 300 K , du fait du faible nombre de points.

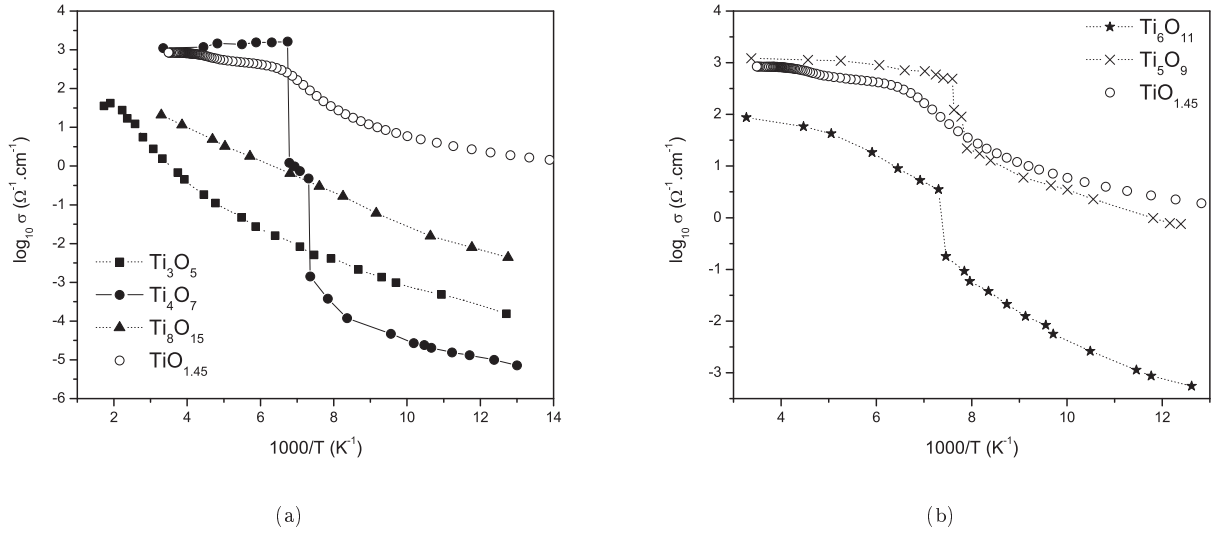


FIGURE 4.14 – Comparaison de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour les phases de Magnéli et Ti_3O_5 avec le film $\text{TiO}_{1.45}$ [152]

Cette comparaison confirme les conclusions apportées par l'étude structurale sur les phases de Magnéli Ti_4O_7 (disque noir) et Ti_8O_{15} (triangle noir) et sur la phase $\alpha\text{-Ti}_3\text{O}_5 \leftrightarrow \beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ (carré noir). Les courbes $\log_{10} \sigma = f(1000/T)$ des phases Ti_5O_9 et Ti_6O_{11} sont très proches de celle du film $\text{TiO}_{1.45}$. Cependant, ces deux phases peuvent également être écartées car les transitions observées sont plus abruptes et supérieures à la température de transition du film $\text{TiO}_{1.45}$. Par ailleurs, une analogie peut être faite entre la modification de conductivité observée vers 220 K et la modification structurale observée pour la variété allotropique $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5 \leftrightarrow \delta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ à 236 K [143, 153]. La résistivité du film est égale à $1,2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ à température ambiante.

4.4 Propriétés optiques des films TiO_x et TNO_x

La littérature a montré que la sous stœchiométrie des films TiO_x peut induire des changements de propriétés optiques du fait des défauts et de la création d'un nombre de porteurs élevés. Les propriétés de transparence et la valeur du gap optique ont été déterminées pour des films obtenus à différentes p_{O_2} , dopés et non dopés.

4.4.1 Spectre de transmission de R- TiO_2 , A- TiO_2 et $\text{TiO}_{1.45}$

La figure 4.15 représente les spectres de transmission UV-Visible des films de R- TiO_2 (200), A- TiO_2 (004) et $\text{TiO}_{1.45}$. La transmission du film $\text{TiO}_{1.45}$ dans le visible est de l'ordre de 50 %, et de 35 % dans la région de 800 à 1000 nm. La diminution de la transmission dans le proche infrarouge est relative à la concentration en électrons présents dans le film. Le front d'absorption du film $\text{TiO}_{1.45}$ est bien inférieur au front d'absorption des phases anatase et rutile.

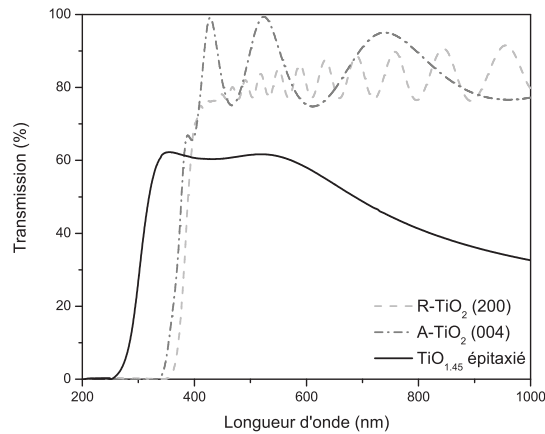


FIGURE 4.15 – Courbes de transmission UV-Vis des R-TiO₂ (200) (ligne grise pointillé), A-TiO₂ (004) (ligne grise pointillé-point) et TiO_{1.45} (ligne noire)

Les propriétés optiques de la phase TiO_{1.45} sont inconnues, si bien qu'on ne connaît pas la nature de la transition optique du matériau. Les diagrammes de Tauc ont néanmoins été déterminés pour tous les types de transition possible (fig.4.16). La valeur du gap, suivant la transition optique du matériau, sera égale à l'une des 4 valeurs déterminées, soit 3,07 eV ; 3,57 eV ; 3,75 eV ou 4,14 eV.

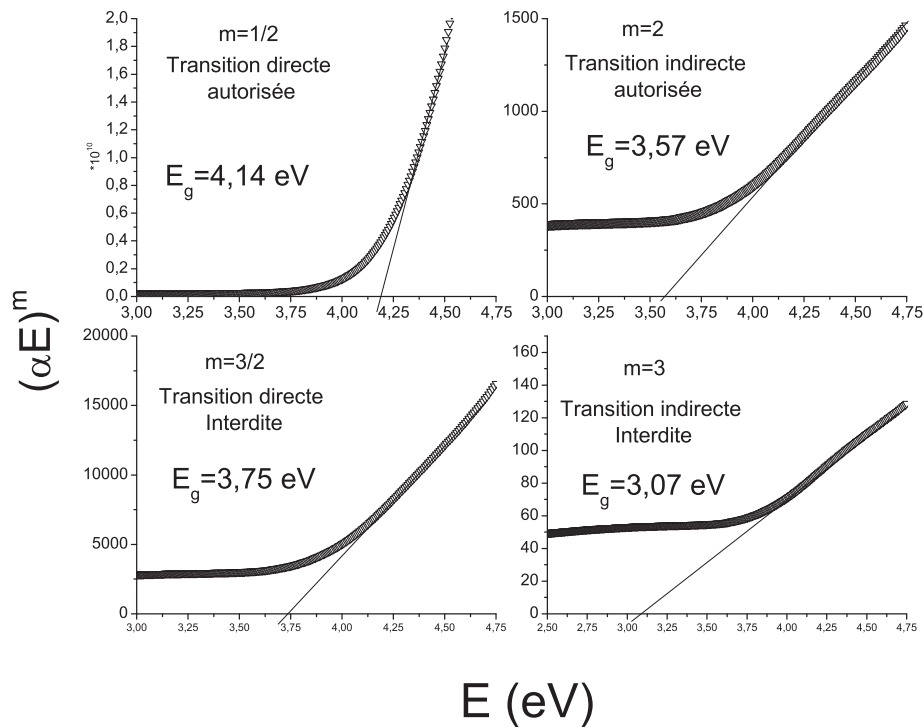


FIGURE 4.16 – Diagramme de Tauc d'un échantillon de TiO_{1.45} en fonction de la nature de la transition optique

4.4.2 Effets du confinement quantique et Burstein-Moss

La dimension des grains constituant les films peut jouer un rôle important dans les propriétés optiques, surtout pour des dimensions de cristallites de moins de 20 nm. Une étude réalisée par Yang et al [22], démontre le lien entre l'épaisseur des films et la taille des cristallites. La figure 4.17a représente la taille des cristallites en fonction de l'épaisseur de films A- TiO_2 et A- TNO_2 obtenus sur LAO (100). On peut observer une augmentation linéaire de la taille des grains en fonction de l'épaisseur des films jusqu'à une épaisseur de 50 nm. De manière générale, plus le film est mince, plus la dimension des grains est faible. La diminution de la taille des grains augmente la valeur du gap optique, c'est l'effet du confinement quantique. Cet effet est très marqué pour les faibles tailles de cristallites. L'expression de la valeur du gap optique peut alors être estimée par l'équation suivante :

$$E_g = E_g^0 + \frac{h^2 \pi^2}{2d_g^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] + d \left[p - \frac{1.8e^2}{\epsilon} \right] \quad (4.3)$$

où E_g^0 est l'énergie du gap optique du matériau massif, et les termes m^* correspondent aux masses effectives de l'électron et des trous, e est la charge de l'électron et p représente le terme de polarisation. La figure 4.17b représente l'énergie du gap en fonction de la taille des cristallites pour des valeurs expérimentales des films A- TiO_2 et A- TNO_2 . Les valeurs de gap optique obtenues pour les films A- TiO_2 et pour A- TNO_2 (pour les tailles des grains inférieures à 15 nm) sont parfaitement modélisées par l'équation $E_g = 3,22 + 2,4/d^2$ correspondant au modèle de confinement quantique.

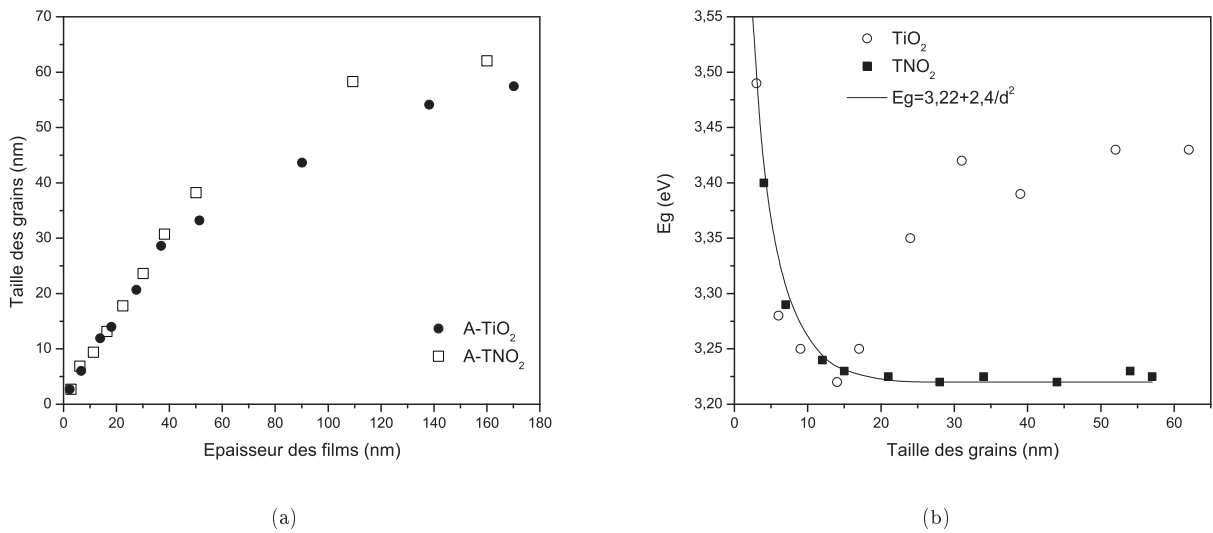


FIGURE 4.17 – (a) Taille moyenne des grains en fonction de l'épaisseur des films A- TiO_2 (rond noir) et pour A- TiO_2 :Nb (carré vide) et (b) Valeur du gap optique en fonction de la taille des grains pour A- TiO_2 (carré noir) et pour A- TiO_2 :Nb (rond vide) [22]

Cependant, les valeurs de gap optique des films A- TNO_2 constitués de grains plus larges que 15 nm, s'écartent par rapport au modèle de confinement quantique. Le blueshift observé est attribué à l'effet Burstein-Moss [84, 85].

L'effet Burstein-Moss est négligeable pour tous les films anatase dont la concentration en porteurs est inférieure à 10^{19} cm^{-3} [22].

Ce type d'effet a également été observé pour des films R-TNO. Le ΔE_g mesuré entre les films de TiO_2 et TNO rutile est de 0,09 eV. L'amplitude de ce décalage a été obtenue pour une densité de porteur de $2,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, valeur considérée comme faible de la part des auteurs. Le calcul de la masse effective, sur la base d'une simple bande de conduction parabolique, donne lieu à une valeur de masse effective $m^* \sim 1,5m_0$ très faible et non attendue. En effet, la masse effective des électrons du rutile TiO_2 est habituellement d'environ $8 - 20m_0$ [50], du fait de la faible mobilité de Hall des porteurs de charges dans la phase rutile [144].

4.4.3 Influence de la taille des cristallites (épaisseur des films)

Dans un premier temps, nous avons déterminé l'influence de l'épaisseur sur la transparence et sur la valeur du gap. La figure 4.18 présente les mesures de transmission et les diagrammes de Tauc de deux films de R- TiO_2 (200) d'épaisseur égale à 70 nm et 800 nm. Le film d'épaisseur la plus élevée, donc constitué de grains de taille plus élevée, à un gap optique de 3,05 eV, ce qui se rapproche de la valeur théorique et des grandeurs expérimentales obtenues dans la littérature ($E_g=3,00\text{eV}$) [50]. Le film de faible épaisseur a une valeur de gap égale à 3,18 eV supérieure de 0,13 eV par rapport au film de grande épaisseur. Cette différence peut être expliquée par l'effet du confinement quantique. Par ailleurs, les propriétés de transparence ne sont pas influencées par l'épaisseur du film.

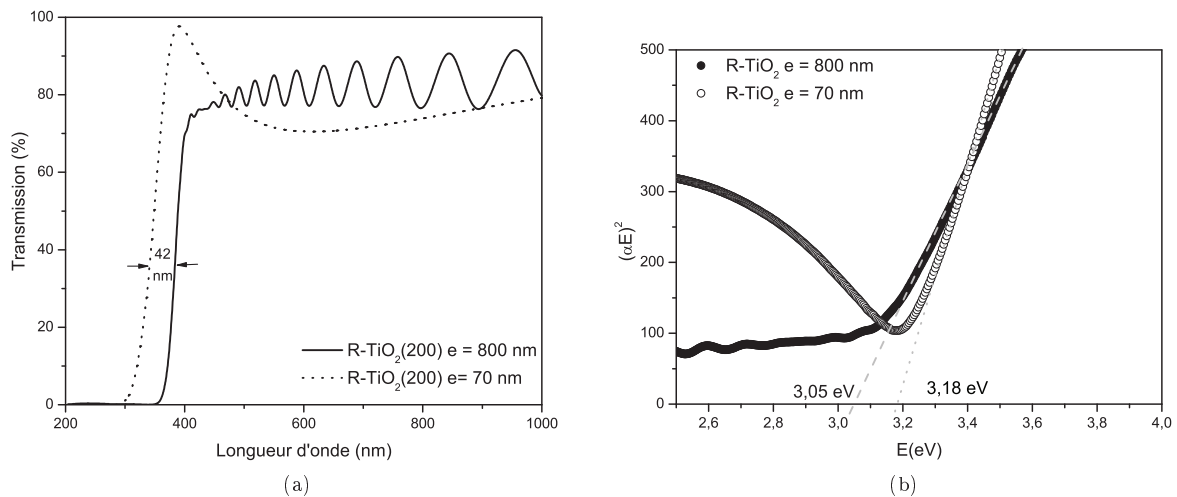


FIGURE 4.18 – (a) Spectre de transmission UV-Visible de film R- TiO_2 (200) d'épaisseur 70 nm (ligne pointillée) et 800 nm (ligne pleine) (b) Diagramme de Tauc des films R- TiO_2 (200) d'épaisseur 70 nm (rond vide) et 800 nm (rond noir)

La taille des cristallites, reliée à l'épaisseur des films, est donc un paramètre à prendre en compte lors de nos mesures de transmission optique pour la détermination de la valeur du gap optique. Pour éviter l'effet du confinement quantique, les films que nous avons réalisés pour l'étude suivante ont tous une épaisseur minimum de 200 nm.

4.4.4 Influence de la stœchiométrie en oxygène

On a vu que la création de porteurs de charges dans le matériau peut influencer la valeur du gap optique du matériau, du fait de l'insertion d'électrons dans le bas de la bande de conduction. Or les films de R- $\text{TiO}_{1.80}$ et R- $\text{TiO}_{1.75}$ ont une concentration en porteurs de charges n_e de $5 \cdot 10^{19}$ et $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, susceptible de créer un décalage

du front d'absorption (effet Burstein-Moss). La figure 4.19 présente les mesures de transmission et les diagrammes de Tauc de films minces de $R-TiO_2$, $R-TiO_{1.80}$ et $R-TiO_{1.75}$. Les oscillations présentes sur les spectres de transmission et les diagrammes de Tauc sont dues aux phénomènes optiques d'interférences.

La transmission entre 400 et 800 nm des films de rutile diminue de 80 % à 70 % et 65 % pour les films minces de $R-TiO_2$, $R-TiO_{1.80}$ et $R-TiO_{1.75}$, respectivement. Sur le film de $R-TiO_{1.75}$, la baisse de transmission est un peu plus élevée dans la partie 400-500 nm. Elle est certainement due à l'absorption des lacunes d'oxygènes dont les niveaux de défauts sont situés légèrement en dessous de la bande de conduction (fig.4.19a) [154]. Cette absorption a pour effet de diminuer la valeur du gap optique de 3,05 eV pour les films $R-TiO_2$ à 2,95 eV à $TiO_{1.75}$ (fig.4.19). Alors que l'on attendait une augmentation de gap, du fait de la concentration en porteurs, on observe le contraire, à savoir une diminution de 0,10 eV. Cette diminution du gap peut être expliquée par la création de niveau donneur du fait des lacunes d'oxygène, dans le bas de la bande de conduction[154].

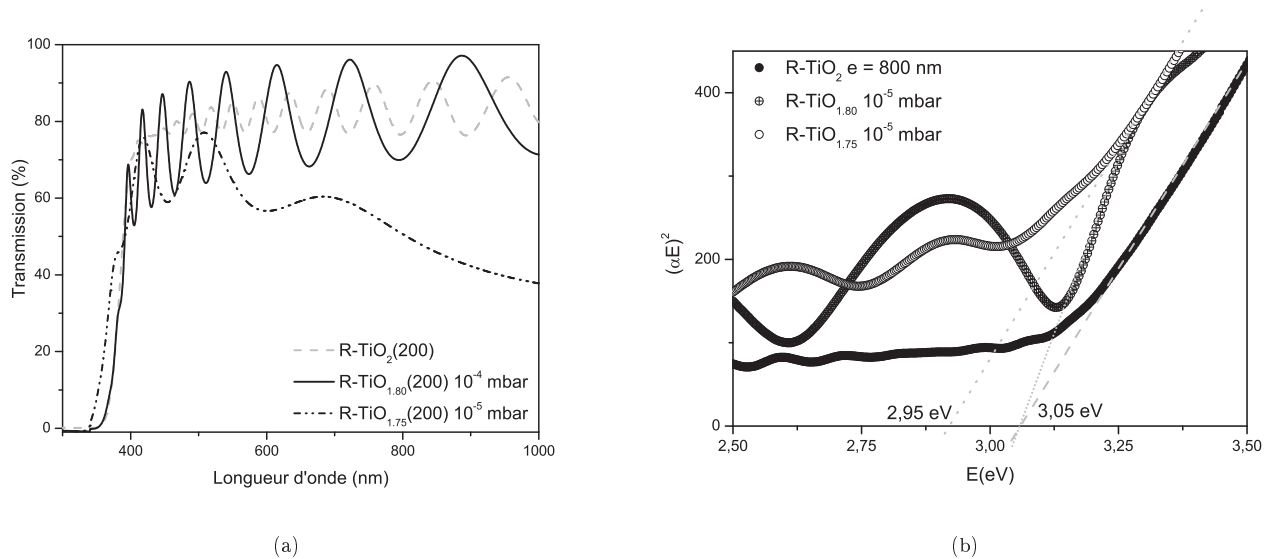


FIGURE 4.19 – (a) Spectres de transmission UV-Visible des films $R-TiO_2$ (ligne pointillée grise), $R-TiO_{1.80}$ (ligne pleine) et $R-TiO_{1.75}$ (ligne pointillée noire) (b) Diagrammes de Tauc des films $R-TiO_2$ (rond noir), $R-TiO_{1.80}$ (rond vide) et $R-TiO_{1.75}$ (rond +)

4.4.5 Influence du dopage Nb^{5+}

La figure 4.20 présente les mesures de transmission et les diagrammes de Tauc des films minces de $R-TNO_2$, $R-TNO_{1.80}$ et $R-TNO_{1.75}$. La transmission des films rutile diminue de 80 % à 75 % et 60 % pour les films minces de $R-TNO_2$, $R-TNO_{1.80}$ et $R-TNO_{1.75}$, respectivement (fig.4.20a). La création de porteurs de charges dans le matériau peut influencer la valeur du gap optique du matériau. Les valeurs de gap ont été évaluées à 3,05 eV pour les films $R-TNO_2$ et $R-TNO_{1.75}$, et à 3,12 eV pour le film $R-TNO_{1.80}$ (fig.4.20b).

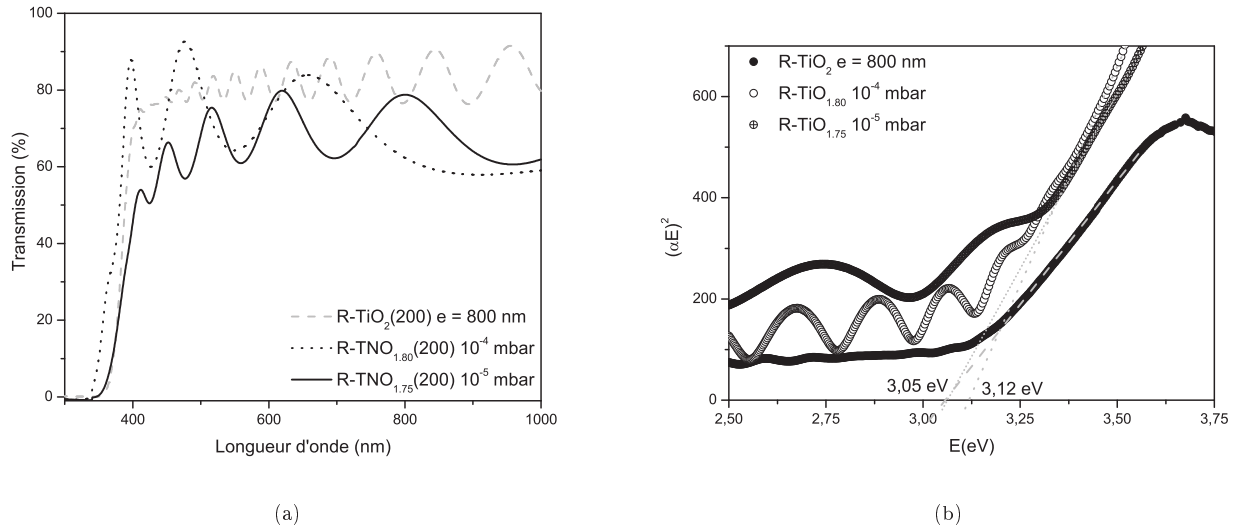


FIGURE 4.20 – (a) Spectres de transmission UV-Visible des films R-TNO₂ (ligne pointillée grise), R-TNO_{1.80} (ligne pointillée noire) et R-TiO_{1.75} (ligne pleine) (b) Diagrammes de Tauc des films R-TNO₂ (disque noir), R-TNO_{1.80} (cercle vide) et R-TNO_{1.75} (cercle contenant le signe +)

Le tableau 4.10 récapitule les valeurs de gap optique des films R-TiO_x et R-TNO_x étudiés. La comparaison des valeurs de gap optique montre que le dopant niobium a une réelle influence sur cette valeur. En effet, la valeur du gap optique augmente de 0,07 et 0,10 eV avec l'ajout du niobium pour les stœoechiométries en oxygène $x = 1,80 - 1,75$, respectivement, soit un blueshift similaire à celui observé dans les travaux Zhang et al [144]. Le blueshift peut être expliqué par l'effet Burstein-Moss, puisque l'insertion de niobium fait passer la concentration en porteur d'environ 10^{19} à 10^{20} cm⁻³. On observe également une augmentation de la mobilité de Hall μ de 0,3 à 3 cm².V⁻¹.s⁻¹ (voir sous paragraphe 4.3.1.1) dans les films R-TNO, ce qui permettrait d'expliquer la faible masse effective obtenue dans les travaux de Zhang [144].

TABLE 4.10 – Valeurs de gap optique des films R-TiO_x et R-TNO_x pour $x=2; 1,80$ et $1,75$

Valeur de x	TiO _x		TNO _x		$T_{400-800}$ (%)		
	n_{RT} (cm ⁻³)	E_g (eV)	n_{RT} (cm ⁻³)	E_g (eV)		ΔE_g (eV)	TiO _x
2	*	3,05	*	3,05	0	80	80
1,80	5.10^{19}	3,05	2.10^{20}	3,12	+ 0,07	70	75
1,75	2.10^{19}	2,95	4.10^{20}	3,05	+ 0,10	65	60

4.5 Conception d'homojonction $p - n$ à partir de films TiO_x et TNO_x

Les caractéristiques électrooptiques des films de p -TiO_{1.45}, n -TNO_{1.45}, n -R-TiO_{1.75} et n -R-TNO_{1.75} sont du même ordre de grandeur que les caractéristiques des TCOs de type p et n utilisées pour la conception de d'homojonction $p - n$ (voir le tableau 4.11). Le tableau 4.11 réunit les propriétés optoélectroniques des p -TCOs et du film TiO_{1.45}.

TABLE 4.11 – Caractéristiques électrooptiques des couches minces de p-TCOs delafossite

Matériau	Dopant	% de dopant	Épaisseur moyenne du film (nm)	T (%)	Eg-direct (eV)	σ_{RT} ($S.cm^{-1}$)	S_{RT} ($\mu V.K^{-1}$)	Refs
$p-TiO_{1.45}$	-	-	200	50	3.6	1000	-	
CuAlO ₂	-	-	230	70	3.5	0.34	+ 214	[88]
CuGaO ₂	-	-	500	80	3.6	0.063	+ 560	[89]
CuGa _{1-x} Fe _x O ₂	Fe	0.5	150	60	3.4	1.0	+ 500	[24]
CuIn _{1-x} Ca _x O ₂	Ca	0.07	170	70	3.9	0.028	+ 480	[90]
CuCrO ₂	-	-	250	40	3.1	220	-	[91]
CuCr _{1-x} Mg _x O ₂	Mg	0.5	270	50	3.1	0.025	+ 150	[91, 92]
CuYO ₂	-	-	200	60	3.5	1.05	-	[92, 93]
CuY _{1-x} Ca _x O ₂	Ca	0.01-0.02	240	50	3.5	30.0	+ 275	[92, 93]
AgCoO ₂	-	-	150	50	4.2	0.2	+ 220	[24]

Les mesures d'effet Hall ont mis en évidence la possibilité de modifier la phase $p-TiO_{1.45}$ en phase $n-TiO_{1.45}$ par ajout de l'élément niobium. Pour des mêmes conditions de dépôt ($P_{O_2} = 6.10^{-7}$ mbar et $700^\circ C$), il est possible de contrôler le type de porteurs majoritaires du film $TiO_{1.45}$. La conception d'un dispositif électronique transparent actif, telle qu'une homojonction $p - n$, est donc accessible à partir de films minces de $TiO_{1.45}$ et pourrait confirmer les données enregistrées par effet Hall. Les propriétés électrooptiques des films minces n et p utilisés pour réaliser cette homojonction $p - n$ sont répertoriées dans le tableau 4.12.

TABLE 4.12 – Propriétés électrooptiques des films minces d'oxyde de titane $TiO_{1.45}$ dopé et non dopé utilisés pour la conception d'une homojonction $p - n$ transparente.

Composition du film	ρ_{RT} ($\Omega.cm$)	n_{RT} (cm^{-3})	μ_{RT} ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	Type de porteurs	$T_{400-800}$ (%)
$p-TiO_{1.45}$ épitaxié	$8,5.10^{-4}$	$10^{21}-10^{22}$	20-50	p	60
R- $TiO_{1.75}$	6.10^{-1}	2.10^{19}	0,5	n	80
R- $TNO_{1.75}$	$1,6.10^{-2}$	2.10^{20}	2	n	85
$n-TNO_{1.45}$	$1,2.10^{-3}$	$10^{21}-10^{22}$	0,3-0,5	n	55

4.5.1 Caractérisation de l'empilement $p-TiO_{1.45}/n$ R- $TiO_{1.75}$ sur Al_2O_3 (0001)

La première structure de jonction $p - n$ a été élaborée à partir des films minces R- $TiO_{1.75}$ et $p-TiO_{1.45}$. Ce premier empilement semblait le plus adapté pour l'élaboration d'une homojonction $p - n$ de haute transparence et de bonne qualité. En effet, à ce stade du projet, nous maîtrisons la croissance du film R- $TiO_{1.75}$, tandis que celle du film $TiO_{1.45}$ menait à un film de moindre qualité. Les propriétés de ce premier empilement ont été données en détail dans le chapitre 3 sous paragraphe 3.2.3.3). Ce premier empilement a mené à la croissance d'un film de $TiO_{1.45}$ épitaxié de très bonne qualité cristalline et monphasé. L'empilement final correspond à une jonction $p - n$ dans le sens transversal. Cet empilement est original, cependant, la surface d'échange pour créer la zone de charge d'espace entre les deux films étant de 2.10^{-5} cm^{-2} , la caractéristique I-V n'a pas été mesurée.

4.5.2 Caractérisation de l'empilement $n-TiO_{1.45}/p-TiO_{1.45}$ sur Al_2O_3 (0001) avec la couche tampon R- $TiO_{1.75}$

Une photo de l'homojonction $p - n$ sur substrat de saphir (fig 4.21a) met en évidence la transparence et la différence de couleur entre les deux parties de l'homojonction (n et p). La modification de la teinte permet de

déterminer la frontière entre les deux couches minces. Un schéma de l'empilement est représenté en coupe sur la figure 4.21b.

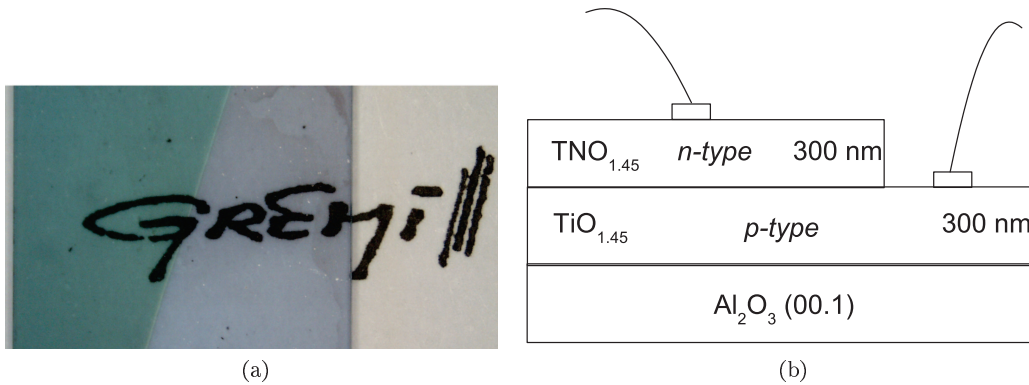


FIGURE 4.21 – (a) Photographie d'une homojonction $p-n$ et (b) Empilement de l'homojonction $p-n$

Les spectres RBS des deux côtés de l'homojonction (coté p et coté $p+n$) sont représentés sur les figures 4.22a (coté p) et 4.22b (coté $p+n$). La photographie montre une nette délimitation entre les deux couches. Le masque apposé remplit son rôle puisqu'aucune pollution de niobium n'est observée dans le film $\text{TiO}_{1.45}$ (fig. 4.22a). Le spectre RBS (fig. 4.22b) met en évidence deux couches de compositions distinctes et indique qu'aucune migration d'éléments niobium n'est intervenue à l'interface entre le film $\text{TNO}_{1.45}$ et le film $\text{TiO}_{1.45}$.

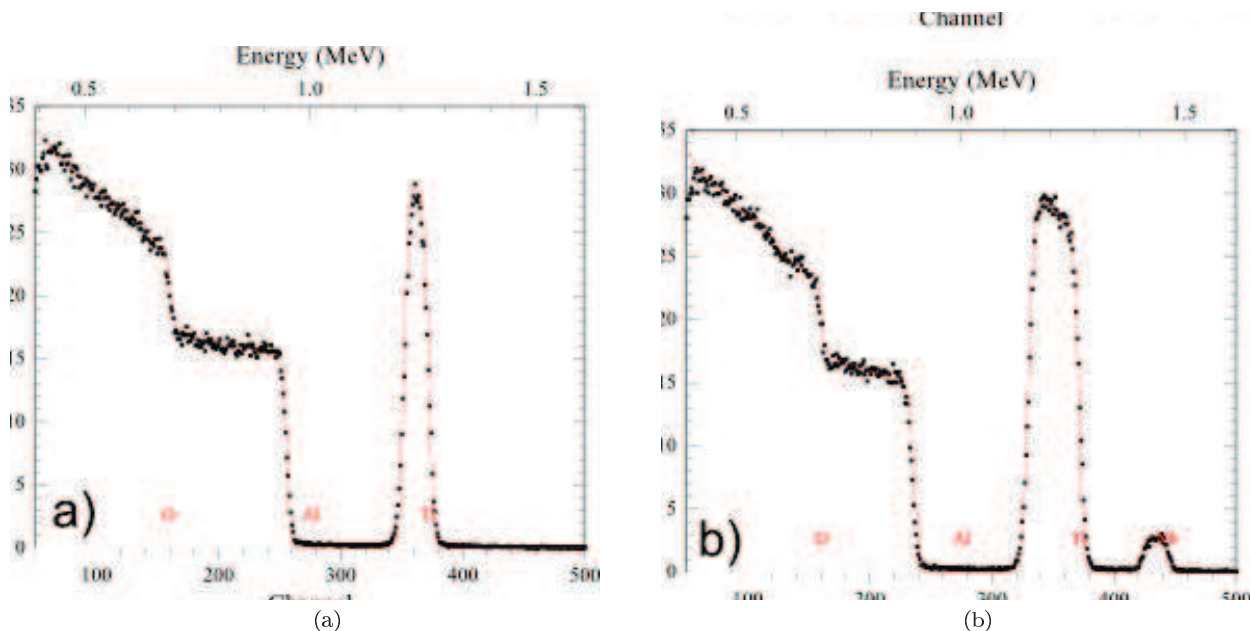


FIGURE 4.22 – Spectres RBS du film (a) $p\text{-TiO}_{1.45}$ et (b) de l'empilement $n\text{-TNO}_{1.45}/p\text{-TiO}_{1.45}$ sur Al_2O_3 (0001)

Les diagrammes DRX (fig. 4.23a) permettent de vérifier la structure des films et de l'empilement. Les positions angulaires des pics des couches minces individuelles de $TiO_{1.45}$ et $TNO_{1.45}$ sont situées aux angles $2\theta = 38,13^\circ$ et $2\theta = 38,06^\circ$. Le pic de l'empilement (appelé jonction sur la figure 4.23a) révèle la présence de films orientés selon le plan préférentiel de la phase $TiO_{1.45}$. Enfin, l'empilement présente une transmission optique dans le visible de 50% (cf fig.4.21b) équivalente à celle obtenue sur les films $TiO_{1.45}$ et $TNO_{1.45}$. La transmission de cet empilement est cependant plus faible que celle obtenue pour les homojonctions $p - n$ composées de film de ZnO ou de $CuAlO_2$ dont la transmission est d'environ 60-80% [102, 28, 29, 100].

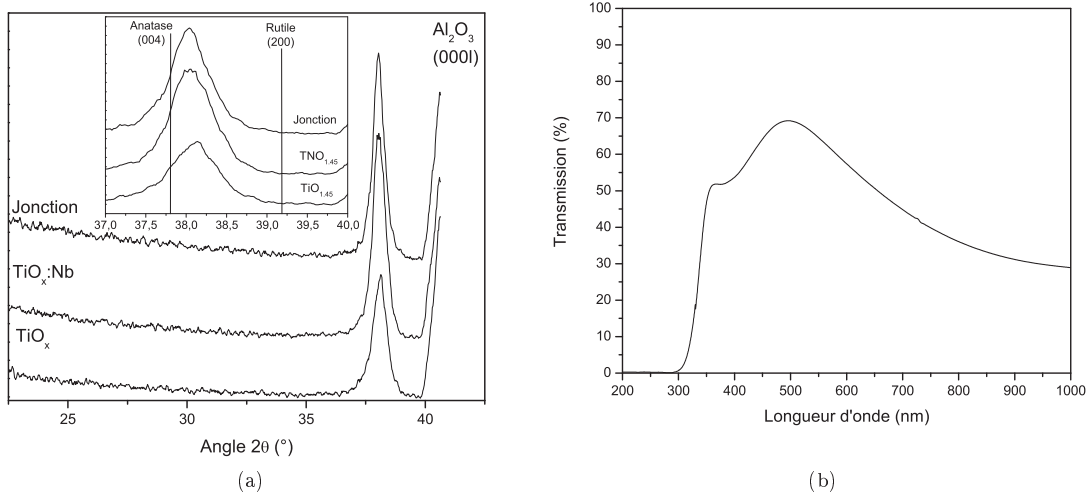


FIGURE 4.23 – (a) Diagramme DRX des couches individuelles $n-TNO_{1.45}$ et $p-TiO_{1.45}$ ainsi que de la jonction complète et (b) Transmission optique de l'empilement $n-TNO_{1.45}(300 \text{ nm})/p-TiO_{1.45}(300 \text{ nm})$ sur Al_2O_3 (0001)

Nous avons obtenu un empilement de couches minces de compositions distinctes, dont la structure est conforme aux films $TiO_{1.45}$ avec une transmission totale 50 % dans le visible. Ces vérifications permettent d'envisager la mesure des caractéristiques $I - V$ de cette homojonction.

4.5.3 Caractéristique $I - V$ de l'empilement $n-TNO_{1.45}/p-TiO_{1.45}$ sur Al_2O_3 (0001)

Avant de réaliser une mesure de caractéristique $I - V$, il est indispensable de vérifier la linéarité entre les contacts (c'est à dire entre les pointes et les films minces p et n). En effet, le contact d'un métal avec un semiconducteur peut donner lieu à la création d'une diode Schottky. Les mesures $I - V$ réalisées sur la partie n et la partie p de la jonction montrent un comportement linéaire, significatif d'un contact ohmique entre le film et les pointes (fig 4.24a). Cette vérification permet d'affirmer que la rectification $I - V$ présentée sur la figure 4.24b provient de l'homojonction $p - n$ réalisée à partir des deux couches minces $TiO_{1.45}$ et $TNO_{1.45}$ et pas de l'association de plusieurs jonctions Schottky. La tension seuil de la diode est de 2,45 V. Il est difficile de commenter cette valeur. En effet, cette valeur est dépendante de la valeur du gap optique et des niveaux donneur et accepteur du matériau.

On peut également calculer le facteur d'idéalité de la diode, défini à l'aide l'équation 4.4 :

$$I = I_0 \left(\exp \frac{qV}{nkT} - 1 \right) \quad (4.4)$$

avec k la constante de Boltzmann, T la température en Kelvin et q la charge élémentaire de la charge électrique. Par rapport à la valeur obtenue ($n=5$), notre homojonction ne présente pas une caractéristique I-V d'une diode idéale caractérisée par $n = 1$ pour le courant de diffusion à basse tension ou $n = 2$ pour le courant de recombinaison à haute tension [155]. Au-delà de la qualité de l'homojonction $p - n$ produite, la réalisation d'un tel dispositif expérimental permet de confirmer que le film $\text{TiO}_{1.45}$ épitaxié est de type p .

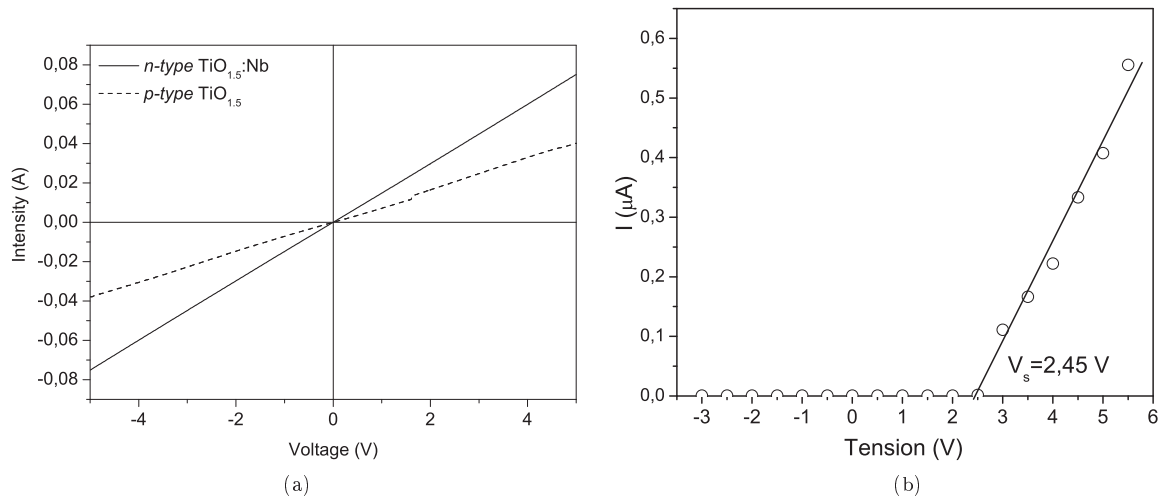


FIGURE 4.24 – (a) Mesure de linéarité des contacts sur les couches p et n $\text{TiO}_{1.45}$ (b) Caractéristique $I - V$ de l'empilement $\text{TNO}_{1.45}/\text{TiO}_{1.45}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001)

Conclusion

L'étude des propriétés électriques des films minces TiO_x et TNO_x a mené à des propriétés innovantes jamais observées sur des films d'oxyde de titane. Tout d'abord, le film biphasé anatase et rutile TNO_{1.80} présente un comportement électrique unique, avec trois transitions observées sur la courbe R(T) (fig. 4.25a). La TMS détectée à 68 K a pu être modélisée par le modèle de "quantum corrections to conductivity" (fig. 4.25b) à partir de l'équation suivante :

$$\rho(T) = \frac{1}{\sigma_0 + a_1 T^{p/2} + a_2 T^{1/2}} + bT^2$$

et des valeurs de paramètres de modélisation répertoriées dans le tableau 4.13.

TABLE 4.13 – Valeurs correspondants aux paramètres de la modélisation

Paramètres de la modélisation de l'équation 4.3.2.3				
$1/\rho_0$	a_1	p	a_2	b
12,80	$1,15 \cdot 10^{-3}$	3,00	0,26	$10 \cdot 10^{-7}$

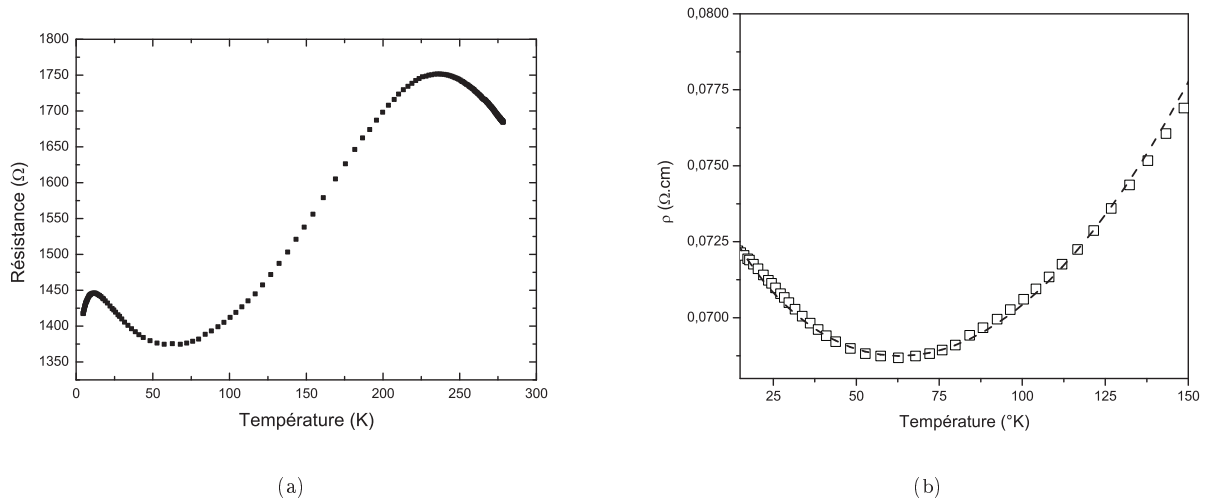


FIGURE 4.25 – (a) Représentation de la résistance en fonction de la température pour les échantillons TNO_{1.80} biphasé anatase/rutile (b) Courbe de la résistivité en fonction de la température pour le film TNO_{1.80} biphasé anatase/rutile obtenu sur STO (100)

Le film de TiO_{1.45} a un comportement électrique caractéristique des semiconducteurs. La modification de résistivité repérée vers 220 K dans la courbe $\log_{10}\sigma = f(1000/T)$ pouvant être due au changement de phase $\gamma \longleftrightarrow \delta$ Ti₃O₅ (236 K), corrobore les conclusions avancées lors de l'identification structurale du film TiO_{1.45} épitaxié. Par ailleurs, les propriétés électrooptiques du film TiO_{1.45} épitaxié sont innovantes et repoussent les limites des *p*-TCOs. En effet, on peut voir, sur la figure 4.26b qui représente la conductivité en fonction de la transparence pour les films delafossites et de ZnO, que le film *p*-TiO_{1.45} épitaxié a une conductivité une à quatre décades supérieures à celle des autres *p*-TCOs. De plus, pour une même transparence, le film *p*-TiO_{1.45} est 1000 fois plus conducteur que

$\text{CuGaO}_2:\text{Fe}$. Pour conclure, la combinaison d'une transparence de 50 % dans le visible et d'une conductivité de plus de 1000 S.cm^{-1} font de ce matériau l'un des meilleurs p -TCOs jamais élaborés sous forme de couche mince.

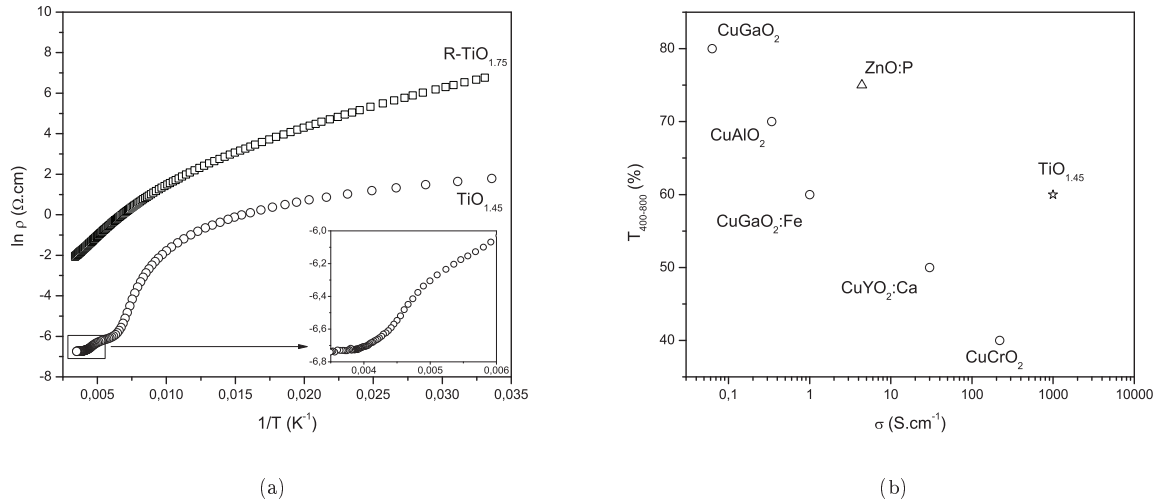


FIGURE 4.26 – (a) Comparaison du comportement résistif d'un échantillon R- $\text{TiO}_{1.75}$ (200) non dopé (carré) et $\text{TiO}_{1.45}$ (cercle) en fonction de l'inverse de la température (b) Graphique de la transparence en fonction de la conductivité pour les p -TCOs delafossites, ZnO et $\text{TiO}_{1.45}$

La découverte de ce nouveau p -TCOs a permis de réaliser un dispositif électronique transparent actif, une homojonction $p-n$. À partir d'un empilement de couches minces n - $\text{TNO}_{1.45}/p$ - $\text{TiO}_{1.45}$ sur Al_2O_3 (0001) de compositions distinctes, dont la structure est conforme aux films $\text{TiO}_{1.45}$ avec une transmission totale de 50 % dans le visible (fig.4.27a). La tension seuil de l'homojonction obtenue est de 2,45 V (fig.4.27b).

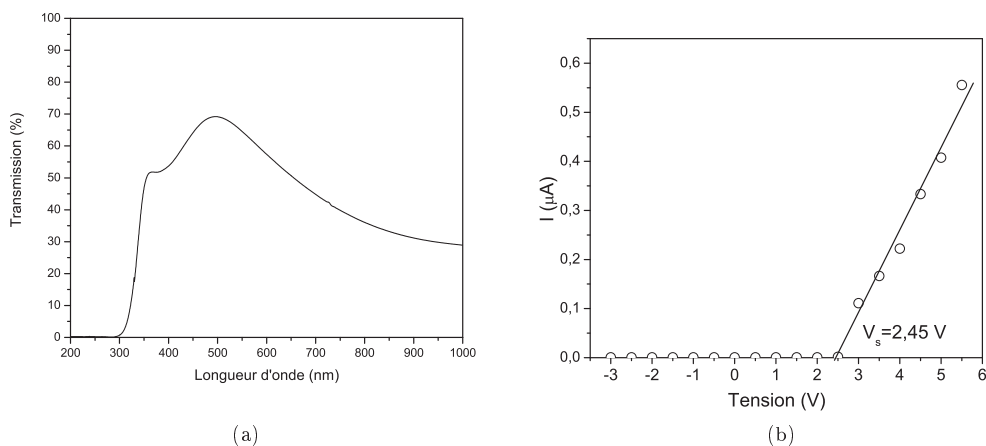


FIGURE 4.27 – (a) Transmission optique et (b) Caractéristique $I - V$ de l'homojonction $p-n$ $\text{TNO}_{1.45}/\text{TiO}_{1.45}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$

Chapitre 5

Couches minces pour la conversion de photons UV vers le proche IR

Table des matières

Le rendement maximum obtenu pour des cellules solaires silicium est de 24,7 %, proche de la limite de Schokley-Queisser (31%). Le désaccord spectral du matériau silicium par rapport au spectre solaire est responsable du faible rendement des cellules PVs élaborées à partir du silicium. De ce fait, 67% de l'énergie du spectre solaire est mal utilisée. Les concepts de troisième génération proposent d'améliorer le rendement des cellules PVs au-delà de la limite de Schokley-Queisser en convertissant les parties hautement énergétiques ($\lambda < 550 \text{ nm}$) et faiblement énergétiques ($\lambda > 1100 \text{ nm}$) vers la partie la plus absorbante du matériau ($550 < \lambda < 1100 \text{ nm}$).

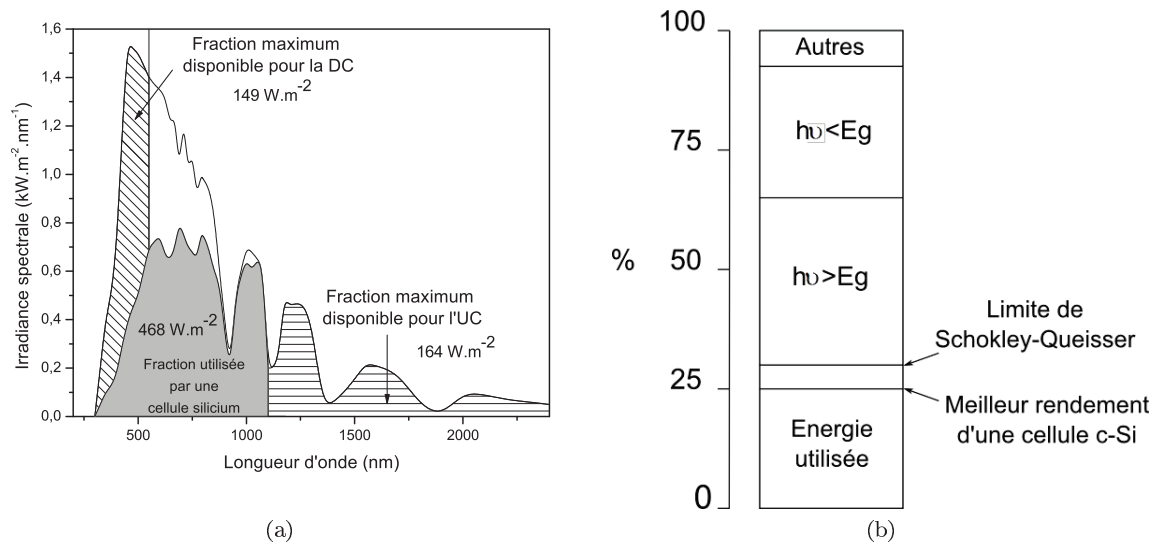


Figure 5.1: (a) Spectre AM 1.5 illustrant la part du spectre solaire couramment absorbée par une cellule silicium classique (partie grise) et les parties du spectre pouvant participer à la conversion de photons par le processus d'UC (hachure horizontale) et de DC (hachure oblique) (b) Répartition des énergies du spectre solaire

Le chapitre *Contexte et état de l'art* a su montrer les avantages et les limites des codopages d'ions terres rares pour la conversion de photons et a mis en évidence le manque d'études concernant les matrices hôtes pour l'accueil de ces codopages. Nous proposons d'évaluer la pertinence du choix de la matrice oxyde de titane pour l'accueil des codopages terres rares et pour la conversion de photons UV \rightarrow proche infrarouge (NIR).

Tout d'abord, la matrice d'oxyde de titane satisfait les nombreuses conditions nécessaires pour être utilisée comme matrice hôte. L'oxyde de titane est connu pour être un oxyde à grand gap (3,0-3,2 eV), ce qui lui procure à la fois une forte absorption dans le domaine des UVs ($\lambda_{abs} < 413 - 392 \text{ nm}$) et une haute transparence dans le visible et le proche infrarouge (NIR). Le transfert d'énergie de la matrice oxyde de titane vers les ions Ln^{3+} a été confirmé pour certains ions, tels que l'euporium (Eu^{3+}), le néodyme (Nd^{3+}), l'ytterbium (Yb^{3+}) insérés dans une matrice biphasée rutile/anatase [42], et parfois pour les polymorphes anatase et rutile [43, 44]. En plus du transfert d'énergie, la fréquence de coupure des phonons est relativement basse ($\omega_c < 815 \text{ cm}^{-1}$) pour espérer obtenir un taux de recombinaison radiatif élevé (émission d'un photon) par rapport au taux de recombinaison non radiatif (ex: perte d'énergie par relaxation multiphonons). Par ailleurs, le niveau de défaut de l'oxyde de titane a été évalué à $22000-19000 \text{ cm}^{-1}$ et correspond aux niveaux d'énergies excités utilisés pour réaliser le processus de downconversion (DC) vers les ions Yb^{3+} . Cette matrice est donc potentiellement un sensibilisateur de l'ion Yb^{3+} , à l'instar des ions praséodyme (Pr^{3+}), thulium (Tm^{3+}) ou terbium (Tb^{3+}). Enfin, TiO_2 montre une dégradation minimale de la part des photons de haute énergie, du fait de sa haute liaison chimique. Il est déjà utilisé en tant que couche antireflet sur les panneaux photovoltaïques.

L'élaboration d'une couche mince de conversion nécessite la détermination des propriétés de la matrice hôte (propriétés structurales, optiques et spectroscopiques) ainsi que l'influence des dopants Ln^{3+} sur ces propriétés. Nous procéderons tout d'abord à un bref rappel théorique sur les propriétés de luminescence, les mécanismes de transfert et de désexcitation des états excités des ions Ln^{3+} . Expérimentalement, on vérifiera la composition, la morphologie et les propriétés structurales et optiques des films dopés Ln^{3+} .

Une fois ces données collectées, on s'attardera sur les niveaux de défauts des matrices anatase et rutile susceptibles de jouer un rôle dans le processus de transfert d'énergie. L'intégration et l'élaboration de cette couche de conversion nécessite la vérification du transfert d'énergie matrice \rightarrow sensibilisateur ou matrice \rightarrow activateur. Cette vérification sera effectuée indépendamment dans les deux polymorphes R-TiO₂ et A-TiO₂.

Finalement, les dopants adaptés pour réaliser une couche de conversion UV \rightarrow NIR seront sélectionnés. Nous étudierons alors la quantité de PL émise en fonction de la structure du matériau (orientation du film, nature de la phase) et de la quantité de dopant inséré dans la matrice hôte.

5.1 Propriétés spectroscopiques des lanthanides

5.1.1 Niveaux d'énergie

Tous les ions lanthanides, exceptés La et Lu (de configurations $4f^0$ et $4f^{14}$) sont luminescents (fluorescents ou phosphorescents) et leurs émissions s'étendent de l'Ultra-Violet (Gd^{3+}) au proche Infra-Rouge (e.g Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}), en passant par le visible (e.g Sm^{3+} orange, Eu^{3+} rouge, Tb^{3+} vert et Dy^{3+} jaune).

Ces propriétés spectroscopiques sont d'autant plus intéressantes que les émissions sont quasiment monochromatiques et indépendantes de l'environnement chimique. Les orbitales $4f$ ont une faible extension radiale et sont protégées par les couches externes $6s$ et $5p$ d'extensions radiales plus grandes. Les électrons de valence $4f$ sont donc protégés des perturbations extérieures et peu sensibles à leur environnement chimique. L'écrantage des électrons $4f$ par les couches externes rend les niveaux électroniques des lanthanides quasi-insensibles sous l'effet d'un champ cristallin (champ électrique produit par l'environnement). Contrairement aux métaux de transition dont les niveaux électroniques subissent de fortes perturbations (5000 à 30000 cm^{-1}), les niveaux d'énergie des complexes de Ln(III) sont très proches de ceux de l'ion libre (quelques centaines de cm^{-1}). Les propriétés spectroscopiques et magnétiques de ces composés sont donc indépendantes (ou presque) de l'environnement. Les transitions internes se font entre les niveaux d'énergie de la sous-couche $4f$. Chaque niveau d'énergie résulte de la levée de dégénérescence du niveau $4f$ par les interactions suivantes:

- Interactions coulombiennes résultant des répulsions entre les électrons $4f$. Les moments orbitaux s'ajoutent pour donner le moment orbital résultant $\vec{L} = \sum \vec{l}$, de même les moments cinétiques de spin donnent $\vec{S} = \sum \vec{s}$. La configuration $4f$ est ainsi décomposée en différents termes spectraux ^{2S+1}L , où:
 - L, valeur du moment orbital total, est un nombre entier égal à 0, 1, 2, 3... auquel on fait correspondre respectivement les lettres S,P,D,F...
 - S, valeur de spin total, est un nombre entier ou demi-entier. Le nombre $2S+1$ traduit la multiplicité du terme ^{2S+1}L .
 Chaque état caractérisé par L et S est $(2S+1)(2L+1)$ fois dégénéré.
- Interactions spin-orbite caractérisées par le moment angulaire total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ avec $|L - S| < J < |L + S|$. Ce couplage dit L-S ou de Russel-Saunders décompose chaque terme spectral en $2S+1$ ou $2L+1$ (selon que $S < L$ ou $L < S$) niveaux notés $^{2S+1}L_J$
- Champ cristallin. Les niveaux $^{2S+1}L_J$ sont décomposés en sous niveaux énergétiques par l'effet Stark. Cette décomposition dépend de la symétrie du champ cristallin qui est similaire à celle du site occupé par l'ion Ln^{3+} dans le cristal. Il y a $2J+1$ composantes Stark si n est pair, et $J+1/2$ composantes si n est impair. Les levées de dégénérescence successives sont schématisées sur la figure 5.2

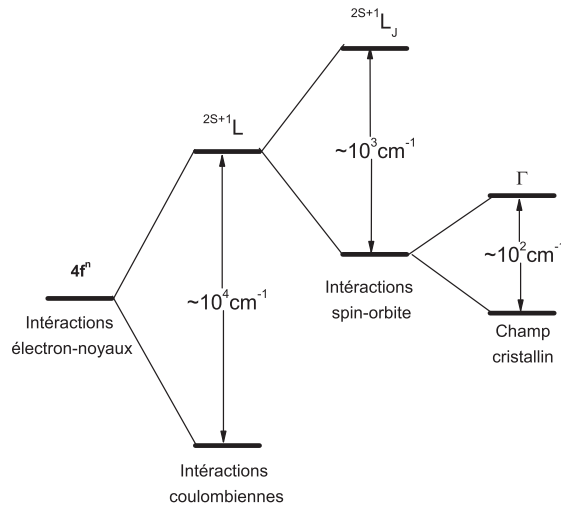


Figure 5.2: Eclatement des niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$ sous l'effet de différentes interactions

Toutefois, du fait de l'effet d'écrantage des électrons $4f$ par les couches $5s$ et $5p$, la levée de dégénérescence par le champ cristallin reste faible (10 - 10^2 dans les fluorures [156], 10^2 - 10^3 dans les oxydes [157]). Les énergies des transitions internes sont très peu dépendantes des matériaux hôtes dans lesquels les ions Ln^{3+} sont incorporés comme ions dopants. Ainsi, un même diagramme regroupant les niveaux $4f^n$ de Ln^{3+} peut servir de référence en spectroscopie des terres rares, quelle que soit la matrice hôte (fig.5.3)

5.1.2 Transitions radiatives

5.1.2.1 Règles de sélection des transitions optiques

Le rayon lumineux étant une onde électromagnétique composée d'un champ électrique et d'un champ magnétique orthogonaux, les transitions optiques sont, soit du type dipolaire électrique (DE), soit du type dipolaire magnétique (DM). Dans le cas particulier des ions Ln^{3+} , les transitions internes $4f^n \rightarrow 4f^n$ ne s'accompagnent pas de changement de parité entre les orbitales de départ et d'arrivée ($l=0$). D'après les règles de Laporte, dans le cas d'un ion libre, seules les transitions dipolaires magnétiques sont permises, et les transitions dipolaires électriques sont interdites. Toutefois, lorsque l'ion Ln^{3+} est inséré dans la matrice TiO_2 , celui-ci occupe un site cristallographique non centrosymétrique (symétrie D_{2d} ou D_{2h} [159, 126]). L'action du champ cristallin provoque alors un mélange des niveaux $4f$ avec les niveaux $5d$ et lève ainsi partiellement l'interdiction. Les transitions dipolaires électriques sont dites forcées. Les transitions optiques obéissent donc aux règles données dans le tableau 5.1.

Table 5.1: Règles de sélection des transitions possibles pour l'ion Ln^{3+} occupant un site non centrosymétrique

Transitions DE	Transitions DM
$J = \pm 2, \pm 4, \pm 6$	$J = 0, \pm 1$
$0 \leftrightarrow 0$ interdite, mais permise dans les groupes de symétrie C_s , C_n et C_{nv}	$0 \leftrightarrow 0$ interdite

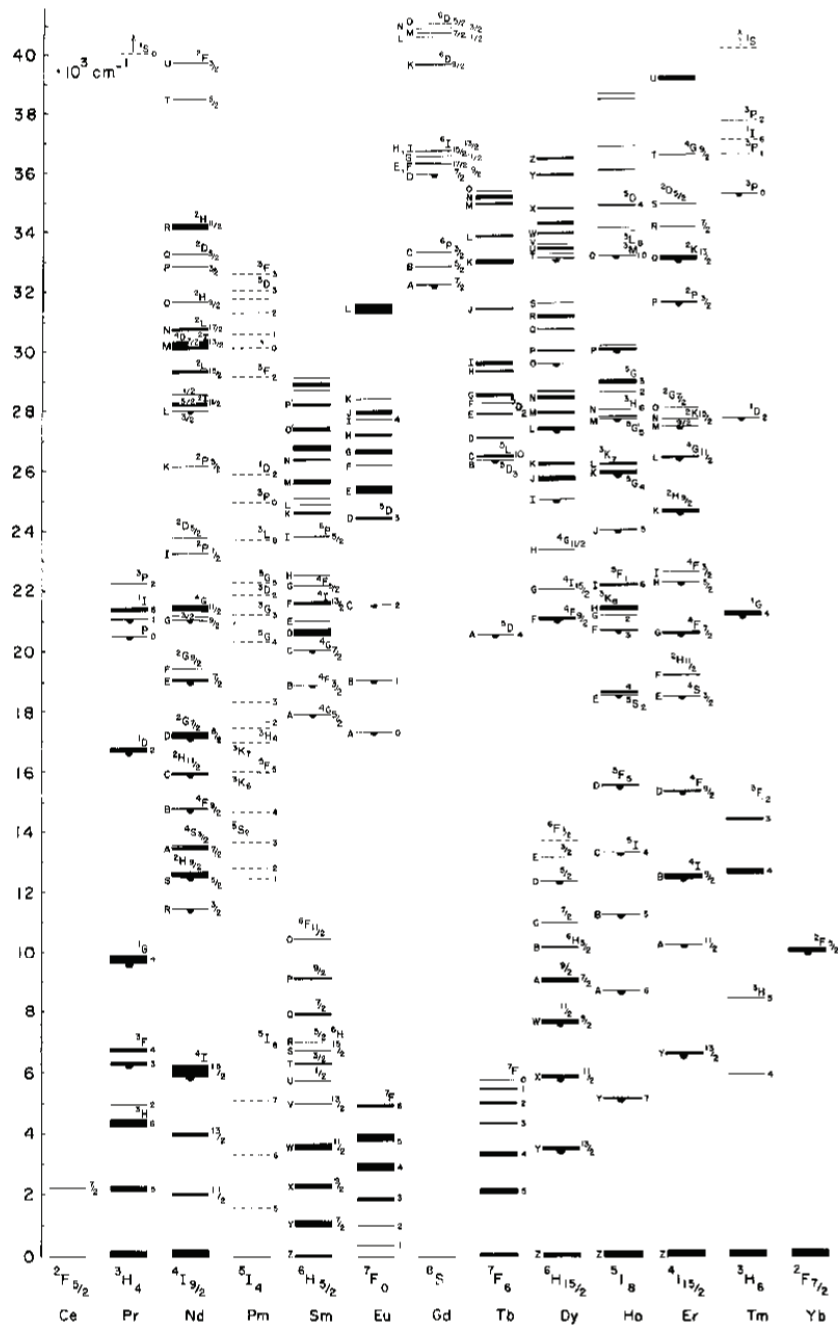


Figure 5.3: Diagramme de Dieke: niveaux d'énergie des ions lanthanides Ln^{3+} dans LaF_3 [158]

Les caractéristiques des émissions dépendent de la symétrie du site. Ainsi, dans le cas de l'existence d'un centre de symétrie, les transitions $f \rightarrow f$ dipolaires électriques sont strictement interdites. Elles sont toutefois observées dans certains cas, grâce aux abaissements de symétries provoqués par les modes de vibration du réseau (transitions dites vibroniques) mais restent de très faible intensité. Seules les transitions magnétiques sont autorisées.

5.1.3 Transitions non radiatives

Lorsque l'ion excité se désexcite de manière non radiative, son énergie est captée, soit par un autre ion luminescent, soit par un piège de luminescence. Pour les ions lanthanides incorporés dans des matrices oxydes, il existe deux types de pièges :

- Piège en surface. Pour les ions lanthanides dans les oxydes, il s'agit en particulier des groupements hydroxyles [160, 161].

- Piège en volume. Cela peut être des impuretés [162] mais aussi des défauts cristallins ou le réseau lui-même.

On voit ici l'importance de la qualité cristalline du matériau. Plus le nombre de défauts est important, plus la probabilité des transitions non radiatives augmente.

5.1.4 Relaxation multiphonons

Lors de la désexcitation de l'ion Ln^{3+} , celui-ci peut transférer directement son surplus d'énergie au réseau cristallin par création de phonons. C'est le phénomène de relaxation multiphonon [163, 164]. L'ion Ln^{3+} excité par le transfert d'énergie peut alors revenir à son état fondamental par désexcitation non-radiative $4f \rightarrow 4f$. Tous les niveaux lanthanides ne sont pas émetteurs. Lorsqu'un niveau non émetteur est excité, il peut y avoir désexcitation non radiative jusqu'à ce qu'un niveau permettant la transition radiative soit atteint. On observe alors la luminescence caractéristique des différentes transitions $4f \rightarrow 4f$ de l'ion Ln^{3+} utilisé.

La dépendance du taux de relaxation multiphonon, pour une différence d'énergie ΔE entre des états $f - f$, peut être décrite par la loi du gap [165]. Le nombre minimum de phonons d'énergie maximum requis pour une transition entre états $4f$ séparés par une différence d'énergie ΔE est donné par l'équation suivante:

$$p = \frac{2\pi \times \Delta E}{h\nu_{max}}$$

La règle empirique pour les systèmes $4f$, évoque une domination du processus de relaxation multiphonon jusqu'à $p=5-6$ [166, 167]. Dans le cas des phases anatase et rutile, l'application de la loi du gap prévoit une domination du processus de relaxation multiphonon pour tous les $\Delta E \leq 3600 \text{ cm}^{-1}$ et 5100 cm^{-1} , respectivement. La probabilité d'une transition radiative est dépendante de l'écart ΔE entre deux niveaux, et de la fréquence de coupure de phonons ω_c de chaque matrice. La nature de la matrice joue donc un rôle très important pour la relaxation multiphonon des états excités des ions Ln^{3+} (tableau 5.2).

Table 5.2: Valeurs de l'énergie maximale des phonons pour certaines matrices [17, 126]

Matrice	$h\nu_{max}$ (cm^{-1})
LaBr ₃	175
NaYF ₄	360
A-TiO ₂	600
R-TiO ₂	815
H ₂ O	3500

5.1.5 Transfert d'énergie

On parle de transfert d'énergie dans un système lorsque l'absorption et l'émission ne sont pas réalisées par le même ion. Ce transfert peut avoir lieu sans aucun transport de charge. On peut distinguer les transferts d'énergie radiatifs et non radiatifs, résonnants et assistés par phonons. Les processus de transfert d'énergie entre deux ions peuvent être présentés comme sur la figure 5.4. Suivant le vocabulaire traditionnel du domaine des luminophores, le premier ion directement excité est appelé sensibilisateur (noté S) (ou donneur). L'ion vers lequel l'énergie est transférée et qui émet le photon est appelé activateur (noté A) (ou accepteur). Pour éviter l'ambiguïté avec le domaine des semiconducteurs, le vocabulaire accepteur-donneur n'est pas retenu dans la suite de ce chapitre. On distingue souvent le transfert d'énergie résonnant radiatif (fig.5.4a), le transfert d'énergie résonnant non radiatif (fig.5.4b) et le transfert d'énergie assisté par multiphonons (fig.5.4c). S et A peuvent être des ions identiques, et le transfert non radiatif peut mener à une auto-extinction par relaxation croisée (fig.5.4d). Quand le transfert d'énergie est radiatif, un vrai photon est émis par l'ion sensibilisateur (S) et est ensuite absorbé par n'importe quel ion activateur (A).

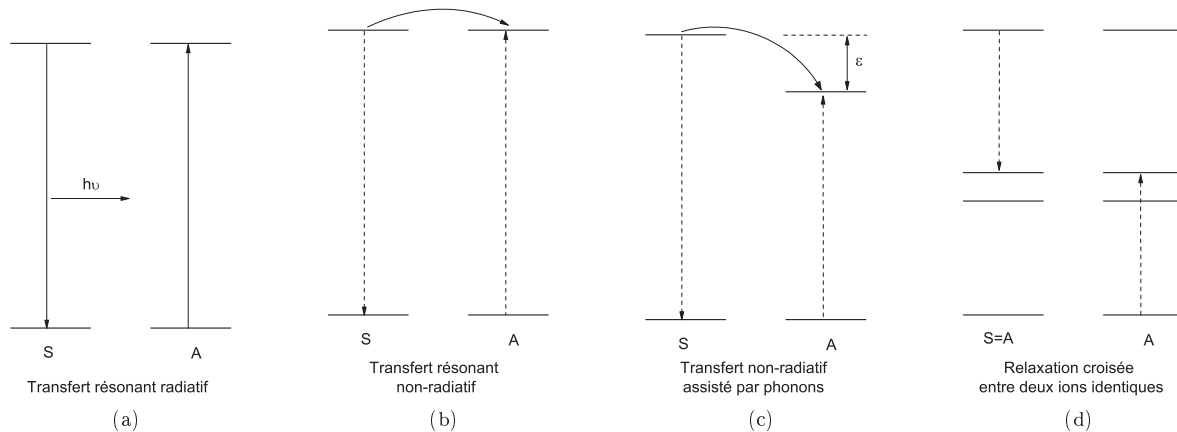


Figure 5.4: Représentation schématique des transferts d'énergie (a) résonnant radiatif (b) résonnant non-radiatif (c) non-radiatif assisté par phonon et d) relaxation croisée [17]

Selon la distance R entre le sensibilisateur S et l'activateur A, le transfert d'énergie s'effectue, soit par interactions multipolaires, soit par échange. Le premier cas intervient pour des interactions lointaines (i.e. 20 \AA) alors que le deuxième cas fait seulement intervenir les proches voisins [168]. L'interaction par échange a lieu lorsqu'il y a recouvrement des orbitales de S et A, qui sont impliquées dans le transfert.

5.1.6 Concentration d'extinction de photoluminescence

Quand la concentration en ions dopants dépasse une certaine valeur, l'émission du matériau luminescent diminue généralement. Cette diminution du rendement de luminescence pour de fortes concentrations en ions actifs est appelée "extinction de concentration" (quenching en anglais) et résulte d'interactions entre les ions luminescents sous au moins l'une des trois formes suivantes :

- L'énergie excitatrice est perdue depuis le niveau émetteur (bande de conduction ou niveaux excités) par des phénomènes de relaxation croisée entre les ions sensibilisateurs (la matrice dans notre cas ou les ions Ln^{3+})

- L'énergie excitatrice peut migrer au sein du solide par transfert d'énergie résonnant entre les ions activateurs. La probabilité de rencontrer un piège de luminescence (défaut cristallin ou de surface) augmente alors fortement, ce qui induit une diminution substantielle du rendement de luminescence du matériau
- Les ions activateurs peuvent s'apparier et former des centres non luminescents

La probabilité de ces phénomènes augmente progressivement avec la concentration en ions activateurs. A partir d'un taux d'ions dopants, appelé concentration d'extinction, ces phénomènes deviennent prédominants et entraînent une diminution de l'efficacité de luminescence des ions. Par exemple, un ion Nd^{3+} ayant un EQE de 100% à faible concentration (0.1% at) verra son efficacité d'émission de luminescence diminuer progressivement avec l'augmentation de la concentration avant d'atteindre un EQE quasi nul (concentration d'extinction totale).

5.1.7 Objectifs

La conversion de photons UV du spectre solaire en photons NIR peut être résumée en trois étapes distinctes:

- L'absorption des photons incidents par la matrice inorganique TiO_2
- Le transfert de l'énergie des photons UV absorbés par la matrice vers les ions Ln^{3+} activateurs (ou sensibilisateurs)
- L'émission de photons caractéristiques de l'ion Ln^{3+} activateur

Ce mécanisme est complexe avec, pour chaque étape, une compétition entre les phénomènes radiatifs (flèches pleines) et non radiatifs (flèches ondulées) comme illustrée sur la figure 5.5. Les transferts d'énergies sont indiqués par les flèches en pointillés.

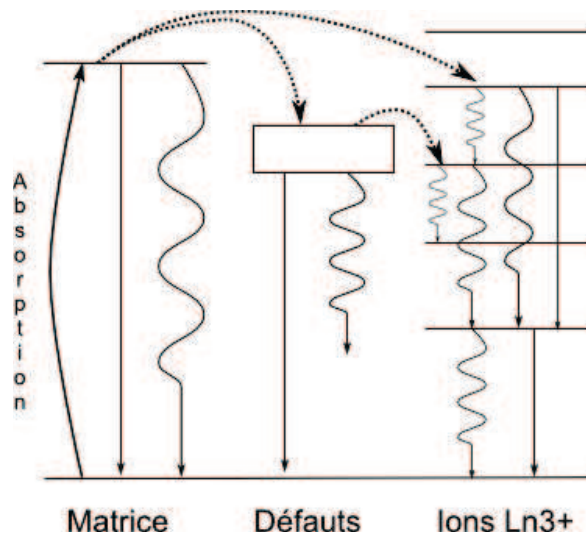


Figure 5.5: Diagramme simplifié du processus de sensibilisation des ions Ln^{3+} dans une matrice inorganique

5.2 Composition des films dopés Ln^{3+}

On a pu voir, dans le chapitre précédent, que les propriétés optiques des couches minces d'oxyde de titane sont dépendantes de l'épaisseur du film mince. Or, le dispositif de photoluminescence ne possède qu'une seule longueur d'onde d'excitation utilisable pour sensibiliser la matrice située à $\lambda_{exc} = 363,8 \text{ nm}$ (soit 3,41 eV). Du fait de cette limitation, la valeur du gap optique des films de conversion dopés Ln^{3+} ne doit pas dépasser 3,41 eV, sous

peine de ne pas pouvoir caractériser leurs propriétés de conversion. Afin de s'affranchir des effets de confinement quantique et de Burstein-Moss, les films réalisés ont tous une épaisseur de l'ordre d'un μm et une composition en oxygène TiO₂.

Malheureusement, lorsque les films deviennent trop épais, il devient impossible de déterminer l'épaisseur du film par la technique RBS et seule la stœchiométrie peut être déterminée (la valeur limite est variable selon les matériaux étudiés). Les spectres RBS de films préparés à partir de cible TiO₂ dopés avec des quantités théoriques ytterbium 4% et néodyme 5% molaire sont présentés figure 5.6.

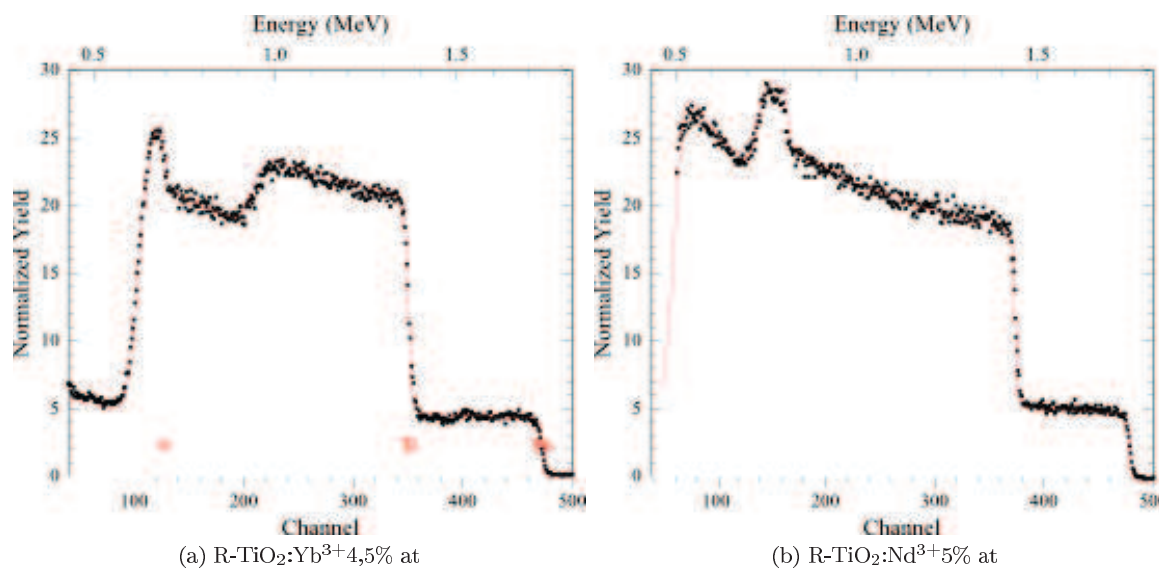


Figure 5.6: Spectres RBS de films minces R-TiO₂ dopés par les éléments (a) Yb³⁺ 4,5 % at (b) Nd³⁺ 5 % at

Le tableau 5.3 réunit les valeurs de compositions expérimentales obtenues par RBS et les épaisseurs (mesurées par MEB) pour les films TiO₂ dopés Yb³⁺ et Nd³⁺.

Table 5.3: Composition (RBS) et épaisseur (MEB) des films d'oxyde de titane R-TiO₂ (200) dopés Yb³⁺ et Nd³⁺

Echantillon	Quantité de dopant théorique de la cible	Composition du film	Quantité de dopant inséré dans le film	Épaisseurs des films mesurées par MEB (nm)
R-TiO ₂ (200):Yb ³⁺	1 %	Ti _{0.993} Yb _{0.007} O ₂	0,7 %	1200
R-TiO ₂ (200):Yb ³⁺	2 %	Ti _{0.987} Yb _{0.013} O ₂	1,3 %	1150
R-TiO ₂ (200):Yb ³⁺	4 %	Ti _{0.974} Yb _{0.026} O ₂	2,6 %	900
R-TiO ₂ (200):Yb ³⁺	6 %	Ti _{0.955} Yb _{0.045} O ₂	4,5 %	1050
R-TiO ₂ (200):Nd ³⁺	1 %	Ti _{0.99} Nd _{0.01} O ₂	1 %	1000
R-TiO ₂ (200):Nd ³⁺	2 %	Ti _{0.98} Nd _{0.02} O ₂	2 %	1030
R-TiO ₂ (200):Nd ³⁺	5 %	Ti _{0.95} Nd _{0.05} O ₂	5 %	950

5.3 Propriétés des films TiO_2 dopés Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$)

L'étude structurale préliminaire menée sur les échantillons de TiO_2 non dopés a démontré la possibilité de contrôler la structure du film par le choix d'un substrat adéquat pour une pression partielle d'oxygène de 10^{-1} mbar. Les oxydes de titane anatase et rutile ont des valeurs de gap optique et des fréquences de coupures de phonons différentes susceptibles d'influencer les caractéristiques des couches de conversion. En effet, l'anatase absorbera moins de photons que le rutile étant donné leur différence de valeur de gap optique, ce qui peut être préjudiciable pour la collecte des photons de grande énergie. Cependant, la fréquence de coupure de phonons ϖ_c est plus faible pour la phase anatase par rapport à la phase rutile et la relaxation multiphonon sera donc favorisée dans le cas de la phase rutile, diminuant ainsi la probabilité des transitions radiatives.

5.3.1 Propriétés structurales

Pour cette étude, des films d'environ un micromètre d'épaisseur ont été synthétisés sur des substrats de saphir (c-cut et r-cut), de silicium (100), SiO_2 ($1.2\mu\text{m}$)/Si(100) et de LaAlO_3 (100). Les diagrammes de diffraction X des films dopés et non dopés obtenus sur les substrats Al_2O_3 (00.1) et (11-20), LaAlO_3 (100), Si (100) et SiO_2 ($1.2\mu\text{m}$)/Si sont exposés figure 5.7. Sur Al_2O_3 (00.1) (fig.5.7a) et Al_2O_3 (11-20) (figure 5.7b), des films R- TiO_2 orientés (200) et (101) sont obtenus, tandis que le substrat de Si (100) (fig.5.7d) induit une croissance de rutile polycristallin. Enfin des films anatase orientés (004) sont obtenus sur les substrats de LaAlO_3 (100).

Les propriétés structurales de chaque film dopé ont été étudiées par diffraction des rayons X et comparées à celles des films non dopés. Les valeurs des positions angulaires 2θ , des largeurs à mi-hauteur $fwhm$ et des paramètres de maille 'a' pour R- TiO_2 (200) et 'c' pour A- TiO_2 (004) ont été déduites des diagrammes DRX présentés sur la figure 5.7 et sont répertoriées dans le tableau 5.4 pour les films dopés Yb^{3+} et Nd^{3+} .

Dans les films R- TiO_2 (200), l'insertion d'ions Yb^{3+} dans la matrice provoque une augmentation du paramètre de maille 'a' et une augmentation de la $fwhm$ du pic. Cette augmentation de paramètres de maille, tout comme l'augmentation de la $fwhm$, peuvent s'expliquer par la distortion des octaèdres TiO_6 (distortion de la maille) lors de l'insertion de l'ion Yb^{3+} - plus volumineux (1 Å) - en lieu et place de l'ion Ti^{4+} (0,75 Å) ($r_{\text{Yb}^{3+}} > r_{\text{Ti}^{4+}}$) [169]. L'insertion d'une quantité de dopant Yb^{3+} à hauteur de 4,5 % augmente fortement la $fwhm$. Concernant les films A- TiO_2 (004) (fig.5.7c), les pics sont peu perturbés par l'insertion des dopants Yb^{3+} et Nd^{3+} . On observe une augmentation du paramètre de maille 'c' dans le cas des ions Nd^{3+} , tandis que le contraire est observé dans le cas de l'ion Yb^{3+} . Une diminution de la $fwhm$ est obtenue avec l'insertion d'ion Yb^{3+} .

On peut raisonnablement penser, du fait des faibles pourcentages de dopant et de la modification des paramètres de maille des matrices A- TiO_2 et R- TiO_2 , que le dopant est inséré en substitution dans la matrice, en lieu et place de l'ion Ti^{4+} . Nous sommes donc en présence d'une solution solide $\text{Ti}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_2$. Cette hypothèse pourra être vérifiée lors des mesures de PL. En effet, si les raies caractéristiques des ions terres rares sont fines et bien définies, on pourra conclure que les dopants sont insérés en substitution dans la matrice, car les raies des ions Ln^{3+} dans un environnement régulier sont fines [170, 44] tandis qu'elles sont larges et mal définies dans des matrices amorphes ou nanocristallines [42]. Aucune ségrégation de dopant Ln^{3+} n'est détectée par DRX, puisqu'aucun pic caractéristique d'une phase oxyde ytterbium ou néodyme n'a été aperçu dans les diagrammes DRX. Si l'on considère que la $fwhm$ est seulement due à la taille des domaines cristallins qui composent le film, alors il est possible d'estimer la taille des cristallites via la formule de Scherrer:

$$D = 0,9 \times \frac{\lambda}{FWHM \times \cos \theta}$$

Mis à part le cas du film de R- TiO_2 (200): Yb^{3+} 4,5 % et les films R- TiO_2 (101), on observe que la taille des cristallites est d'environ 20 nm pour l'ensemble des échantillons analysés.

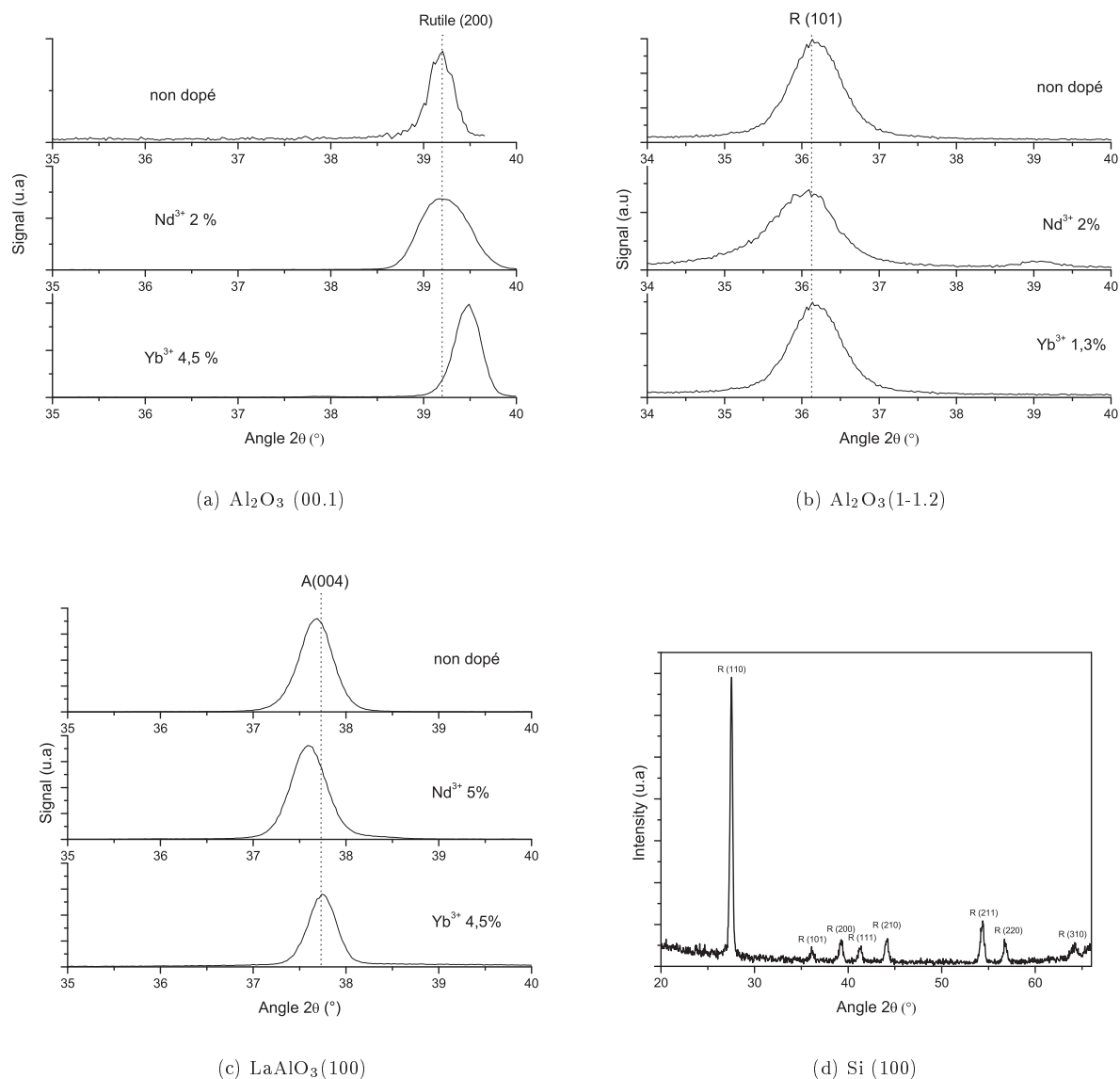


Figure 5.7: Diagrammes de diffraction des rayons X pour des films d'oxyde de titane dopés et non dopés synthétisés à $700^\circ C$, pour une pression partielle d'oxygène de 10^{-1} mbar sur des substrats de (a) Al_2O_3 (00.1); (b) Al_2O_3 (11-20); (c) $LaAlO_3$ (100) et (d) Si(100)

Table 5.4: Valeurs des paramètres de maille et des largeurs à mi-hauteur pour les films de R-TiO₂(200) et A-TiO₂(004) dopés Yb³⁺ et Nd³⁺.

Substrat	Dopant (%)	2θ (°)	Phase	a (Å)	c (Å)	<i>fwhm</i> (°)	D (nm)
Al ₂ O ₃ (00.1)	-	39,21	Rutile (200)	4,5978	-	0,33	26
	Nd ³⁺ 2 %	39,24	Rutile (200)	4,5917	-	0,34	25
	Yb ³⁺ 4,5 %	39,49	Rutile (200)	4,5638	-	0,55	15
Al ₂ O ₃ (11-20)	-	36,16	Rutile (101)	-	-	0,83	10
	Nd ³⁺ 2 %	36,06	Rutile (101)	-	-	0,90	9
	Yb ³⁺ 1,3 %	36,18	Rutile (101)	-	-	0,87	10
LaAlO ₃ (100)	-	37,70	Anatase (004)	-	9,5440	0,43	20
	Nd ³⁺ 5 %	37,59	Anatase (004)	-	9,5710	0,42	20
	Yb ³⁺ 2,6 %	37,75	Anatase (004)	-	9,5319	0,36	23

5.3.2 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des films minces de rutile et anatase ont été obtenues grâce à des mesures de transmission UV-visible. La figure 5.8 présente les mesures de transmission en fonction de la longueur d'onde effectuées sur les couches minces R-TiO₂(200) et A-TiO₂(004) formées respectivement sur des substrats Al₂O₃(00.1) et LaAlO₃(100) polis deux faces.

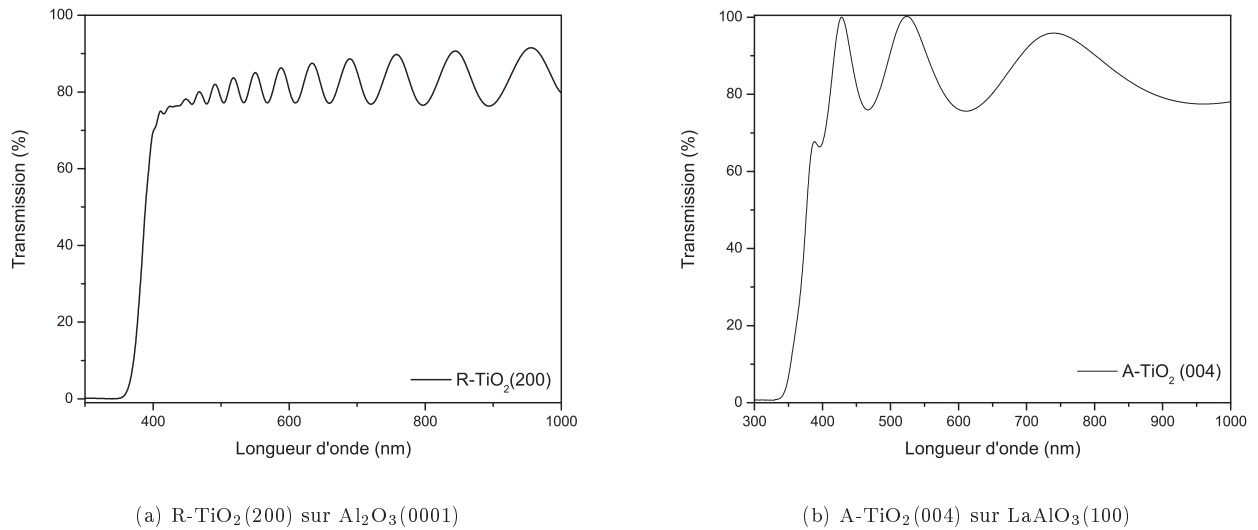


Figure 5.8: Spectre de transmission UV-Visible-NIR pour un film (a) rutile et (b) anatase

La figure 5.9 présente deux diagrammes de Tauc pour des films R-TiO₂(200) et A-TiO₂(004) non dopé. Les valeurs de gap optique obtenues expérimentalement par cette méthode, 3,07 eV et 3,17 eV sont conformes aux valeurs expérimentales obtenues sur des films minces [50].

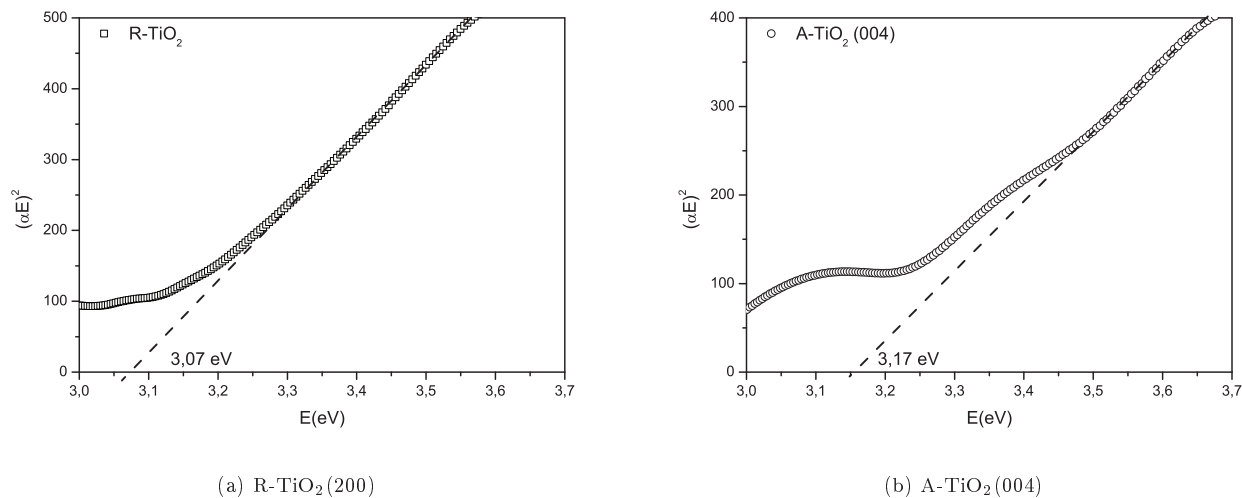
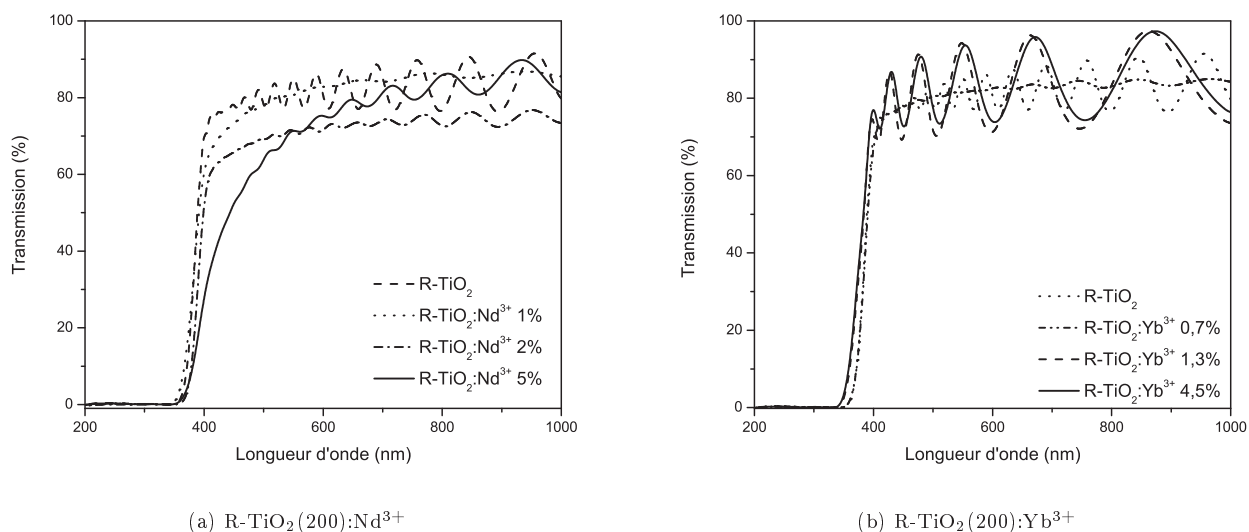


Figure 5.9: Diagramme de Tauc des films (a) de rutile et (b) d'anatase

Figure 5.10: Spectres de transmission UV-Visible-NIR des films R-TiO₂(200) dopés (a) néodyme et (b) ytterbium

Les films minces R-TiO₂(200) et A-TiO₂(004) ont été dopés par des ions néodyme et ytterbium. L'influence du dopage sur la transmission des films pour des concentrations molaires en néodyme de 1, 2 et 5 % et en ytterbium de 0,7%, 1,3% et 4,5 % est représentée figure 5.10 et 5.11. La transparence dans le visible et le proche IR est de l'ordre de 80-85 % dans les films de rutile et de 90-95% pour les films d'anatase. L'insertion de dopant dans la matrice TiO₂ ne modifie pas la transmission entre 400 et 1000 nm dans le cas du dopage Yb³⁺. Par contre, l'insertion des ions Nd³⁺ dans les films R-TiO₂(200) induit une baisse de la transmission, qui se distingue par un changement du profil d'absorption, avec l'apparition d'un épaulement entre 400 et 550 nm (particulièrement visible pour le film

dopé 5% Nd^{3+}). Cette modification peut être due aux lacunes d'oxygène ou à l'hybridation des orbitales $4f$ de l'ion Nd^{3+} avec les orbitales $2p$ de l'oxygène ou $3d$ de l'ion Ti^{3+} de la matrice comme le suggère la publication de Hou [171]. La deuxième hypothèse semble être la plus probable. En effet, à même taux de dopant, on peut estimer que la concentration en lacune d'oxygène sera équivalente dans les films. Or, aucun épaulement n'est visible dans les spectres d'absorption des films de R- TiO_2 dopés 4,5 % Yb^{3+} .

Par ailleurs, le front d'absorption des films minces se décale suivant la quantité de dopant insérée dans la matrice. Ainsi, le dopage de la matrice rutile par l'ion néodyme a pour effet un décalage de l'absorption vers les grandes longueurs d'onde (redshift en anglais). A l'inverse, le dopage de la matrice rutile par les ions ytterbium a pour effet un décalage de l'absorption vers les faibles longueurs d'ondes (blueshift en anglais). La détermination des valeurs de gap optique permet de quantifier le décalage provoqué par l'insertion des dopants dans les matrices R- $\text{TiO}_2(200)$ et A- $\text{TiO}_2(004)$.

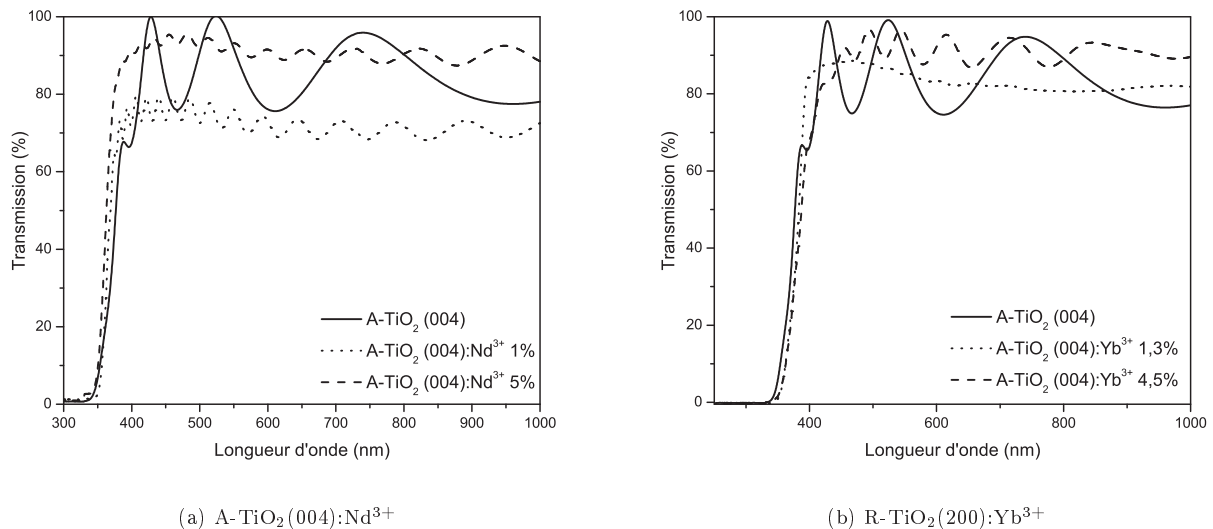
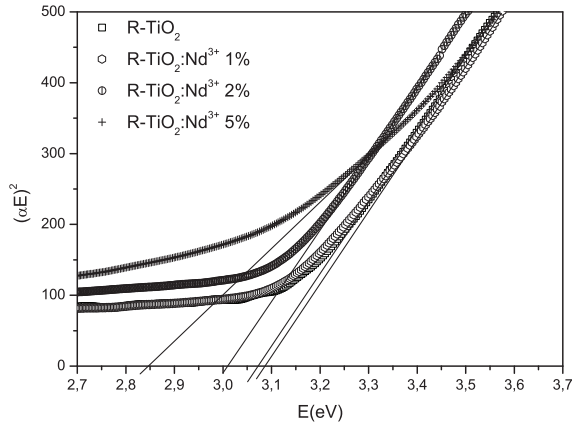
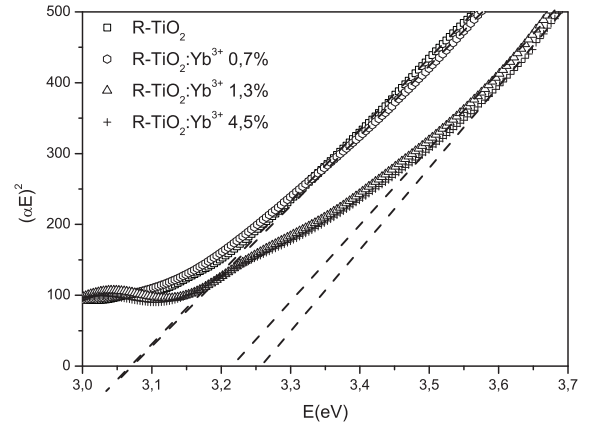
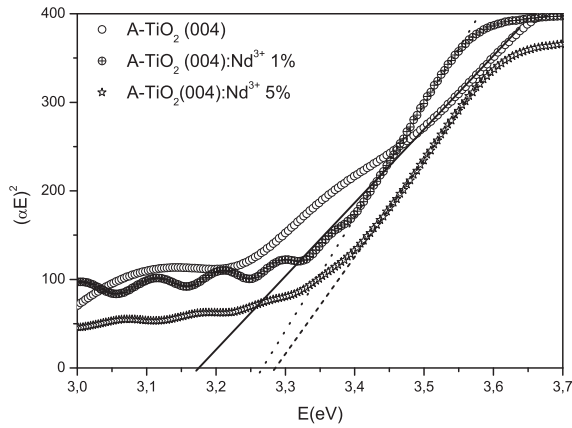
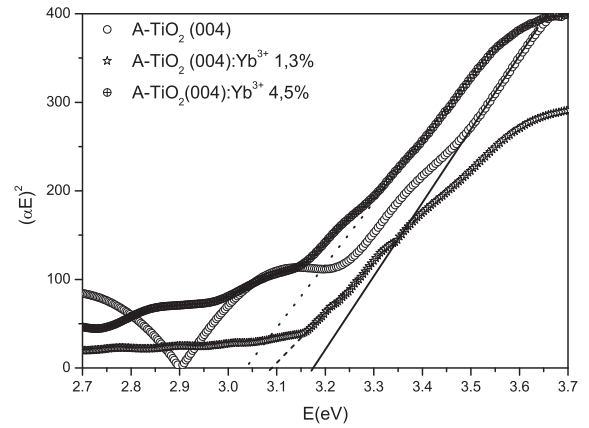


Figure 5.11: Spectres de transmission UV-Visible-proche IR des films A- $\text{TiO}_2(004)$ dopés (a) néodyme et (b) ytterbium

L'insertion de dopants Ln^{3+} a pour effet de modifier les valeurs de gap optique des films R- TiO_2 et A- TiO_2 dopés. Les valeurs de gap optique déterminées à partir des diagrammes de T_{auc} des films R- TiO_2 et A- TiO_2 (fig.5.12 et fig.5.13) sont répertoriées dans le tableau 5.5. Concernant la matrice R- TiO_2 , les calculs de valeurs de gap permettent de confirmer la tendance observée sur les spectres de transmission UV-visible, à savoir un redshift et un blueshift dans le cas du dopage de la matrice R- TiO_2 par des ions Nd^{3+} ou Yb^{3+} , respectivement. Ainsi, la valeur du gap optique est diminuée de 0,20 eV dans le cas d'un dopage avec des ions Nd^{3+} , alors que le dopage Yb^{3+} augmente la valeur du gap de 0,25 eV. La tendance est inversée dans le cas de la matrice A- TiO_2 , le dopage Nd^{3+} crée un blueshift de 0,23 eV, alors que le dopage Yb^{3+} augmente la valeur du gap optique de la matrice de 0,10 eV.

(a) $\text{R-TiO}_2(200):\text{Nd}^{3+}$ (b) $\text{R-TiO}_2(200):\text{Yb}^{3+}$ Figure 5.12: Diagrammes de Tauc des films $\text{R-TiO}_2(200)$ dopés (a) néodyme et (b) ytterbium(a) $\text{A-TiO}_2(004):\text{Nd}^{3+}$ (b) $\text{A-TiO}_2(004):\text{Yb}^{3+}$ Figure 5.13: Diagrammes de Tauc des films $\text{A-TiO}_2(004)$ dopés (a) néodyme et (b) ytterbiumTable 5.5: Valeur de gap optique déterminée par la méthode de Tauc pour une transition indirecte autorisée en fonction du taux de dopant néodyme et ytterbium dans les films $\text{R-TiO}_2(200)$ et $\text{A-TiO}_2(004)$

Taux de dopage (% mol)	0%	0,7-1%	1,3-2%	4,5-5%	$T_{400-1000}$ (%)
Gap optique rutile dopé Nd^{3+} (eV)	3,07	3,10	3,02	2,85	80-85
Gap optique rutile dopé Yb^{3+} (eV)	3,07	3,07	3,22	3,26	80-85
Gap optique anatase dopé Nd^{3+} (eV)	3,17	3,27	***	3,30	90-95
Gap optique anatase dopé Yb^{3+} (eV)	3,17	***	3,09	3,04	90-95

Conclusion

Mis à part l'apparition d'un épaulement sur la courbe de transmission entre 400 et 550 nm dans les films R-TiO₂:Nd³⁺, l'insertion de dopant ne diminue pas la transparence du matériau. La transmission T₄₀₀₋₁₀₀₀ des couches de conversion est déterminante dans le cadre de l'application visée. En effet, le rendement de la cellule silicium sera diminué si l'absorption de la couche de conversion est trop élevée dans la gamme T₄₀₀₋₁₀₀₀, annihilant ainsi le gain potentiel apporté par la couche de conversion UV→NIR. La transparence T₄₀₀₋₁₀₀₀ des films de TiO₂ dopés est d'environ 80-85 % pour la phase rutile et de 90-95 % pour la phase anatase. A ce stade de l'étude, la matrice A-TiO₂: Yb³⁺ est la plus adaptée, puisque la valeur de son gap optique permet d'absorber les photons de longueur d'onde inférieure à 407 nm (3,05 eV) tout en gardant une transmission de 90-95 % du spectre solaire incident vers la cellule PV. Dans une moindre mesure, on peut considérer que la matrice R-TiO₂:Nd³⁺ est également conforme puisqu'elle absorbe les photons de longueur d'onde inférieure à 435 nm (2,85 eV) avec une transmission de 80-85 %.

5.4 Les défauts dans les matrices d'oxyde de titane

La connaissance de la nature et des niveaux d'énergie des défauts présents dans les matrices anatase et rutile constitue un point important pour la compréhension des mécanismes de transfert et des probabilités de transfert non radiatif. En effet, chaque défaut peut à la fois être considéré comme un niveau perturbateur ou sensibilisateur, suivant l'action qu'il aura sur les transferts d'énergie. Une étude bibliographique a permis de collecter les informations suivantes sur les défauts des matrices R-TiO₂ et A-TiO₂.

Dans le cas présent, les deux matrices ne sont pas strictement équivalentes mais sont composées des mêmes éléments chimiques. Chaque défaut est susceptible de créer un niveau d'énergie localisé dans la bande interdite du semiconducteur. Ces niveaux de défaut peuvent servir de passerelle entre la matrice et les niveaux excités des ions Ln³⁺ insérés dans la matrice mais peuvent aussi entrer en compétition avec ce transfert d'énergie.

Les défauts suivants ont été relevés dans les matrices R-TiO₂ et A-TiO₂ [154, 172]:

- Les lacunes d'oxygène. Des niveaux donneurs sont associés à la présence de lacunes d'oxygène qui sont formées dans les cristaux de rutile ou dans les films de TiO₂ [173]. L'énergie de ces pièges se situe entre 0,27 eV et 0,87 eV sous la bande de conduction. Ces pièges peuvent être radiatifs ou non-radiatifs en fonction de leur charge électronique. Quand l'oxygène est adsorbé à la surface de l'échantillon, les électrons sont piégés, et les niveaux donneurs agissent alors comme des centres radiatifs, dont la PL a lieu entre 2,75 eV et 2,15 eV (451 > λ > 577 nm).
- Les ions Ti³⁺. La présence de lacunes d'oxygène entraîne la création d'ions Ti³⁺ en position interstitielle en lieu et place d'un ion Ti⁴⁺. Les niveaux de défaut associés aux ions Ti³⁺ sont situés dans le gap à 0,7-0,8eV sous le niveau de Fermi [132]. Ces défauts peuvent être obtenus aussi bien dans le volume qu'à la surface, en enlevant un atome d'oxygène. Ainsi, la photoluminescence liée aux ions Ti³⁺ a été observée vers 815 nm dans un film de R-TiO₂:Eu³⁺ [43].
- Les défauts de surface. Une étude sur des céramiques TiO₂ polycristallines a montré une émission NIR associée aux ions Ti³⁺ à 1,54 eV (12400 cm⁻¹) et 1,51 eV (12160 cm⁻¹) pour la phase rutile ou anatase, respectivement [174, 175, 132].
- Les pièges excitoniques. Dans l'anatase, une large bande d'émission est observée aux alentours de 2,3 eV du fait d'un large décalage de Stokes (1,1-1,2 eV) dans les monocristaux [50, 176] et dans les films minces [177]. Cette émission est due à la recombinaison d'excitons piégés, localisés au niveau des octaèdres TiO₆ (self trapped excitons: *STE* en anglais)[178, 179][180].

Avant toute série de mesure, il convient de caractériser la PL des substrats utilisés. Les spectres de PL mesurés sur les substrats Al₂O₃ (0001) et LaAlO₃ (100) présentent des pics parasites dans le visible entre 550 et 790 nm

(suivant les échantillons) , qui peuvent gêner la mesure de la PL caractéristique des ions Ln^{3+} . Cependant les pics sont de faible intensité par rapport aux pics PL des ions Ln^{3+} et apparaissent seulement dans le cas d'une puissance d'excitation élevée et d'une faible luminescence.

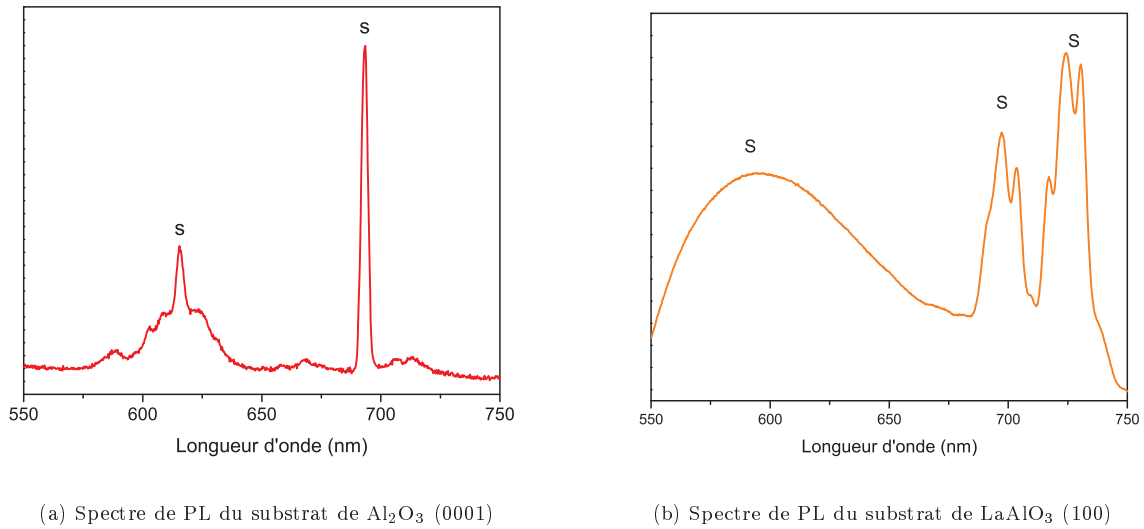


Figure 5.14: Spectre de photoluminescence des substrats de Al_2O_3 (0001) et LaAlO_3 (100)

5.4.1 Spectre de photoluminescence de R-TiO_2 (200)

Les mesures de photoluminescence basse température réalisées sur un film $\text{R-TiO}_2(200)$ sur Al_2O_3 (0001) présentent de nombreux pics entre 400 et 600 nm et entre 780 et 900 nm (cf fig.5.15). La déconvolution de ces spectres par des raies au profil gaussien révèle des transitions centrées à 411, 434, 469, 515 et 570 nm et 796, 817, 846 et 879 nm.

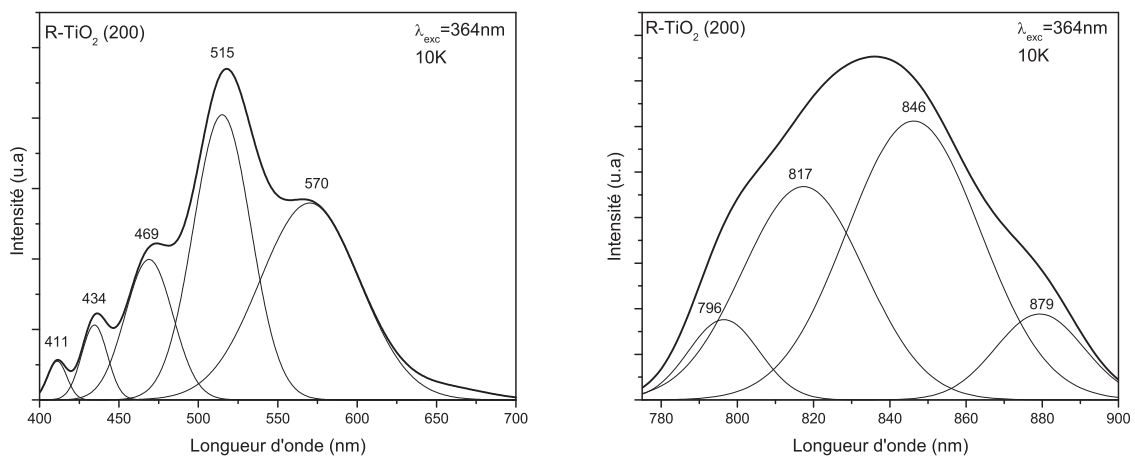


Figure 5.15: Spectre de photoluminescence d'un échantillon R-TiO_2 (200) à 10 K sur Al_2O_3 (0001)

Les pics de PL situés entre 400 et 600 nm peuvent être attribués soit aux lacunes d'oxygène soit aux ions Ti^{3+} . L'énergie de l'ion Ti^{3+} situé dans un environnement octaédrique est d'environ 2,5 eV (500nm) [181]. Le plus haut niveau 2E_g de l'ion Ti^{3+} est divisé en plusieurs niveaux par l'effet Jahn-Teller, tandis que le niveau bas (l'état fondamental ${}^2T_{2g}$) doit également être légèrement perturbé du fait de la distortion des octaèdres. Dans les matériaux SrTiO_3 et BaTiO_3 , dont la structure de bande est proche de celle du rutile, les bandes d'absorption situées en $\lambda = 515 \text{ nm}$ et $\lambda = 480; 640 \text{ nm}$ ont été observées et attribuées aux ions Ti^{3+} [182] ou aux lacunes d'oxygène [183]. Dans l'article de Ghosh [154], les pics de PL situés entre 400 et 650 nm sont attribués aux ions Ti^{3+} . Les transitions ont le même état initial (situées dans la bande interdite du SC) et trois niveaux excités (cf fig.5.16). La figure 5.16 représente les différents niveaux de défaut existant dans la matrice R-TiO_2 (200). Les pics de PL sont probablement liés à ces deux types de défauts.

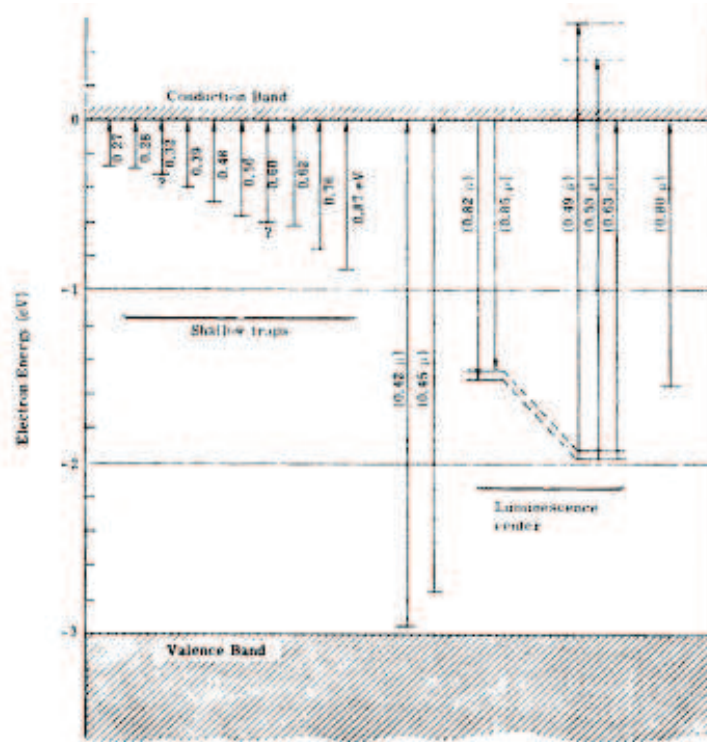


Figure 5.16: Diagramme de niveaux d'énergie des défauts dans la matrice rutile. Les centres luminescents sont identifiés comme des ions Ti^{3+} [154]

5.4.2 Spectre de photoluminescence de A-TiO_2 (004)

Les spectres de PL du film A-TiO_2 (004) ($T = 10 - 50 - 100\text{K}$) sur substrat de LaAlO_3 (100) sont donnés sur la figure 5.17. Ils présentent un large pic de PL centré en $\lambda = 525 \text{ nm}$ (2,35 eV). Les données de la littérature, pour les monocristaux ainsi que pour les nanocristaux d'anatase, rapportent une large bande d'émission à 540 nm (2,3 eV), pour une température de 4 K [184, 185]. La large émission visible obtenue dans les films minces et cristaux d'anatase [184, 186, 187] peut être expliquée par la recombinaison radiative d'excitons piégés, localisés dans les octaèdres TiO_6 . On observe une décroissance de l'intensité du pic de PL avec l'augmentation de la température. La même tendance a été reportée dans la littérature [188]. La PL due aux excitons piégés décroît rapidement jusqu'à

100K pour disparaître complètement aux alentours de 180 K. A 200 K, le pic de PL de l'anatase a totalement disparu et on voit apparaître les pics de PL relatifs aux ions Ti^{3+} ou aux lacunes entre 400 et 500 nm et au substrat de $LaAlO_3$ entre 500 et 800 nm.

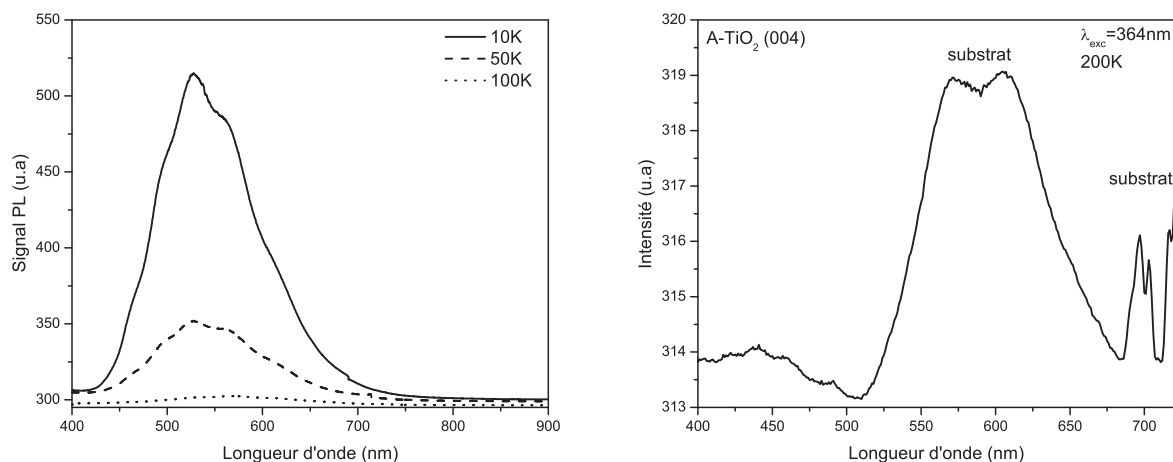


Figure 5.17: Spectres de photoluminescence d'un échantillon A- TiO_2 (004) à (a) 10K et (b) 200K

En résumé, la figure 5.18 repertorie et schématise les défauts et pièges susceptibles de jouer un rôle dans le transfert d'énergie, et leurs transitions associées. Les flèches pleines correspondent aux transferts d'énergie radiatif, les flèches ondulées aux transferts d'énergie non radiatif. Les traits et rectangles horizontaux représentent les niveaux métastables correspondant aux divers défauts et pièges.

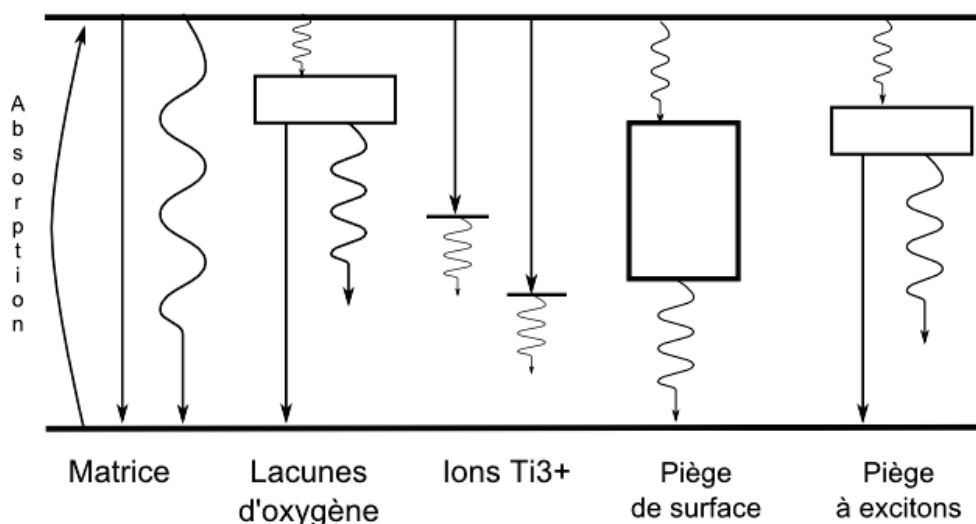


Figure 5.18: Représentation schématique des défauts existant dans les matrices TiO_2 et de leurs niveaux de défauts

5.5 Luminescence des films minces dopés Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$)

La partie 3 du chapitre *Contexte et état de l'art* a mis en évidence les intérêts et les limitations des terres rares Ln^{3+} pour la conversion de photons. La littérature présente des codopages prometteurs pour atteindre une conversion d'un photon UV en plusieurs photons proche IR, de longueur d'onde supérieure à la valeur du gap optique du silicium à partir de codopage de terres rares composé d'un ion sensibilisateur (tel que Pr^{3+} , Tm^{3+} , Tb^{3+} voire Nd^{3+}) et d'un ion activateur Yb^{3+} . L'ion Yb^{3+} présente une seule transition située à 10000 cm^{-1} , correspondant à une longueur d'onde d'émission de 980 nm. Cependant, les études expérimentales réalisées sur les codopages $\text{Ln}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ sont inadaptées par rapport à la future application. En effet, la conversion de photons à partir de ces codopages est obtenue par l'excitation directe du niveau de l'ion sensibilisateur par une onde monochromatique (par exemple le niveau $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$ de l'ion Pr^{3+} ; $\lambda_{exc} = 482 \text{ nm}$). Or, il est nécessaire de collecter une large partie du spectre solaire pour avoir une chance d'améliorer le rendement d'une cellule photovoltaïque, et les codopages de terres rares ne sont pas capables de réaliser cette étape. Les codopages actuellement étudiés, s'ils sont performants pour une conversion de photon UV en plusieurs photons IR, devront être insérés dans une matrice. C'est en ce sens que nous proposons de réaliser une étude sur le transfert d'énergie de la matrice vers les ions sensibilisateurs (Tm^{3+} , Pr^{3+}) et les ions potentiellement adaptés pour une conversion de photons dans la gamme du visible et du proche IR (Eu^{3+} , Yb^{3+} , Nd^{3+}). L'ion Eu^{3+} est un cas à part puisque son émission caractéristique est située vers 600 nm. Bien que l'obtention d'un EQE supérieur à 100 % soit impossible à partir de l'ion Eu^{3+} du fait des énergies de photons UV engagés, une publication récente a montré que l'intégration de l'élément Eu^{3+} dans une matrice organique permet une amélioration globale du rendement de 0,5 % [125].

L'étude de Frindell et al a révélé qu'aucun transfert d'énergie n'était obtenue pour les ions Tm^{3+} et Tb^{3+} . Le plus haut niveau terres rares à avoir été excité à partir de l'excitation de la matrice nanoporeuse anatase/rutile a été le niveau $^4\text{G}_{5/2}$ de l'ion Sm^{3+} . Frindell a donc proposé un mécanisme de transfert d'énergie $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ à partir d'un niveau de défaut situé aux alentours de $21000\text{-}19000 \text{ cm}^{-1}$ par rapport au niveau émetteur de chaque ion Ln^{3+} (fig. 5.19).

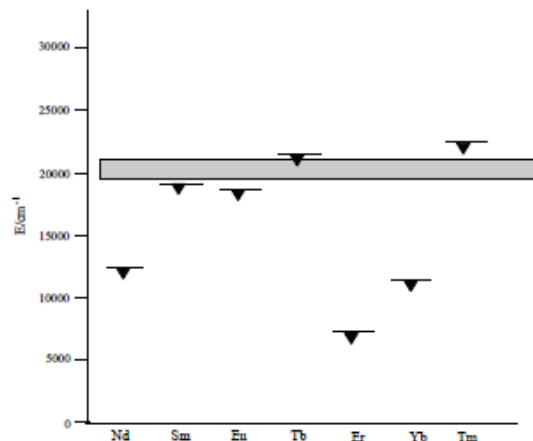


Figure 5.19: Schématisation du transfert d'énergie vers les terres rares à partir d'un niveau de défaut d'une matrice d'oxyde de titane mésoporeux [42]

Cependant, cette étude a été menée pour une matrice biphasée. Or, on a pu voir dans le paragraphe 5.4, que A- TiO_2 contient un défaut supplémentaire par rapport à la phase rutile, un piège d'exciton nommé *STE*. Ce

niveau de défaut supplémentaire peut être responsable d'une différence dans le mécanisme de transfert d'énergie. Etant donné que l'on peut choisir la structure du film anatase et rutile, on se propose de sonder le niveau d'énergie responsable du transfert d'énergie dans chaque phase. Par ailleurs, ce niveau d'énergie du défaut (21000 cm^{-1} - 19000 cm^{-1}) correspond aux niveaux excités des ions sensibilisateurs Pr^{3+}, Tm^{3+} et Tb^{3+} ($21500\text{-}20700\text{ cm}^{-1}$) et est deux fois supérieur à celui du niveau de l'ion Yb^{3+} (10000 cm^{-1}). Par analogie avec les études menées sur les codopages Ln^{3+}/Yb^{3+} , il est probable qu'un transfert coopératif ait lieu entre la matrice et le dopant, la matrice aurait ainsi le double rôle d'absorption des photons UV et de sensibilisation de l'ion activateur.

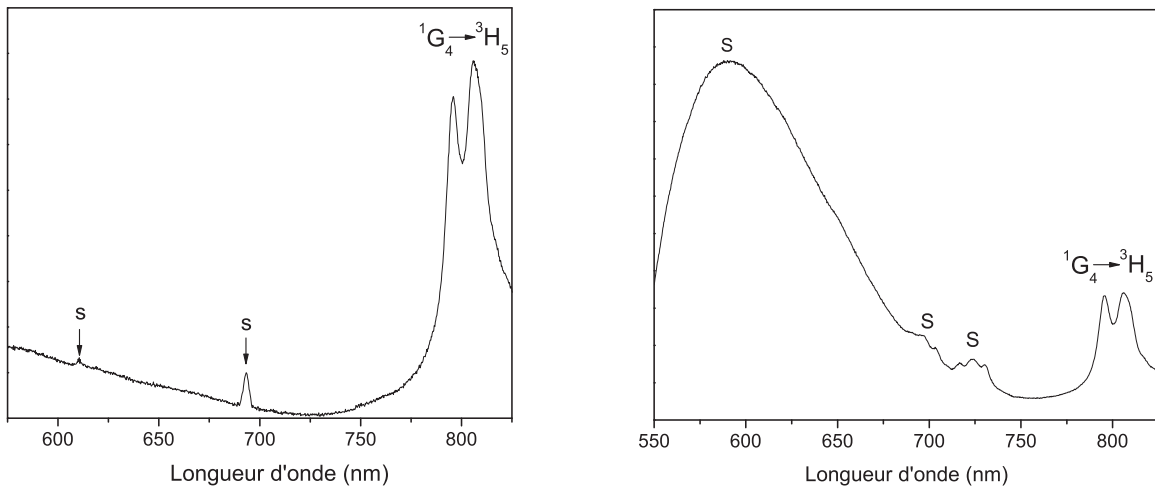
Les principales raies d'émission des ions terres rares $Tm^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Eu^{3+}$ et Yb^{3+} et leurs niveaux d'émissions sont répertoriés dans le tableau 5.6.

Table 5.6: Principales transitions des terres rares étudiées et leur longueur d'onde associée

Dopant	Niveaux d'émission	Niveaux final	Longueur d'onde d'émission (nm)
Pr^{3+}	3P_0 (21800 cm^{-1})	3H_J ($J=4..6$); 3F_J ($J=2..4$)	490, 540, 600, 650, 705, 730
Nd^{3+}	$^4F_{3/2}$ (11300 cm^{-1})	4I_J ($J=9/2..13/2$)	900, 1060, 1350
Eu^{3+}	5D_0 (17260 cm^{-1})	7F_J ($J=0..6$)	580, 590, 615, 650, 720, 750, 820
Tm^{3+}	1G_4 (22000 cm^{-1})	3H_J ($J=6..5$); 3F_J ($J=4$)	470, 790; 650
Yb^{3+}	$^2F_{5/2}$ (10000 cm^{-1})	$^2F_{7/2}$	980

5.5.1 Thulium et Praséodyme

Les spectres de PL visibles des films R-TiO₂(200) et A-TiO₂(004) dopés 1 % Tm^{3+} sont présentés sur la figure 5.20. Deux raies situées vers 800 nm sont observées et peuvent être attribuées à la transition $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ dont la transition théorique est située à 790 nm.



(a) R-TiO₂(200) sur Al₂O₃ (0001)

(b) A-TiO₂(004) sur LaAlO₃ (100)

Figure 5.20: Spectre de PL de (a) R-TiO₂(200) et (b) A-TiO₂(004) dopé Tm^{3+}

Ce résultat est inattendu puisque aucune raie caractéristique n'a été observée pour Tm^{3+} dans les travaux de Frindell et al [42], aucun transfert d'énergie de la matrice vers l'ion Tm^{3+} n'ayant été mis en évidence lors de cette étude. Cependant, il est surprenant de ne pas détecter les raies des transitions $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ et $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ situées théoriquement en $\lambda = 470 \text{ nm}$ et $\lambda = 650 \text{ nm}$. En effet, si le transfert d'énergie était intervenu de la matrice vers le niveau excité $^1\text{G}_4$ de l'ion Tm^{3+} , les autres raies de PL auraient été détectées. Il est donc probable que le transfert d'énergie, dans le cas de l'ion Tm^{3+} , soit dû à un transfert d'énergie résonnant radiatif ou non radiatif à partir d'un niveau de défaut commun aux matrices vers la transition $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$, tel que le niveau de défaut de l'ion Ti^{3+} dont les raies ont été détectés vers 800 nm. Par ailleurs, les spectres de PL visibles enregistrés pour les matrices R-TiO₂(200) et A-TiO₂(004) dopées 1 % Pr^{3+} ne présentent aucune raie caractéristique de l'ion Pr^{3+} .

5.5.2 Europium

Le spectre d'émission des films R-TiO₂(200) et A-TiO₂(004) dopés 1 % Eu^{3+} pour une excitation UV ($\lambda_{exc} = 364 \text{ nm}$) est composé de plusieurs raies fines correspondant aux transitions $4f - 4f$ de l'ion Eu^{3+} , les plus intenses étant issues du niveau $^5\text{D}_0$ [189].

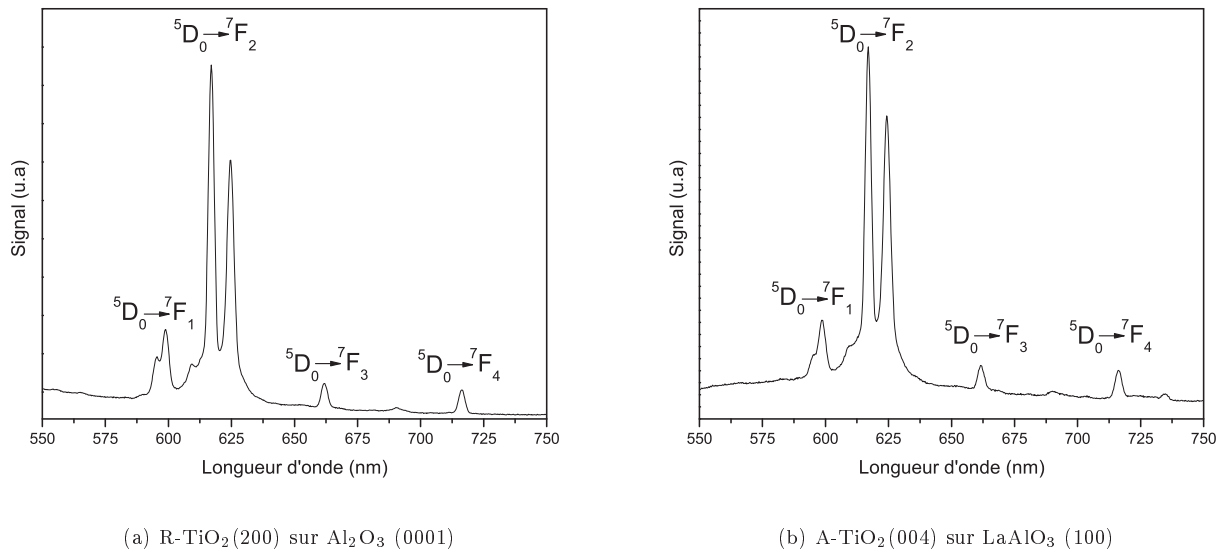


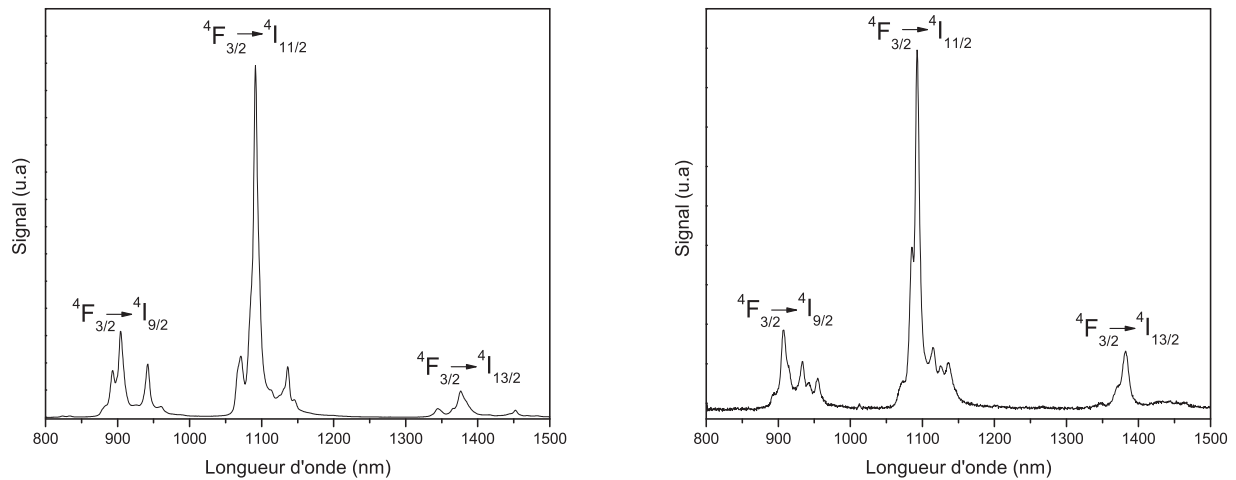
Figure 5.21: Spectre de PL de (a) R-TiO₂(200) et (b) A-TiO₂(004) dopé Eu^{3+}

Les niveaux $^5\text{D}_1$ et $^5\text{D}_2$ se désexcitent essentiellement de manière non radiative vers le niveau $^5\text{D}_0$ par relaxation multiphonon étant donné que la différence d'énergie ΔE est très inférieure à 6 fois la fréquence de coupure de phonons de la matrice anatase (3600 cm^{-1}) et rutile (5200 cm^{-1}) (cf. loi du gap paragraphe 5.1.4). Les matrices A-TiO₂(004) et R-TiO₂(200) ne possédant pas de centre d'inversion pour le site de l'ion Eu^{3+} , les transitions dipolaires électriques ne sont pas strictement interdites. L'émission de l'ion Eu^{3+} est composée de raies fines associées à une désexcitation radiative du niveau $^5\text{D}_0$ vers les niveaux $^7\text{F}_J$, impliquant un environnement régulier autour de l'ion Eu^{3+} . Les spectres d'émission de R-TiO₂ (fig.5.21a) et A-TiO₂ (fig. 5.21b) dopés Eu^{3+} 1% présentent des raies d'émission de l'euporium aux longueurs d'onde 595, 598, 617, 624, 661, 716. Les émissions intenses situées à 617 et 624 nm sont attribuées à la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Le doublement de la raie provient probablement du couplage spin orbite (de l'ordre de 10^2 - 10^3 cm^{-1} dans les oxydes). Les raies situées à 592, 661, et 716 nm proviennent

respectivement des transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. La transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ est dipolaire magnétique, tandis que les autres transitions sont dipolaires électriques. Dans le cas d'un site non centro-symétrique, les transitions dipolaires électriques sont partiellement autorisées eu égard à des interactions entre orbitales 4f et 5d (hybridation). Dès lors, toutes les émissions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ de Eu^{3+} sont visibles, et en particulier la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ [190]. Le matériau présente alors une fluorescence rouge alors que celle-ci tend vers l'orange dans le cas d'un site centrosymétrique.

5.5.3 Néodyme

L'émission de l'ion Nd^{3+} est composée de raies fines. Les spectres de PL infrarouge des films R-TiO₂(200) (fig.5.22a) et A-TiO₂(004) (fig.5.22b) dopés 1 % Nd^{3+} présentent un ensemble de raies dans les régions de longueur d'onde 900, 1100 et 1350 nm associées à une désexcitation radiative du niveau ${}^4F_{3/2}$ vers les niveaux 4I_J . Ces raies de PL peuvent être attribuées aux transitions ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ et ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ de l'ion Nd^{3+} . On remarque, contrairement au dopage avec les ions Eu^{3+} , que la position et l'intensité relative des raies d'émission ne sont pas identiques dans les deux matrices étudiées. Cette différence peut être expliquée par l'environnement proche de la terre rare, qui n'est pas complètement équivalent dans les matrices anatase et rutile [44]. Si l'on regarde les raies les plus intenses, des pics d'émission centrés en 904 (907), 1091 (1093) et 1376 (1382) nm sont observés dans R-TiO₂(200) et A-TiO₂(004), respectivement.

(a) R-TiO₂(200) sur Al₂O₃ (0001)(b) A-TiO₂(004) sur LaAlO₃ (100)Figure 5.22: Spectre de PL de (a) R-TiO₂(200) et (b) A-TiO₂(004) dopé Nd^{3+}

5.5.4 Ytterbium

Les spectres de PL infrarouge des films R-TiO₂(200) (fig.5.23a) et A-TiO₂(004) (fig.5.23b) dopés Yb^{3+} 1% présentent un ensemble de transitions entre 970 et 1150 nm. L'ytterbium ne possède qu'une seule transition ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ centrée en $\lambda = 980$ nm. L'effet du champ cristallin divise les deux niveaux en 3 et 4 niveaux distincts, ce qui permet d'expliquer l'épaule située à la suite de la transition principale à 980 nm. Les deux spectres de PL sont

relativement similaires, mis à part les intensités relatives des raies et l'apparition (ou la croissance) d'une raie supplémentaire à 1075 nm dans le spectre de la matrice anatase.

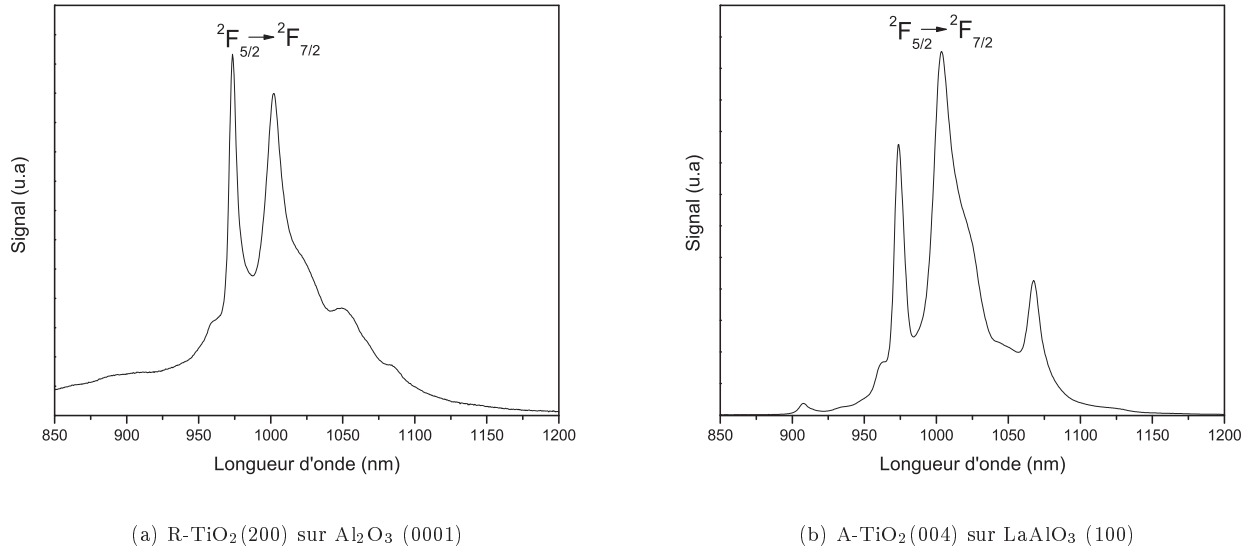


Figure 5.23: Spectre de PL de (a) R-TiO₂(200) et (b) A-TiO₂(004) dopé Yb³⁺

5.5.5 Conclusion

Cette première étude qualitative a mis en évidence l'absence de transfert d'énergie vers les ions sensibilisateurs Pr³⁺ et un faible transfert d'énergie résonnant radiatif ou résonant non radiatif à partir d'un niveau de défaut commun aux matrices TiO₂ vers la transition ¹G₄→³H₅ de l'ion Tm³⁺. Les codopages à partir des ions sensibilisateurs Pr³⁺, Tm³⁺ ne seront donc pas efficaces une fois insérés dans les matrices TiO₂.

Cependant, il est possible de convertir des photons UV en photons visible ou NIR après l'absorption d'un rayonnement UV ($\lambda = 364 \text{ nm}$) par la matrice TiO₂ (anatase ou rutile) grâce au transfert d'énergie vers les éléments Eu³⁺, Nd³⁺ et Yb³⁺. Les éléments néodyme et ytterbium ont été retenus pour la suite de cette étude, car il est possible d'obtenir un EQE supérieur à 100 %, tandis que l'ion Eu³⁺ ne présentera jamais un EQE supérieur à 100 % du fait des énergies des photons UV du spectre solaire incident.

L'observation de raies fines permet d'affirmer que les ions Ln³⁺ sont dans un environnement régulier et plus précisément en substitution des ions Ti⁴⁺ dans les matrices TiO₂, comme dans de nombreux films minces TiO₂ [43, 126]. L'influence de la matrice induit un léger décalage de la position théorique des pics des transitions $4f - 4f$ et l'effet du champ cristallin a été observé dans le cas de l'ion Nd³⁺.

La suite de ce chapitre sera consacrée à l'étude de l'environnement local et de l'effet du champ cristallin sur les raies de PL des éléments Nd³⁺ et Yb³⁺ insérés dans le rutile et l'anatase. Une étude quantitative a été menée pour déterminer l'influence de la phase et de la quantité de dopant sur l'intensité totale de PL.

5.6 L'environnement local et effet du champ cristallin

Les cellules unitaires des phases rutile et anatase sont représentées sur la figure 5.24. Dans les deux cas, chaque cation Ti^{4+} est entouré par six ions oxygène, qui forment des octaèdres déformés. Les distances entre Ti^{4+} et O^{2-} sont de 1,9379 Å (quatre liaisons) et 1,9656 Å (deux liaisons) et les ions Ti^{4+} sont positionnés dans une symétrie tétragonale D_{2d} dans l'anatase [159]. Les ions Ti^{4+} situés dans la phase rutile sont dans une position de symétrie plus basse D_{2h} et les distances entre Ti^{4+} et O^{2-} sont de 1,9472 Å (quatre liaisons) et 1,9818 Å (deux liaisons).

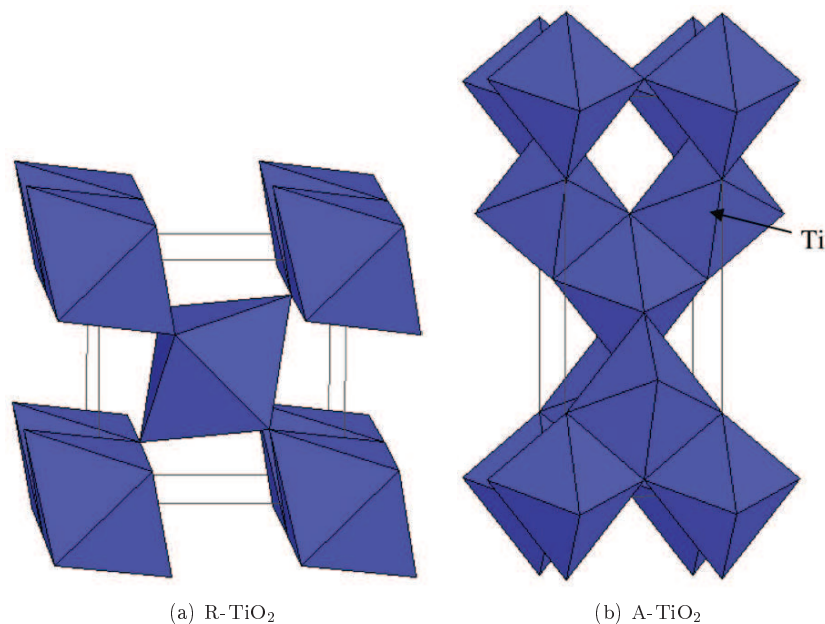


Figure 5.24: Cellule unitaire de l'anatase et du rutile. Les ions Ti^{4+} sont au centre des octaèdres d'oxygène [126]

Puisque les ions Ln^{3+} substituent les ions Ti^{4+} , l'environnement local des ions Ln^{3+} sera différent selon la matrice (D_{2d} ou D_{2h}) et la perturbation des ions Ln^{3+} changera en fonction de la symétrie du site. La symétrie du site contenant l'ion Nd^{3+} et Yb^{3+} est susceptible de modifier la position des raies de PL.

On a pu remarquer, à température ambiante, que les raies de PL de l'ion Nd^{3+} ont des positions différentes suivant la matrice hôte. Cependant, à cette température, les raies de PL sont élargies du fait de l'agitation thermique et certaines raies se chevauchent. L'abaissement de la température permet de diminuer l'effet de l'agitation thermique et diminue la fréquence de vibrations du réseau. La *fwhm* des pics est diminuée et il est possible de déterminer la position des pics avec précision. On peut alors remonter à l'effet du champ cristallin que chaque matrice exerce sur l'ion Nd^{3+} et Yb^{3+} . L'influence de la baisse de température sur la largeur des pics de PL pour des films de R-TiO₂ (200) dopés Nd^{3+} et Yb^{3+} est représentée sur la figure 5.25.

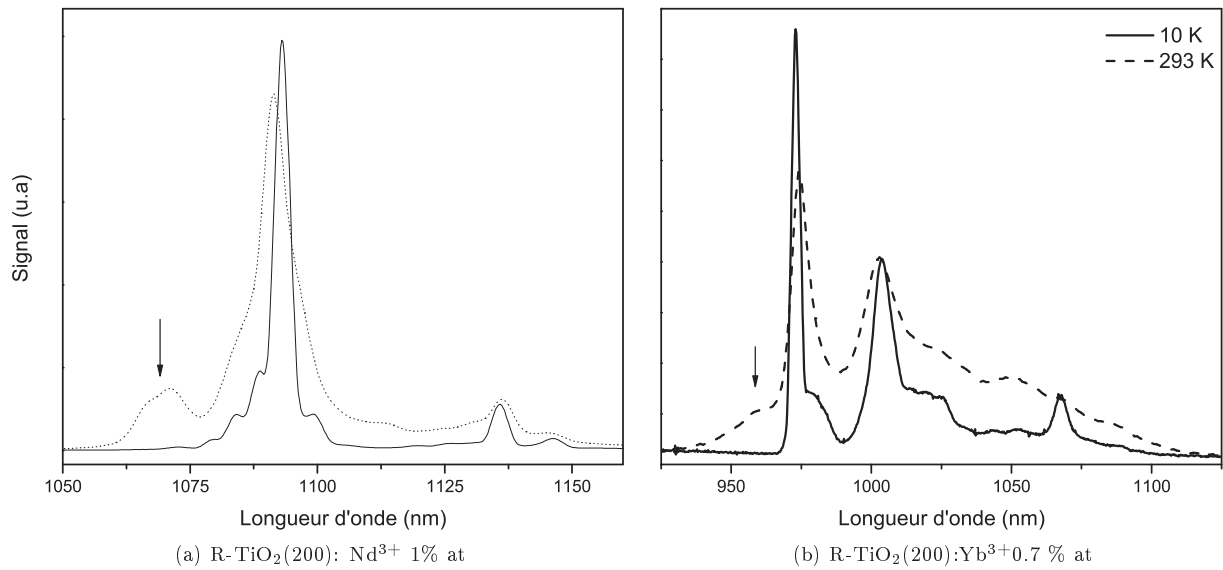


Figure 5.25: Spectre de PL à température ambiante (trait pointillé) et à 10 K (trait plein) de film mince R-TiO₂ (200) dopés a) Nd³⁺ et b) Yb³⁺

5.6.1 Néodyme

D'après la symétrie locale des matrices anatase et rutile, les multiplets $^{2S+1}L_J$ d'un ion Ln³⁺ contenant un nombre impair d'électrons sont divisés en $J+1/2$ niveaux Stark [115]. Le niveau $^4F_{3/2}$ sera divisé en 2 niveaux d'émission tandis que les niveaux $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ et $^4I_{13/2}$ seront divisés en 5, 6 et 7 niveaux, respectivement. La figure 5.26 présente la dépendance en température des spectres d'émission de l'ion Nd³⁺ insérés dans les matrices R-TiO₂ (5.26a) et A-TiO₂ (5.26b).

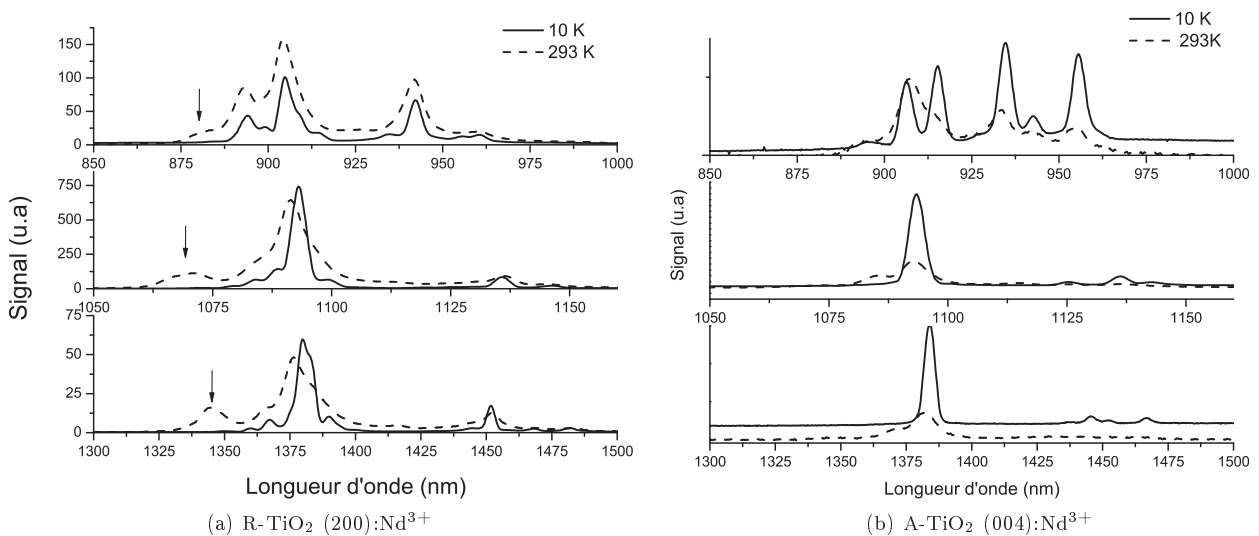


Figure 5.26: Comparaison des spectres de PL enregistrés à température ambiante (trait pointillé) et à 10 K (trait plein) pour des films minces a) R-TiO₂(200) et b) A-TiO₂(004) dopés Nd³⁺1%

Tout d'abord, on remarque une diminution de la largeur de chaque pic avec la baisse de la température, indiquant que l'élargissement des raies est essentiellement dû à l'effet thermique. De plus, certaines raies spectrales ne sont pas visibles à 10K et apparaissent seulement avec l'augmentation de la température (indiquée par des flèches dans la figure 5.26). La même observation a été reportée pour l'ion Sm^{3+} dans une matrice d'anatase. L'apparition de cette raie est expliquée par la séparation du multiplet émetteur $^4\text{G}_{5/2}$ [170]. On observe aussi l'apparition ou l'accroissement de plusieurs pics dans le cas de la phase anatase pour tous les multiplets.

La comparaison de la séparation des multiplets $^4\text{I}_J$ ($J=9/2, 11/2, 13/2$) dans le rutile et l'anatase suggère que l'ion Nd^{3+} subit l'effet d'un champ cristallin plus fort dans le rutile (fig.5.27). En effet, un plus grand nombre de transitions est observé dans R- TiO_2 (200) par rapport à A- TiO_2 (004). Par ailleurs, les raies de PL basse température obtenues pour l'anatase et le rutile dopé 1% Nd^{3+} sont décalées de quelques nm, comme dans le cas du dopage des matrices $\text{TiO}_2: \text{Sm}^{3+}$ [126].

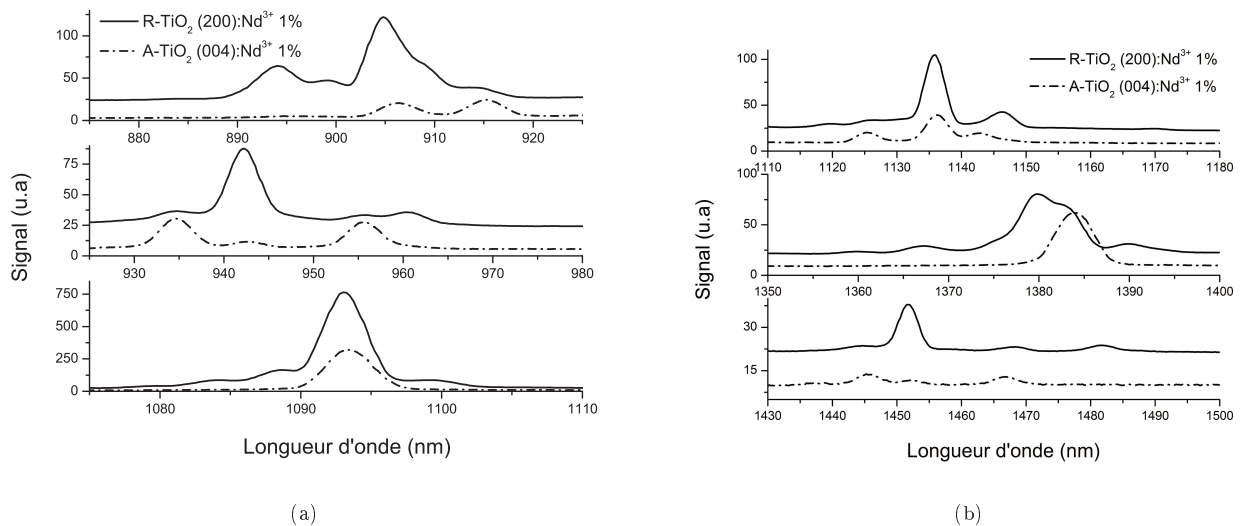


Figure 5.27: Comparaison des spectres de PL basse température (10 K) des films minces R- TiO_2 (200) (trait plein) et A- TiO_2 (004) (trait pointillé) dopé Nd^{3+} 1%

Les multiplets de l'ion Nd^{3+} , sous l'effet du champ cristallin, sont séparés en plus grand nombre dans le cas de la phase rutile par rapport à la phase anatase. L'augmentation du nombre de niveaux aux alentours du niveau de défauts ayant un rôle dominant dans le transfert d'énergie matrice \rightarrow dopants, la probabilité d'avoir un niveau sensibilisateur proche du niveau activateur est plus grand dans le cas de la phase rutile.

5.6.2 Ytterbium

L'ion ytterbium est de configuration $4f^{13}$ et a un nombre impair d'électrons. Les multiplets $^2\text{F}_{5/2}$ et $^2\text{F}_{7/2}$ seront donc divisés en 3 et 4 niveaux distincts par la perturbation du champ cristallin du fait de la symétrie du dopant (D_{2d} ou D_{2h}). Comme dans le cas de l'ion Nd^{3+} , les raies de PL sont élargies lorsque la température augmente (fig.5.28).

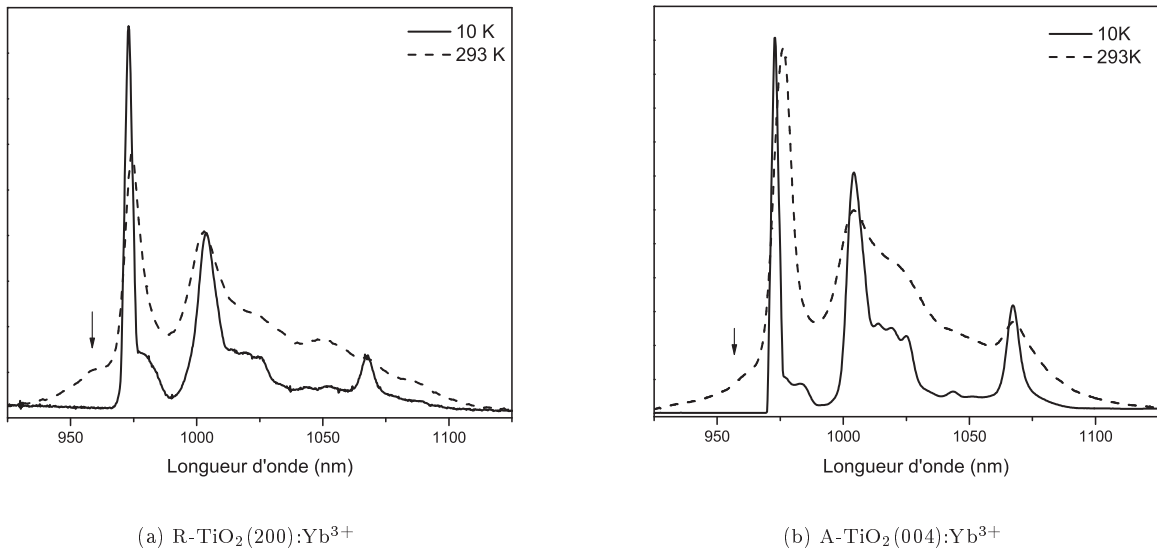


Figure 5.28: Comparaison des spectres de PL enregistrés à température ambiante (trait pointillé) et à 10 K (trait plein) pour des films minces a) R-TiO₂(200):Yb³⁺ et b) A-TiO₂(004):Yb³⁺

Les spectres de PL des matrices R-TiO₂(200) et A-TiO₂(004) représentés sur la figure 5.29 montrent l'existence de plusieurs transitions aux alentours de 1000 nm. La principale transition se trouve à 975 nm, et les autres pics correspondent aux diverses transitions créées par le champ cristallin. La résolution de la mesure est trop faible pour déterminer le nombre exact de transitions. Les mêmes raies de PL sont observées dans les matrices de R-TiO₂(200) et A-TiO₂(004). Les niveaux de l'ion Yb³⁺ semblent être moins sensibles à l'environnement que l'ion Nd³⁺. En effet, l'environnement local de la terre rare ne modifie pas la position des raies des transitions $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$. L'intensité relative entre le pic principal situé à 975 nm et les pics secondaires situés à 1000 et 1060 nm n'est pas du même ordre de grandeur suivant la matrice choisie.

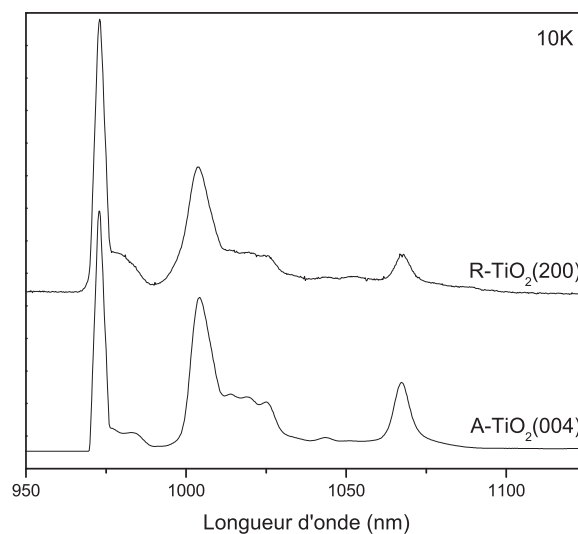


Figure 5.29: Comparaison des spectres de PL basse température dopé Yb³⁺ pour R-TiO₂(200) et A-TiO₂(004)

5.6.3 Conclusion

L'équipe de Kiisk a démontré que l'environnement local des ions Sm^{3+} dans les matrices de TiO_2 est légèrement différent dans les deux matrices [126]. Dans le cas de notre étude, l'effet de l'environnement local est seulement visible pour l'ion Nd^{3+} . En effet, un nombre plus élevé de pics de PL est observé dans la phase R- $\text{TiO}_2(200)$ par rapport à la phase A- $\text{TiO}_2(004)$. Les niveaux d'énergie de l'ion néodyme sont plus perturbés par le champ cristallin dans la phase rutile. La multiplicité des transitions obtenues dans la phase rutile peut être considérée comme un atout. En effet, cette division des niveaux d'énergie se produit pour tous les multiplets de l'ion Nd^{3+} . De ce fait, la probabilité d'avoir une correspondance entre un niveau excité de l'ion Nd^{3+} et un niveau défaut de la matrice est multipliée par cet effet.

5.7 Couches de conversion UV→NIR

Nous avons pu conclure, après l'étude qualitative sur le transfert d'énergie vers les ions Ln^{3+} , que la matrice TiO_2 ne peut pas accueillir les codopages constitués d'ions sensibilisateurs Pr^{3+} , Tm^{3+} et Tb^{3+} du fait de l'absence de transfert d'énergie.

Par ailleurs, cette étude a permis de confirmer la présence d'un défaut maximum d'énergie d'environ $22000 - 19000 \text{ cm}^{-1}$. Ce niveau d'énergie est deux fois supérieur celui des transitions ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ de l'ion Yb^{3+} ($\Delta E \approx 10000 \text{ cm}^{-1}$) et ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ($\Delta E \approx 9000 \text{ cm}^{-1}$) de l'ion Nd^{3+} . Nous avons pu constater, lors de l'étude qualitative, que les dopants Yb^{3+} et Nd^{3+} génèrent des couches de conversion de photon UV adaptés aux cellules PV à base de silicium puisque leurs émissions caractéristiques se situent dans le proche IR, juste au-dessus du gap du silicium ($E_g = 1,12 \text{ eV}$ - $\lambda = 1100 \text{ nm}$). L'équipement de PL dont nous disposons ne permet pas de réaliser des mesures quantitatives précises, mais il est possible d'établir un classement entre les différents films en intégrant l'aire totale des pics de PL. On ne pourra pas remonter à un EQE à partir de cette mesure, mais l'intensité de PL est liée à la quantité de photons émis. Nous pourrions ainsi comparer les différences de transfert d'énergie matrice → dopant et déterminer la meilleure combinaison matrice-dopant avant de démarrer des mesures plus poussées comme la mesure d'un gain sur le rendement d'une cellule solaire silicium.

La suite de l'étude consistera en l'identification des paramètres influants sur l'aire totale de la PL (correspondant à l'intensité de la PL intégrée sur la plage de longueurs d'onde 800-1100 nm). On étudiera principalement, l'influence de la structure, du taux de dopant et de l'orientation de la matrice (pour le rutile seulement) sur l'aire totale de la PL.

5.7.1 Etude quantitative de la PL des couples matrices (A- $\text{TiO}_2(004)$ et R- $\text{TiO}_2(200)$) - dopants (Nd^{3+} - Yb^{3+})

La figure 5.30a montre respectivement les spectres de PL de A- $\text{TiO}_2(004)$ dopé Yb^{3+} 0,7 % (gris) et Nd^{3+} 1% (noir). L'aire totale de la PL des deux films est représentée sous forme d'histogramme (fig.5.30b). Cette représentation permet de comparer la quantité de photons émis par les couches minces A- $\text{TiO}_2(004)$ dopés Ln^{3+} pour une même intensité d'excitation. L'intensité de PL est du même ordre de grandeur pour les deux dopants. La comparaison des aires totales met en évidence un transfert d'énergie matrice → dopant 1,5 fois plus élevé dans le cas de l'ion Yb^{3+} par rapport à l'ion Nd^{3+} .

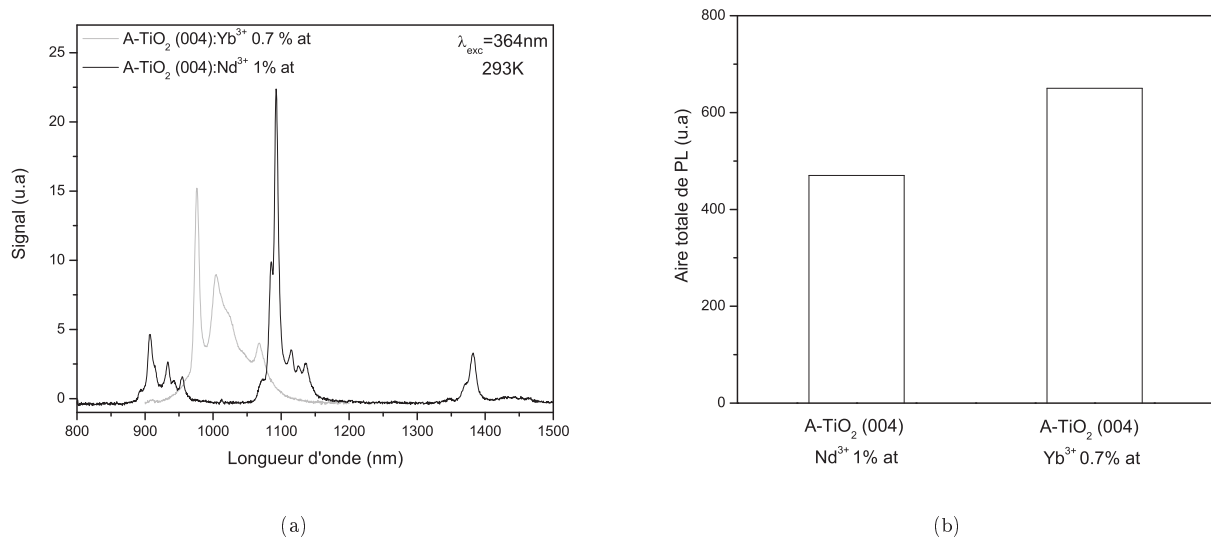


Figure 5.30: a) Spectres de PL à température ambiante des films A-TiO₂(004) dopés Yb³⁺ 0,7 % (gris) et Nd³⁺ 1 % (noir) b) Aire totale de PL des films A-TiO₂(004) dopés Yb³⁺ 0,7 % et Nd³⁺ 1 %

Les spectres de PL de R-TiO₂(200) dopés Yb³⁺ 0,7 % (gris) et Nd³⁺ 1 % (noir) sont comparés sur la figure 5.31a. L'intensité du spectre de PL du film R-TiO₂(200): Nd³⁺ 1% a été divisée par 50 afin de pouvoir comparer les profils de PL des deux films. L'aire totale de la PL des deux films (fig 5.31b) met en évidence un transfert d'énergie matrice → dopant 60 fois plus élevé dans le cas du dopage Nd³⁺ par rapport au dopage Yb³⁺.

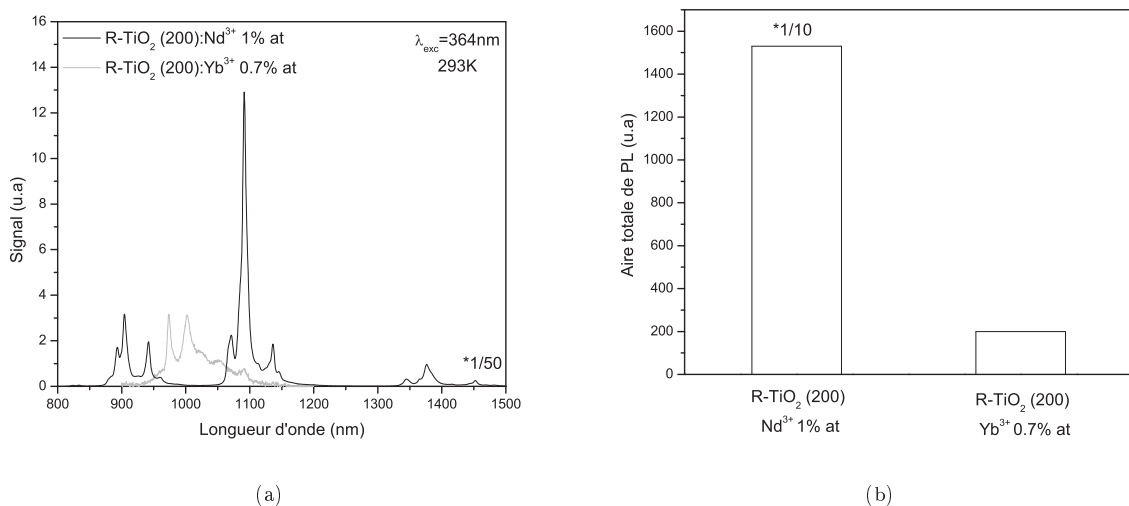


Figure 5.31: a) Spectres de PL à température ambiante des films R-TiO₂(200) dopés par 0,7% d'ion Yb³⁺ (gris) et 1% d'ion Nd³⁺ (noir) b) Aire totale des films R-TiO₂(200) dopés par 0,7% d'ion Yb³⁺ et 1% d'ion Nd³⁺

La comparaison des aires de PL de chaque association matrice/dopant montre que l'association R-TiO₂ (200)/Nd³⁺ 1 % est la plus prometteuse. En effet, l'aire totale de PL émise pour une même excitation est au minimum 20 fois plus élevée pour ce couple matrice/dopant (fig.5.32). Par ailleurs, les résultats montrent que l'efficacité de conversion est gouvernée par l'association matrice/dopant et pas uniquement par la matrice ou par le dopant.

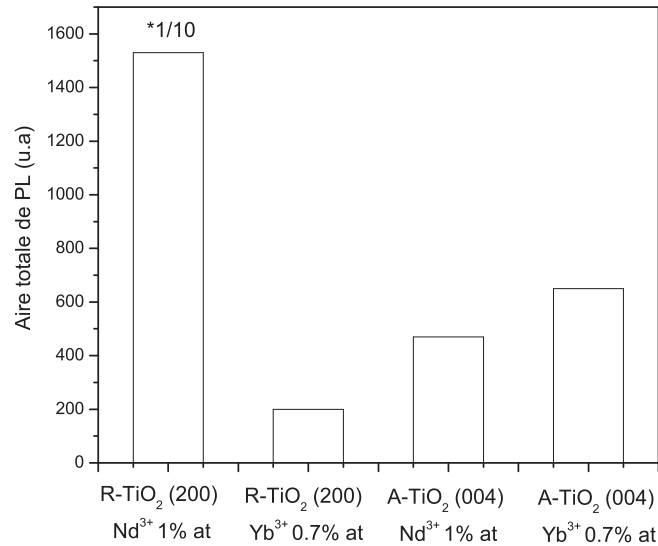


Figure 5.32: Aire totale de PL des films R-TiO₂(200) et A-TiO₂(004) dopés Yb³⁺ 0,7% et Nd³⁺ 1%

5.7.2 Hypothèses sur les mécanismes de transfert d'énergie

Nous avons précédemment constaté que l'efficacité de conversion n'était pas guidée essentiellement par la matrice mais par les couples matrice/dopant. L'étude des niveaux de défauts effectuée dans la partie 3 de ce chapitre est utile pour tenter d'expliquer les efficacités de transfert d'énergie matrice/dopant.

5.7.2.1 Evolution de l'aire totale de la PL en fonction de la température

L'étude de la PL en fonction de la température peut donner une indication sur les mécanismes de transfert d'énergie. L'intensité des pics de PL de Nd³⁺ croît avec l'augmentation de la température quelle que soit la matrice, comme l'illustre la représentation de l'intensité de la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ des films R-TiO₂(200) et A-TiO₂(004) dopé Nd³⁺ 1% sur la figure 5.33. Dans les deux cas, la nature du transfert d'énergie matrice-dopant peut être attribuée à un transfert d'énergie assisté par phonon étant donné la faible intensité de PL à 10K et l'évolution de la PL avec la température. Ce genre de comportement est inhabituel comparé aux autres semiconducteurs à grand gap (comme GaN:Eu [191]). Le comportement de la matrice TiO₂ est similaire à celui des diélectriques dopés Ln³⁺ dont l'efficacité d'excitation est dépendante de la température [192].

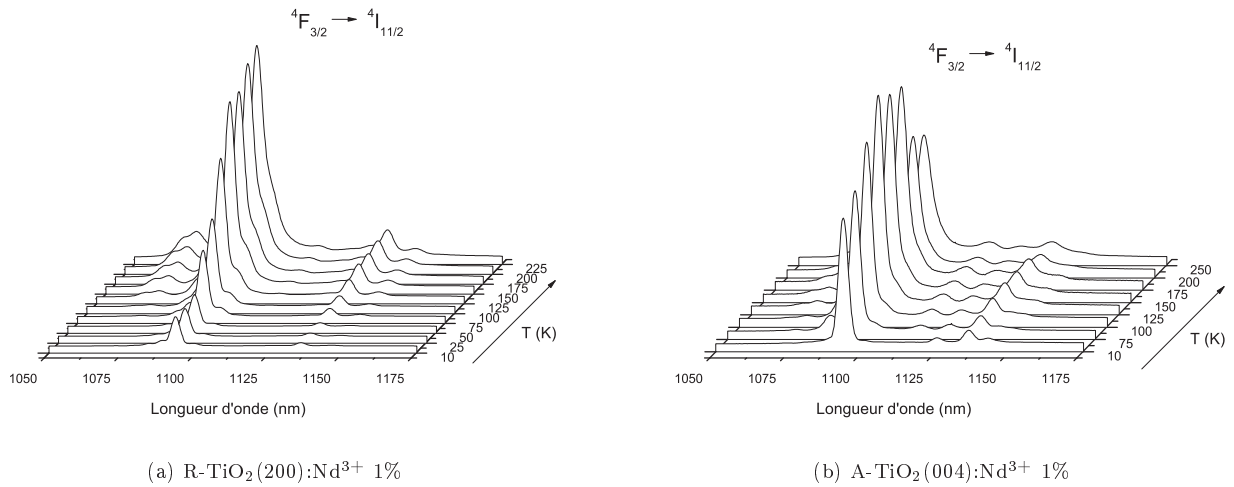


Figure 5.33: Evolution de l'intensité des pics de PL de la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ de l'ion Nd^{3+} en fonction de la température pour les matrices a) R-TiO₂(200) et b) A-TiO₂(004)

Les figures 5.34 et 5.35 présentent l'évolution de l'aire totale de la PL en fonction de la température des couches minces anatase et rutile, respectivement. Il est possible de considérer un processus thermiquement activé dont l'énergie d'activation est de 17 meV dans le cas de l'ion Nd^{3+} (fig.5.34a) et de 9 meV dans le cas de l'ion Yb^{3+} (fig.5.34b)

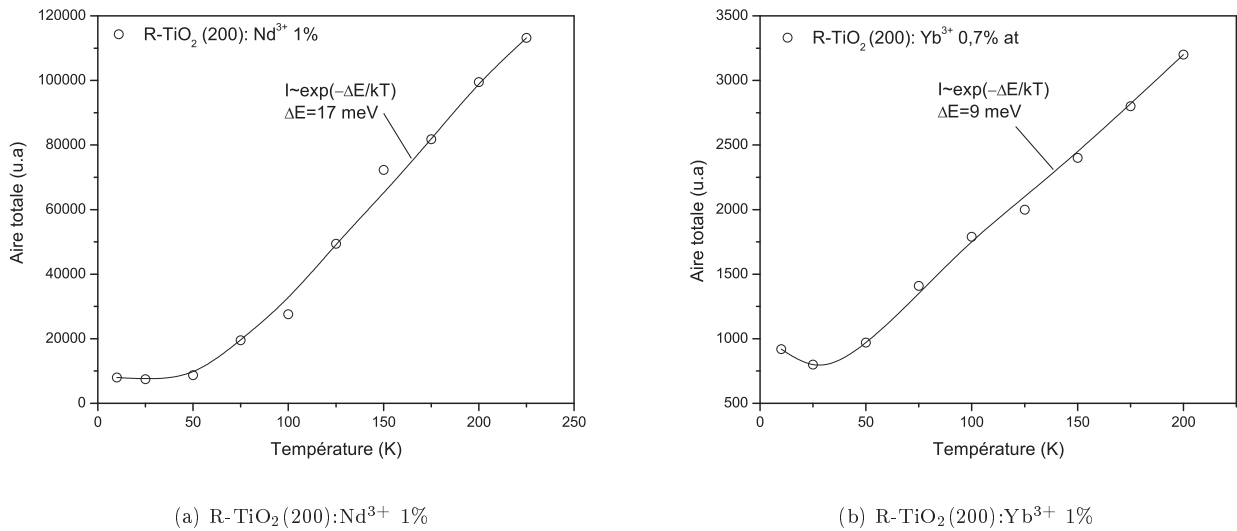


Figure 5.34: Evolution de l'aire totale de la PL en fonction de la température pour R-TiO₂(200) dopé a) Nd^{3+} et b) Yb^{3+}

Concernant les films d'anatase, la loi de variation de la courbe correspond à un processus activé thermiquement jusqu'à environ 125 K (représenté en trait plein sur les figures 5.35a et 5.35b). A partir de cette température, on

observe une inflexion de la courbe et l'évolution de la PL est modifiée (trait pointillé). On peut relier cette rupture à la présence du piège d'exciton (*STE*). En effet, le transfert radiatif du piège *STE* diminue en fonction de la température jusqu'à une extinction complète de ce transfert du fait du quenching, ce processus devenant majoritaire vers 125 K. Le matériau est constitué d'octaèdres TiO_6 et la probabilité d'avoir une désexcitation non radiative par ce centre luminescent devient très élevée. Cette diminution est constatée alors que le pic de PL dû aux excitons piégés dans les octaèdres TiO_6 s'éteint. On peut émettre l'hypothèse que cette voie de désexcitation supplémentaire (le rutile n'a pas ce niveau de défaut), tient un rôle non négligeable dans le transfert d'énergie vers les ions terres rares. En effet, à cette température, les excitons n'émettent plus de photons et la désexcitation non radiative devient le processus dominant.

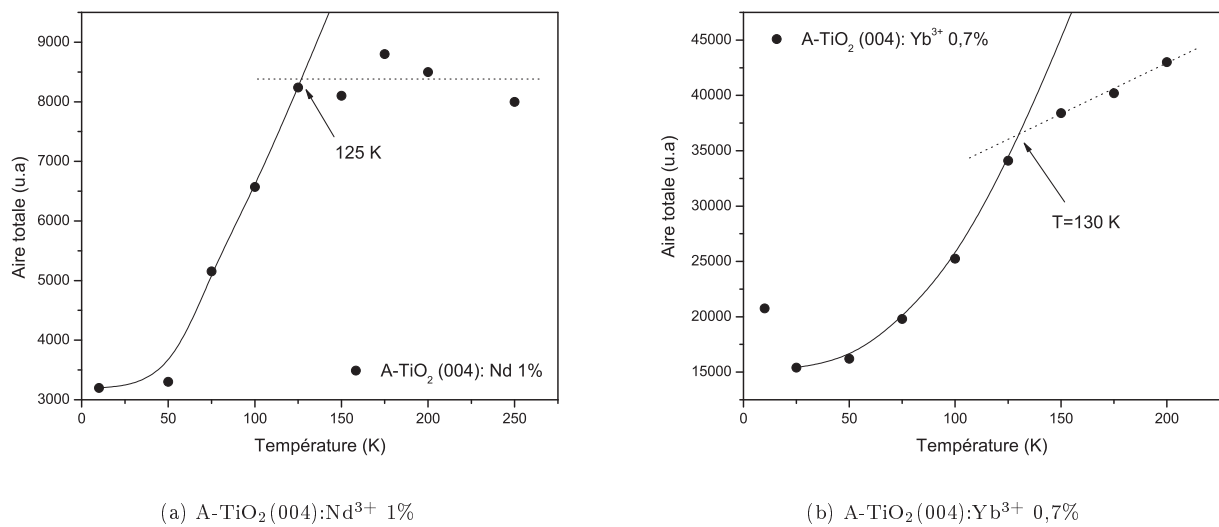


Figure 5.35: Evolution de l'aire totale de la PL en fonction de la température pour A-TiO₂(004) dopé a) Nd³⁺ et b) Yb³⁺

5.7.2.2 Mécanisme de transfert d'énergie pour l'ion Nd³⁺

La figure 5.36 représente les types de transferts d'énergie radiatifs et non radiatifs qui pourraient prendre place dans les matrices anatase et rutile. Les différences de transfert d'énergie des matrices A-TiO₂ et R-TiO₂ vers les niveaux excités de l'ion Nd³⁺ peuvent tenter d'être expliquées par la présence d'un niveau de défaut supplémentaire dans la matrice anatase, à savoir un piège d'exciton (*STE*). La présence de ce niveau crée une voie de désexcitation compétitive à celles des transferts d'énergies vers les états d'énergies excités de l'ion Nd³⁺. De ce fait, les excitons disponibles pour une recombinaison radiative seraient en plus faible quantité dans le cas de la phase anatase, ce qui expliquerait la faible quantité de photons émis par l'association A-TiO₂(004): Nd³⁺ 1% par rapport à R-TiO₂(200): Nd³⁺ 1%. Par ailleurs, la modification d'absorption entre 400 et 550 nm observée dans le cas des films R-TiO₂:Nd³⁺ peut être expliquée par une hybridation des couches supérieures des ions Nd³⁺ avec celle de la matrice R-TiO₂. Le recouvrement des orbitales permet d'obtenir un transfert d'énergie de la matrice R-TiO₂ vers les niveaux de l'ion Nd³⁺ beaucoup plus efficace que pour l'anatase, où aucune hybridation n'est remarquée.

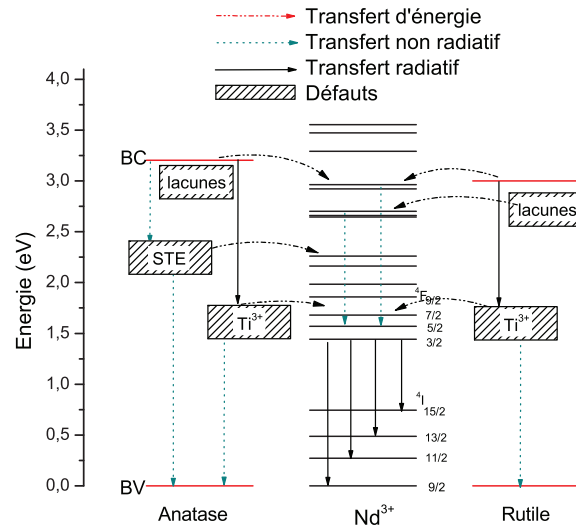
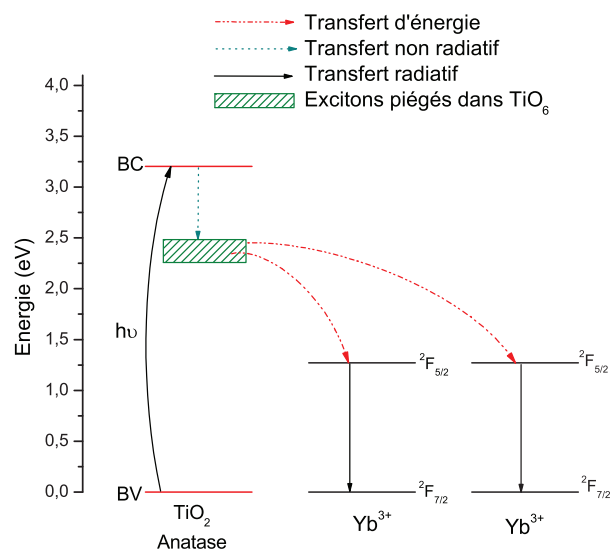


Figure 5.36: Représentation schématique des transferts d'énergie et des transferts radiatifs et non radiatifs pouvant prendre place entre les niveaux excités de l'ion Nd^{3+} et les niveaux de défauts présents dans les matrices A- $\text{TiO}_2(004)$ et R- $\text{TiO}_2(200)$

5.7.2.3 l'ion Yb^{3+}

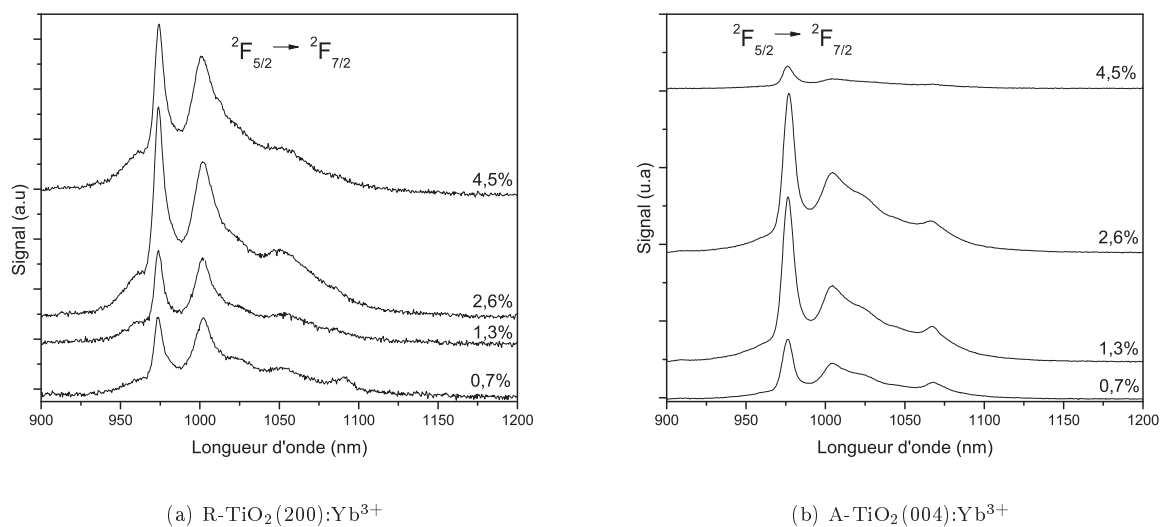
L'efficacité de conversion du couple A- $\text{TiO}_2(004):\text{Yb}^{3+}$ 0,7 % est 4 fois plus élevée que celle de R- $\text{TiO}_2(200):\text{Yb}^{3+}$ 0,7 %. On peut également supposer que le niveau de défaut *STE* présent dans la phase anatase joue un rôle dans l'amélioration de ce transfert d'énergie. La voie de désexcitation radiative due aux excitons piégés est centrée à 530 nm avec une *fwhm* de 100 nm ($19000 \pm 3000 \text{ cm}^{-1}$), soit environ deux fois l'énergie de transition $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ de l'ion Yb^{3+} situé entre 970 et 1080 nm ($10000 \pm 400 \text{ cm}^{-1}$), on peut faire l'hypothèse d'un transfert d'énergie coopératif à partir de ce niveau de défaut vers deux ions Yb^{3+} . La figure 5.37 schématise le transfert d'énergie coopératif à partir du niveau d'énergie du piège vers deux ions Yb^{3+} . Après l'excitation interbande de la matrice anatase ($\text{BV} \rightarrow \text{BC}$), l'exciton est transféré de manière non-radiative vers l'état d'énergie du piège *STE*. Cette énergie est ensuite transférée vers deux ions Yb^{3+} . Ce type de transfert d'énergie, appelé transfert d'énergie coopératif, est généralement obtenu à partir des états excités d'ions Ln^{3+} présentant une transition radiative deux fois supérieure à celle du niveau d'énergie $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ de l'ion Yb^{3+} . Dans la littérature, ce type de transfert d'énergie a été observé à partir des ions sensibilisateurs Pr^{3+} [40, 32], Ce^{3+} [39, 25], Tb^{3+} [40, 32] et Tm^{3+} [40, 32] par excitation directe des niveaux $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ (482 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (483 nm) et $^3H_4 \rightarrow ^1G_4$ (467 nm), respectivement. Par rapport aux niveaux d'énergies excités pour obtenir ce type de transfert ($\sim 21000 \text{ cm}^{-1}$), on peut estimer que le niveau d'énergie correspondant aux excitons piégés par les octaèdres peut avoir le même rôle que celui des ions sensibilisateurs Pr^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} et Tm^{3+} .

Figure 5.37: Mécanisme de transfert coopératif à partir du niveau de défaut *STE* vers deux ions Yb^{3+}

5.7.3 Effet du taux de dopant Ln^{3+} sur l'intensité de PL

5.7.3.1 Pour l'ion Yb^{3+}

Les spectres de PL des films de R-TiO₂(200) et A-TiO₂(004) en fonction du taux de dopage Yb^{3+} sont représentés fig.5.38a et fig.5.38b, respectivement.

Figure 5.38: Spectres de PL des films a) R-TiO₂(200) et b) A-TiO₂(004) dopés Yb^{3+} 0,7%; 1,3% 2,6% et 4,5%

On peut observer dans les deux cas une augmentation de l'intensité des raies avec le taux de dopant pour des concentrations faibles (entre 0,7 % et 2,6 %). L'augmentation du taux de dopant jusqu'à 4,5 % entraîne une faible diminution de l'intensité des raies pour le film R-TiO₂(200) (environ 10 %) tandis que l'on observe une quasi-extinction du pic de PL pour le film A-TiO₂(004) (environ 90%).

Il est possible de remonter à l'efficacité des ions Ln³⁺ qui composent le film en normalisant l'aire totale de PL par la concentration en dopant. On obtient ainsi la contribution de PL pour chaque ion Ln³⁺. L'efficacité de la PL varie selon le taux de dopage en ion Yb³⁺ comme l'indiquent les figures 5.39a et 5.39b. Cette représentation met en évidence une initiation de l'extinction de PL des ions Yb³⁺ à partir d'un taux de dopant compris entre 0,7 % et 2,6 % dans l'anatase. Dans le cas de R-TiO₂(200), ce phénomène est effectif entre 0 % et 2 %. Si l'on considère le signal de PL par nombre d'atomes d'Yb³⁺ contenus dans le film, le film émettant le plus de photons par ion Yb³⁺ est A-TiO₂(200):Yb³⁺ 1,3 %.

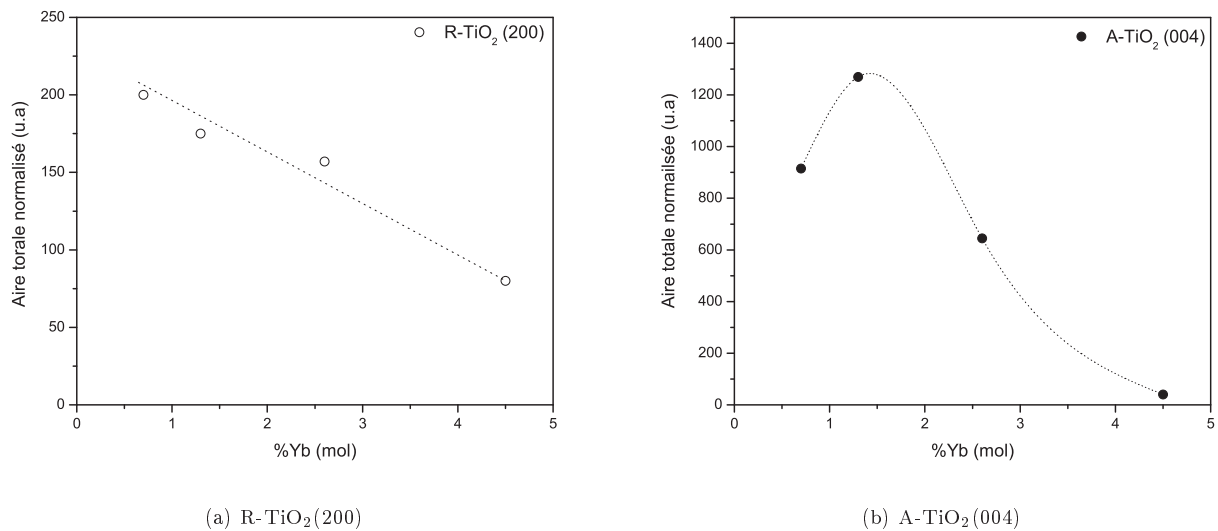


Figure 5.39: Efficacité de la PL en fonction de la quantité de dopant Yb³⁺ dans les films de a) R-TiO₂(200) et b) A-TiO₂(004)

Malgré un début d'extinction de PL, qui correspond à une perte d'efficacité de PL de chaque ion Ln³⁺, on constate une augmentation de l'aire totale de la PL, donc un plus grand nombre de photons convertis, jusqu'à une concentration de 2,6% dans R-TiO₂ (fig 5.40a et fig 5.40b). Cette augmentation suggère une amélioration du transfert d'énergie de la matrice vers le dopant. L'augmentation de la concentration en ions terres rares a pour effet de diminuer la distance entre les sites sensibilisateurs et les ions terres rares activateurs. Un taux d'activateur plus élevé augmente la probabilité du transfert d'énergie S → A par rapport au transfert d'énergie S → S. Cette amélioration de PL en fonction de la diminution de la distance permet de faire une hypothèse sur la nature du transfert d'énergie. En effet, le transfert d'énergie par échange est amélioré lorsque l'on diminue la distance entre les ions S et A alors que le transfert d'énergie multipolaire est obtenu pour des distances plus importantes. L'augmentation de la PL avec la diminution de la distance S/A (augmentation de la concentration en dopant activateur) irait donc dans le sens d'un transfert d'énergie par échange (recouvrement des orbitales). Cette étude a permis d'évaluer le taux de dopant offrant le meilleur compromis entre l'efficacité d'émission du dopant et le transfert d'énergie matrice → dopant. Ainsi, ces premiers résultats permettent de conclure que la conversion de photon UV → NIR est optimale lorsque le taux de dopant est situé entre 1,3 et 2,6% pour l'A-TiO₂(004) et entre 1,3 et 4,5% pour le R-TiO₂(200).

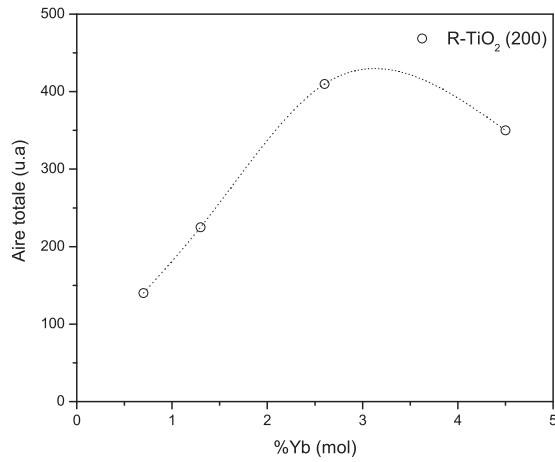
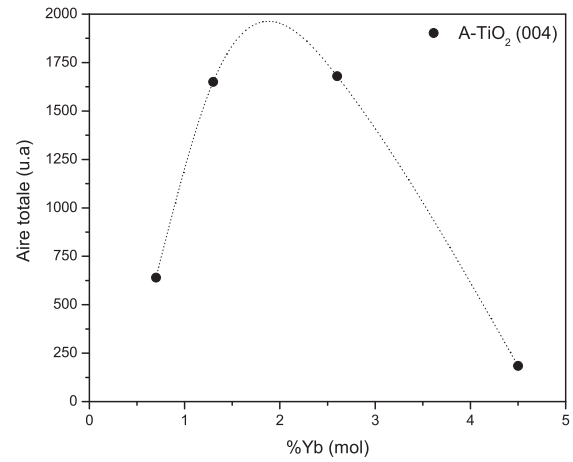
(a) R-TiO₂(200):Yb³⁺(b) A-TiO₂(004):Yb³⁺

Figure 5.40: Evolution de l'aire totale de la PL pour les films a) R-TiO₂(200) et b) A-TiO₂(004) en fonction du taux de dopant Yb³⁺

5.7.3.2 Pour l'ion Nd³⁺

Les spectres de PL des films de R-TiO₂(200) et A-TiO₂(004) en fonction du taux de dopage Nd³⁺ sont représentés figure 5.41. On peut observer dans les deux cas une augmentation de l'intensité des raies avec le taux de dopant (entre 1% et 5%).

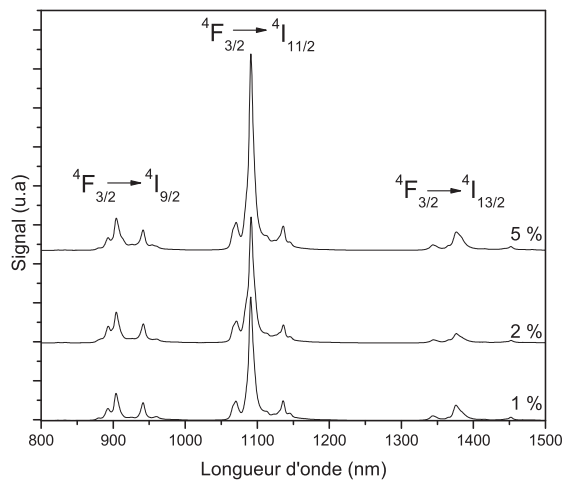
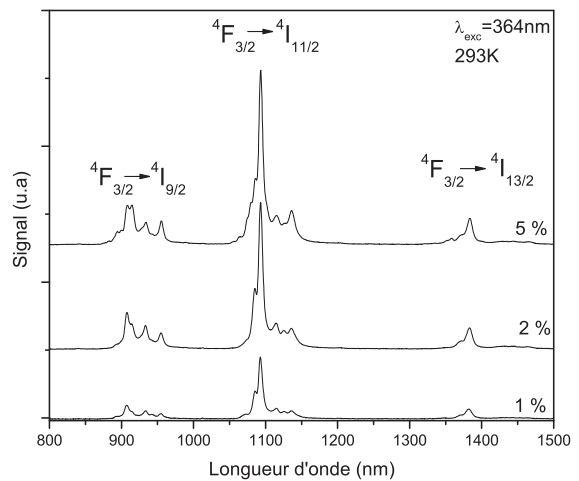
(a) R-TiO₂(200):Nd³⁺(b) A-TiO₂(004):Nd³⁺

Figure 5.41: Spectres de PL des films (a) R-TiO₂(200) (b) A-TiO₂(004) en fonction du taux de dopage Nd³⁺

La représentation de l'aire totale normalisée par la concentration en dopant Nd^{3+} met en évidence une diminution de l'efficacité d'émission des dopants à partir d'un taux de dopant situé entre 1-2% et 2-5% pour les phases R- $\text{TiO}_2(200)$ (fig.5.41a) et A- $\text{TiO}_2(004)$ (fig.5.41b), respectivement. La diminution de l'efficacité d'émission a été observée par Luo et al [193] à partir d'une concentration en ion Nd^{3+} de 2%. La diminution de l'efficacité d'émission est présente avec l'augmentation de la quantité de dopant, mais la diminution de la PL n'est pas aussi considérable que celle observée par Luo [193].

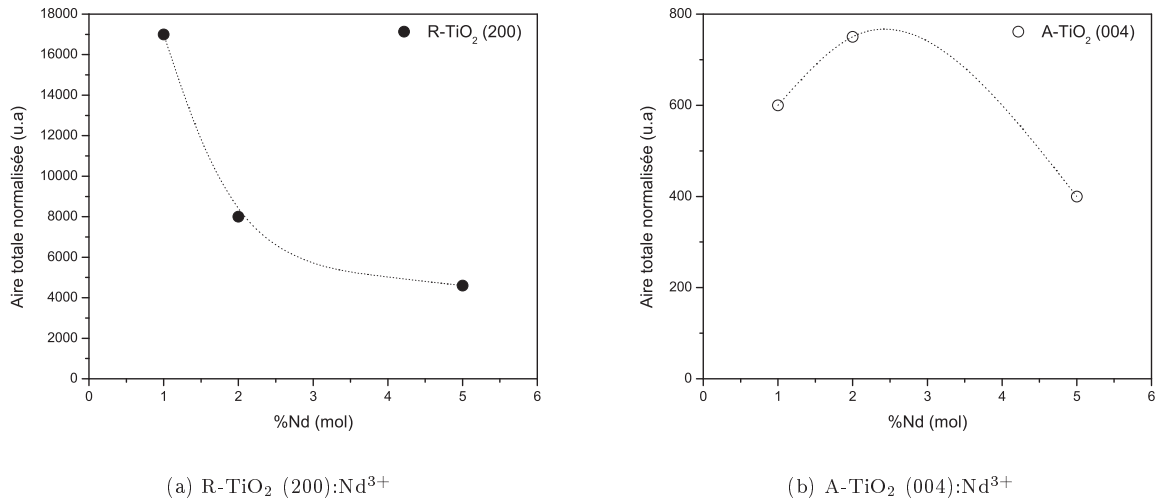


Figure 5.42: Efficacité de la PL dans les films de a) R- $\text{TiO}_2(200)$ et b) A- $\text{TiO}_2(004)$ en fonction du taux de dopant Nd^{3+}

Généralement, c'est le processus non radiatif de relaxation croisée entre les paires d'ion Ln^{3+} qui est en grande partie responsable de la réduction du temps de vie des niveaux d'énergie de la terre rare pour des concentrations importantes. Le taux de relaxation croisée dépend fortement de distance entre les Ln^{3+} (c.à.d la concentration en Ln^{3+}).

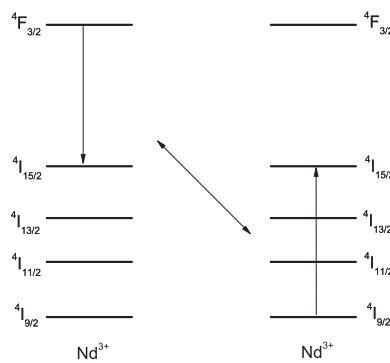


Figure 5.43: Phénomène de relaxation croisée de l'ion Nd^{3+} (d'après [194])

Pour les ions Nd^{3+} , il existe la transition dipolaire suivante responsable de la relaxation croisée: l'énergie produite par la transition ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ d'un ion Nd^{3+} peut être transférée de façon résonnante vers la transition ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ d'un ion Nd^{3+} voisin causant l'extinction de la PL. Ensuite, l'électron situé sur l'état excité ${}^4\text{I}_{15/2}$ de l'ion Nd^{3+} se désexcite non radiativement vers l'état fondamental ${}^4\text{I}_{9/2}$ [194] (fig.5.43). Cette observation permet de dire que le dopant est distribué de manière homogène dans la matrice puisque la relaxation croisée est un phénomène qui dépend de la distance entre les ions Ln^{3+} . Pour les ions Sm^{3+} , la distance critique de relaxation croisée a été estimée à moins de 1 nm dans les matrices cristallines ou vitreuses.

Là encore, malgré la diminution de l'efficacité d'émission des dopants avec l'augmentation de la concentration, l'efficacité de conversion des photons UV en photons NIR est meilleure pour les films contenant une concentration en ion Nd^{3+} élevée (voir fig. 5.44a et 5.44b). Le transfert d'énergie est donc amélioré avec l'augmentation de la concentration en dopant et compense la perte d'efficacité des dopants observée. La conversion UV → NIR est optimale lorsque le taux de dopant est situé au-dessus de 5 % pour les films A-TiO₂(004) et R-TiO₂(200).

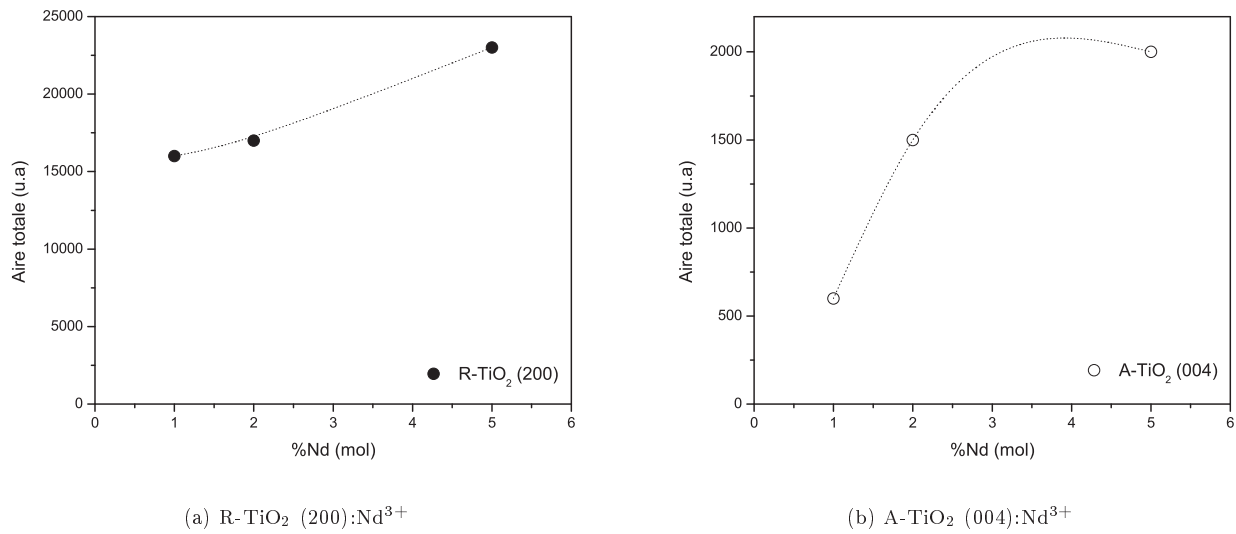


Figure 5.44: Evolution de l'aire totale de la PL pour les films a) R-TiO₂(200) et b) A-TiO₂(004) en fonction du taux de dopant Nd^{3+}

On peut résumer l'effet de l'augmentation du taux de dopant en deux points principaux à savoir:

- Une perte d'efficacité des dopants insérés dans la matrice
- Une augmentation du transfert d'énergie matrice → dopant

Pour obtenir une couche de conversion efficace, il faut donc trouver un compromis entre l'efficacité maximum des ions Ln^{3+} et le transfert d'énergie maximum.

5.7.4 Effet de la microstructure des films rutile

La qualité cristalline de la matrice hôte peut avoir un effet sur la quantité et la nature de la PL émise. On se propose d'étudier l'influence de la microstructure des films rutile à partir des films R-TiO₂(200), R-TiO₂(101) et R-TiO₂ (polycristallin) sur les caractéristiques et l'aire totale de la PL.

5.7.4.1 Pour l'ion Yb³⁺

Tout d'abord, pour les films dopés Yb³⁺, la microstructure des films ne dénature pas la position des raies de la transition $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$. Les raies intenses situées à 980 et 1010 nm restent bien définies et leurs rapports d'intensité sont équivalents quelle que soit l'orientation de la phase (fig.5.45a). L'impact de l'orientation de la phase rutile sur l'intensité des raies est visible et non négligeable. En effet, l'aire totale de PL est deux et huit fois plus élevée dans le film R-TiO₂(200) que dans les films R-TiO₂(101) et le R-TiO₂ (Polycristallin), respectivement (fig.5.45b).

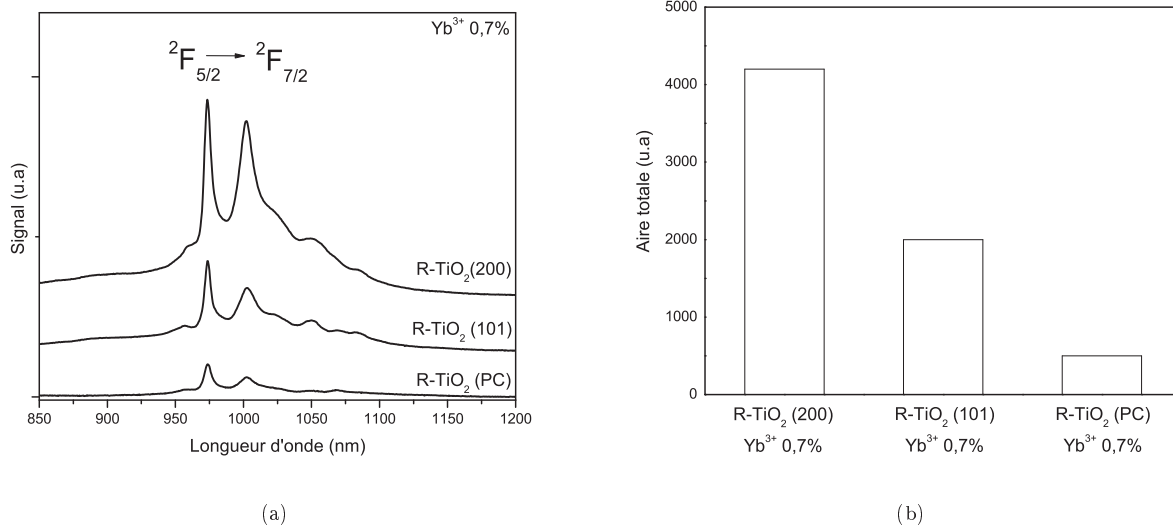
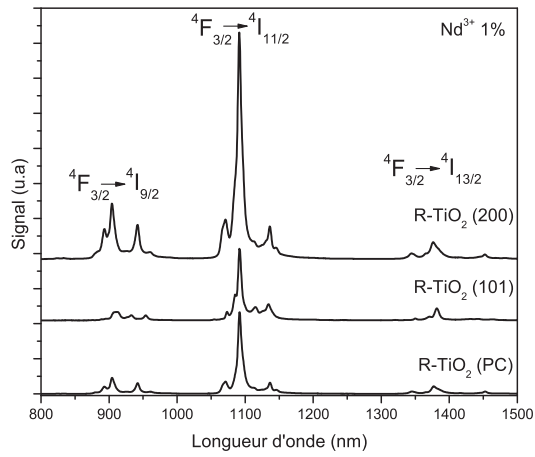


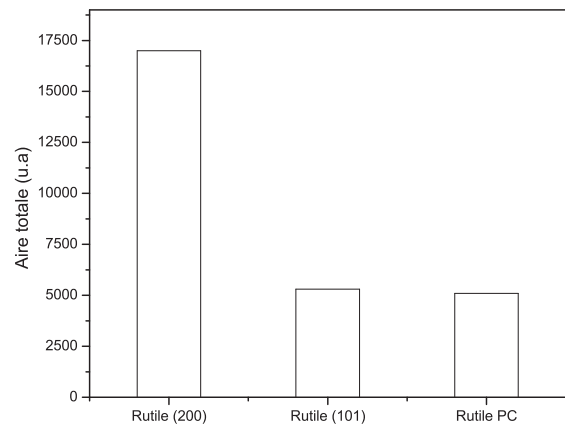
Figure 5.45: (a) Spectres de PL et (b) Aire totale de la PL des films R-TiO₂(200), R-TiO₂(101), et R-TiO₂(PC) dopés Yb³⁺ 0,7%

5.7.4.2 Pour l'ion Nd³⁺

Les positions des raies de PL de l'ion Nd³⁺ sont également équivalentes (fig.5.46a). Pour une même excitation et le même taux de dopant Nd³⁺ 1 %, la quantité de photons émise par le film R-TiO₂(200) est trois fois plus importante que dans les films R-TiO₂(101) et le R-TiO₂(Polycristallin). L'effet de l'orientation de la phase rutile sur l'aire totale de la PL montre l'intérêt d'utiliser un film épitaxié et de bonne qualité cristalline. Il faudra donc prêter une attention particulière à la qualité cristalline des films afin d'avoir une conversion de photon optimale.



(a)



(b)

Figure 5.46: (a) Spectres de PL et (b) Aire totale de la PL des films R-TiO₂(200), R-TiO₂(101), et R-TiO₂(PC) dopés Nd³⁺ 1%

Conclusion

Une corrélation détaillée entre les propriétés structurales et les propriétés optiques et spectroscopiques des films A-TiO₂ et R-TiO₂ dopés par des ions Ln³⁺ a été réalisée dans ce chapitre. Nous avons ainsi évalué la potentialité de ces matériaux pour la conversion de photon UV en photon NIR. Les couches de TiO₂ dopées ont des valeurs de gap optique comprises entre 3,30 eV et 2,85 eV permettant l'absorption des photons UV et visible de longueur d'onde inférieure à 435 nm (tableau 5.7). Par ailleurs, les films de A-TiO₂ (90-95%) transmettent mieux que les films de R-TiO₂ (80-85%), donc plus adaptés pour une utilisation en tant que couche de conversion pour les cellules PV silicium. Nous disposons de films ayant les caractéristiques d'absorption dans l'UV et de transparence dans le visible et le NIR demandées pour réaliser des couches de conversion pour le PV silicium.

Table 5.7: Valeurs de gap optique déterminées par la méthode de Tauc pour une transition indirecte autorisée en fonction du taux de dopant Nd³⁺ et Yb³⁺ dans les films R-TiO₂ (200) et A-TiO₂ (004)

Taux de dopage (% mol)	0%	0,7-1%	2-2,6%	4,5-5%	T ₄₀₀₋₁₀₀₀ (%)
Gap optique rutile dopé Nd ³⁺ (eV)	3,07	3,10	3,02	2,85	80-85
Gap optique rutile dopé Yb ³⁺ (eV)	3,07	3,07	3,22	3,26	80-85
Gap optique anatase dopé Nd ³⁺ (eV)	3,17	3,27	***	3,30	90-95
Gap optique anatase dopé Yb ³⁺ (eV)	3,17	***	3,09	3,04	90-95

Les mécanismes de transfert d'énergie vers les ions Ln³⁺ ont été étudiés dans les deux polymorphes A-TiO₂ et R-TiO₂. En effet, nous avons remarqué que les matrices A-TiO₂ et R-TiO₂ ne sont pas équivalentes puisque leurs fréquences de coupure de phonons sont différentes ($\varpi_{A-TiO_2} = 600 \text{ cm}^{-1}$ et $\varpi_{R-TiO_2} = 815 \text{ cm}^{-1}$) et un défaut supplémentaire, caractérisé par une émission centrée en $\lambda = 530 \text{ nm}$ appelée *STE* (fig.5.47), est présent dans la phase A-TiO₂.

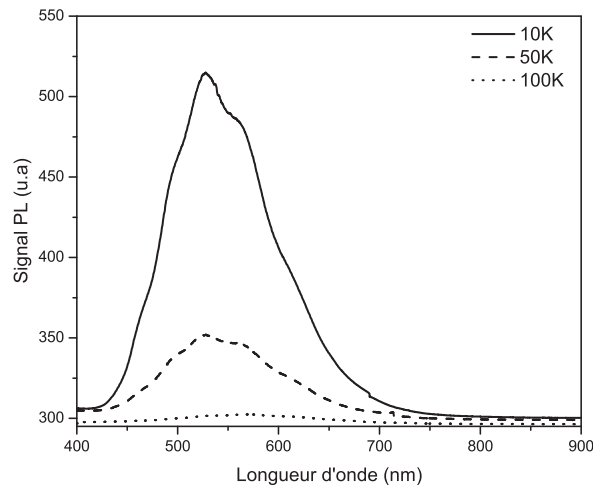


Figure 5.47: Spectres de photoluminescence d'un échantillon A-TiO₂ (004) en fonction de la température

La littérature présente des codopages $\text{Ln}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ dont les EQEs sont supérieurs à 100% pour la conversion de photons UV en photons NIR. Cependant, ces codopages nécessitent d'être introduits dans une matrice du fait de la faible absorption des niveaux sensibilisateurs des ions Ln^{3+} (Pr^{3+} , Tm^{3+} ou Tb^{3+}). Le type de transfert d'énergie constaté pour l'ion Tm^{3+} et l'absence de transfert d'énergie vers l'ion Pr^{3+} nous permet de dire que les codopages élaborés à partir des ions sensibilisateurs Tm^{3+} et Pr^{3+} ne mèneront pas à un processus de DC une fois insérés dans une matrice TiO_2 (figure 5.48).

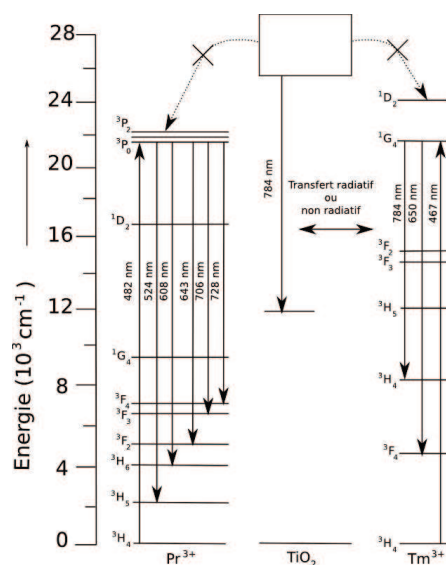


Figure 5.48: Schéma du transfert d'énergie entre les ions Ln^{3+} et la matrice TiO_2

Par ailleurs, nous avons mis en évidence une conversion des photons UVs en photons visible ou proche IR à partir de l'absorption d'un rayonnement UV ($\lambda = 364 \text{ nm}$) par la matrice TiO_2 (anatase ou rutile) et du transfert d'énergie vers les dopants Eu^{3+} , Nd^{3+} et Yb^{3+} . Les éléments Nd^{3+} et Yb^{3+} ont été retenus car les énergies des photons UV absorbés ($> 27000 - 23000 \text{ cm}^{-1}$) par les matrices TiO_2 sont susceptibles d'être convertis en deux photons proche IR par les transitions ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ de l'ion Yb^{3+} situé entre 970 et 1080 nm ($10000 \pm 400 \text{ cm}^{-1}$) et les transitions ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ de l'ion Nd^{3+} situé vers 900 et 1100 nm ($11000 - 9000 \text{ cm}^{-1}$). Le contrôle de la structure des films TiO_2 par le choix du substrat a permis de décorrélérer l'influence de la structure sur le transfert d'énergie vers les ions Ln^{3+} . Des hypothèses sur les mécanismes de transfert d'énergie au sein de la matrice et vers les ions Ln^{3+} ont été émises afin d'expliquer les différences d'aire totale de PL constatées pour les 4 combinaisons matrices/dopants. Ces hypothèses suggèrent que le piège à exciton *STE* présent dans l'anatase a un rôle soit positif soit négatif suivant le dopant considéré. Dans le cas du dopant Nd^{3+} , le *STE* pourrait entrer en compétition avec le transfert d'énergie et diminuer le nombre d'excitons disponibles (fig.5.49a) tandis qu'il pourrait être responsable d'un transfert d'énergie coopératif dans le cas de l'ion Yb^{3+} (fig.5.49b). Le meilleur transfert d'énergie observé pour le couple R- $\text{TiO}_2/\text{Nd}^{3+}$ est probablement dû au recouvrement des orbitales des niveaux de l'ion Nd^{3+} et de la matrice R- TiO_2 .

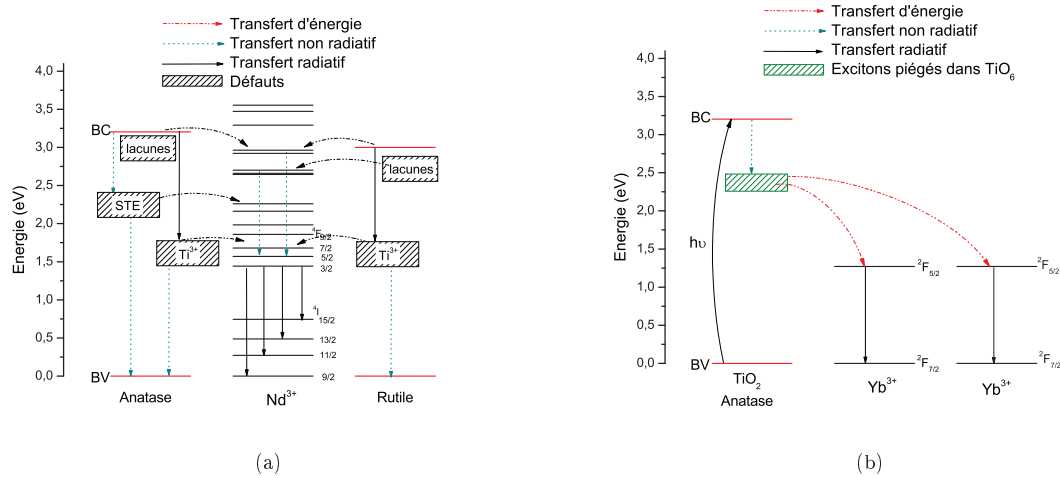


Figure 5.49: (a) Représentation schématique des transferts d'énergie et des transferts radiatifs et non radiatifs pouvant prendre place entre les niveaux excités de l'ion Nd^{3+} et les niveaux de défauts présents dans les matrices A- $\text{TiO}_2(004)$ et R- $\text{TiO}_2(200)$ (b) Mécanisme de transfert coopératif à partir du niveau de défaut STE vers deux ions Yb^{3+}

La comparaison des quantités de PL émises par les films A- TiO_2 et R- TiO_2 dopés Nd^{3+} 1% et Yb^{3+} 0,7% a permis de classer les associations matrice/dopant les plus prometteuses pour la conversion UV \rightarrow NIR. La couche de conversion de photon UV ($\lambda_{exc} = 364\text{nm}$) en photons NIR (800-1100 nm) la plus efficace a été obtenue pour l'association R- TiO_2 dopé Nd^{3+} .

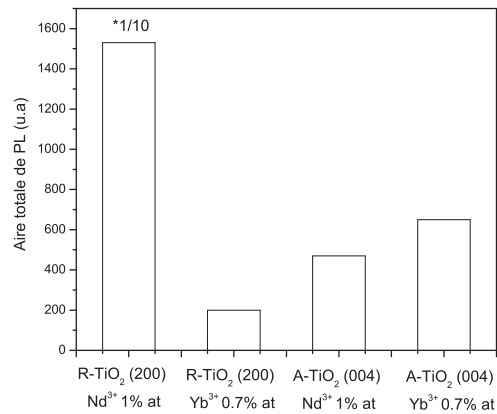


Figure 5.50: Aire totale de PL des films R- $\text{TiO}_2(200)$ et A- $\text{TiO}_2(004)$ dopés Yb^{3+} 0,7% et Nd^{3+} 1%

Par ailleurs, nous avons mis en évidence une perte d'efficacité de PL des dopants insérés dans la matrice (fig.5.49a) et une augmentation du transfert d'énergie matrice \rightarrow dopant (fig.5.51b) avec l'élévation du taux de dopant. La conversion de photons UV \rightarrow NIR ne peut pas donc pas être améliorée par le simple ajout de dopant actif en proportion plus élevée.

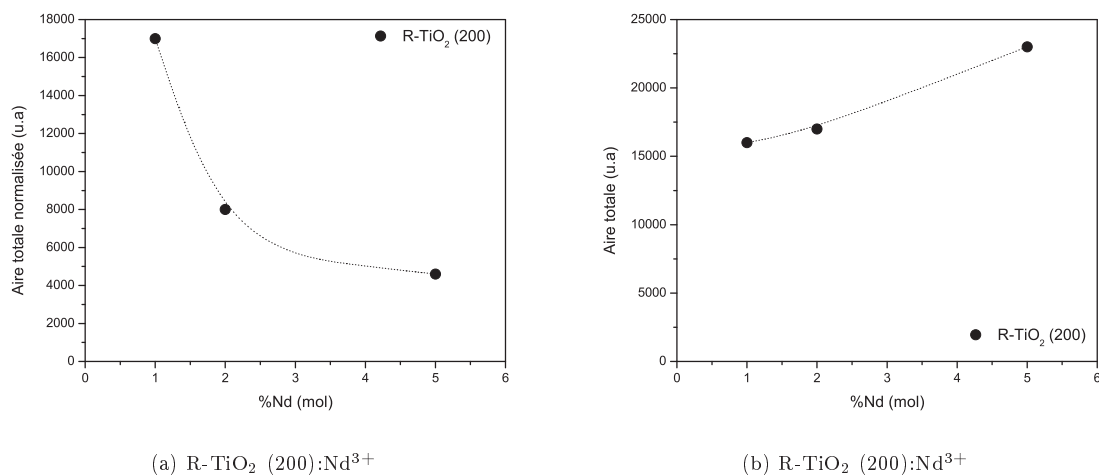


Figure 5.51: Représentation graphique de a) la perte d'efficacité de PL et de b) l'amélioration du transfert d'énergie dans les films R-TiO₂(200) en fonction de la quantité de dopant Nd³⁺

Finalement, nous avons déterminé l'influence de la microstructure des films rutile sur la conversion de photons. Cette étude montre l'intérêt d'utiliser un film épitaxié et de bonne qualité cristalline. La couche de conversion UV→NIR optimale est définie pour une matrice R-TiO₂ (200) dopé Nd³⁺ 5%.

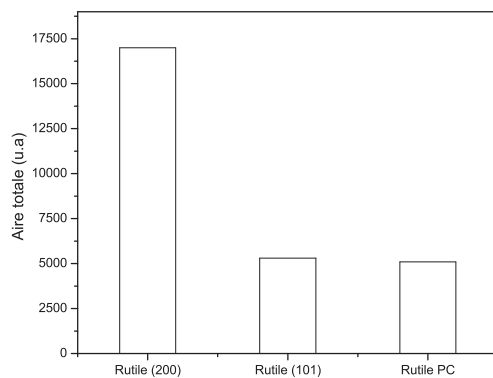


Figure 5.52: Aire totale de la PL des films R-TiO₂(200), R-TiO₂(101), et R-TiO₂(PC) dopés Nd³⁺ 1%

Conclusion générale

La croissance de films d'oxyde de titane de composition et de structure contrôlées ainsi que la prospection de nouvelles phases d'oxyde de titane présentant des propriétés fonctionnelles pour l'électronique transparente et la conversion de photon étaient les principaux objectifs de ces travaux de thèse. La méthode de dépôt utilisée a permis de contrôler la structure et la microstructure, la composition en oxygène ainsi que la nature et le taux de dopage des couches minces. L'étude des couches minces de TiO_x ($1.45 < x < 1.95$) non dopées et dopées par l'élément métallique niobium ou par des terres rares nous a amenés à traiter trois principaux thèmes.

Dans un premier temps, une étude complète de l'influence des substrats Si (100), $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ et (11-20), LaAlO_3 (100) et $\text{SrTiO}_3(100)$ et de l'influence de la pression partielle d'oxygène (P_{O_2}) pour la gamme de pression 10^{-1} - 5.10^{-7} mbar sur les propriétés structurales des films de composition TiO_x ($1.45 < x < 2$). L'influence du choix du substrat sur la structure et l'orientation des films a été mise en évidence pour une pression de 10^{-1} mbar. Le tableau 1 réunit le type de structure et l'orientation obtenue en fonction du substrat. Cette première étude nous a permis de choisir la structure et la microstructure des films de stoechiométrie TiO_2 et d'en étudier l'influence sur les propriétés des couches de conversion dans le chapitre *couche de conversion UV \rightarrow NIR*.

Tableau 1 : Récapitulatif de l'orientation des films minces d'oxyde de titane TiO_2 selon la nature du substrat

Substrat	Structure	Texture	$fwhm(^{\circ})$
$\text{SiO}_2(1,2\mu m)/\text{Si}$ (100)	rutile	polycristallin	0,47
Si (100)	rutile	polycristallin	0,46
LaAlO_3 (100)	anatase	(004)	0,30
Al_2O_3 (1-120)	rutile	(101)	0,83
Al_2O_3 (0001)	rutile	(200)	0,33

Le choix de la P_{O_2} lors de la croissance du film entraîne une modification de la composition entre TiO_2 et $\text{TiO}_{1.45}$ (figure 1) et des propriétés structurales des films. Le tableau 2 présente un récapitulatif des phases obtenues en fonction du substrat et de la P_{O_2} .

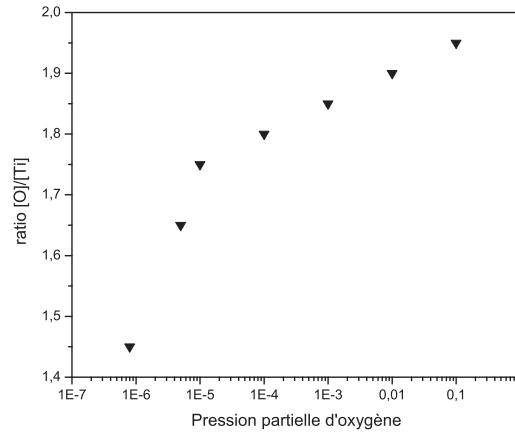


figure 1 : Evolution du ratio [O]/[Ti] en fonction de la pression en oxygène

Dans la gamme de P_{O_2} 10^{-1} à 10^{-5} mbar, la P_{O_2} n'a pas d'influence sur la structure des films réalisés sur Al_2O_3 (0001). Par contre, une transition de phase anatase \rightarrow rutile a été remarquée sur les substrats de $LaAlO_3$ (100). A 10^{-5} mbar. On observe également la croissance du plan dense (110) de cristallite de rutile. Le tableau 2 récapitule les structures des films en fonction de la P_{O_2} pour les substrats de Al_2O_3 (0001), $LaAlO_3$ (100) et $SrTiO_3$ (100).

Tableau 2 : Propriétés structurales des films obtenus pour les substrats de Al_2O_3 (0001), $LaAlO_3$ (100) et $SrTiO_3$ (100) en fonction de la P_{O_2}

Substrats	Pression d'oxygène (mbar)				
	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
Al_2O_3 (0001)	R (200)	R (200)	*	R (200)	R (200)
$LaAlO_3$ (100)	A (004)	A (004)	A (004) + R (200)	*	R (200); (110)
$SrTiO_3$ (100)	*	*	*	R (200) + A (004)	R (200); (110) + A (004)

Enfin, nous cherchions à déterminer l'effet de la composition en oxygène sur les propriétés électriques des films de TiO_x . Cette étude nous a mené à l'exploration de la croissance de film TiO_x pour des $P_{O_2} < 10^{-6}$ mbar et a permis de faire croître un film de composition $TiO_{1.45}$ monophasé et épitaxié non identifiable par les polymorphes anatase, rutile ou Ti_2O_3 typiquement observés dans la littérature. La comparaison structurale effectuée à partir des angles 2θ et ψ du film $TiO_{1.45}$ par rapport aux polymorphes répertoriés dans la littérature a montré une forte correspondance possible avec la phase γ - Ti_3O_5 (fig.2). Selon les hypothèses émises, la croissance du film $TiO_{1.45}$ épitaxié sur Al_2O_3 (0001) aurait comme plan de texture le plan (40-2) de la phase γ - Ti_3O_5 .

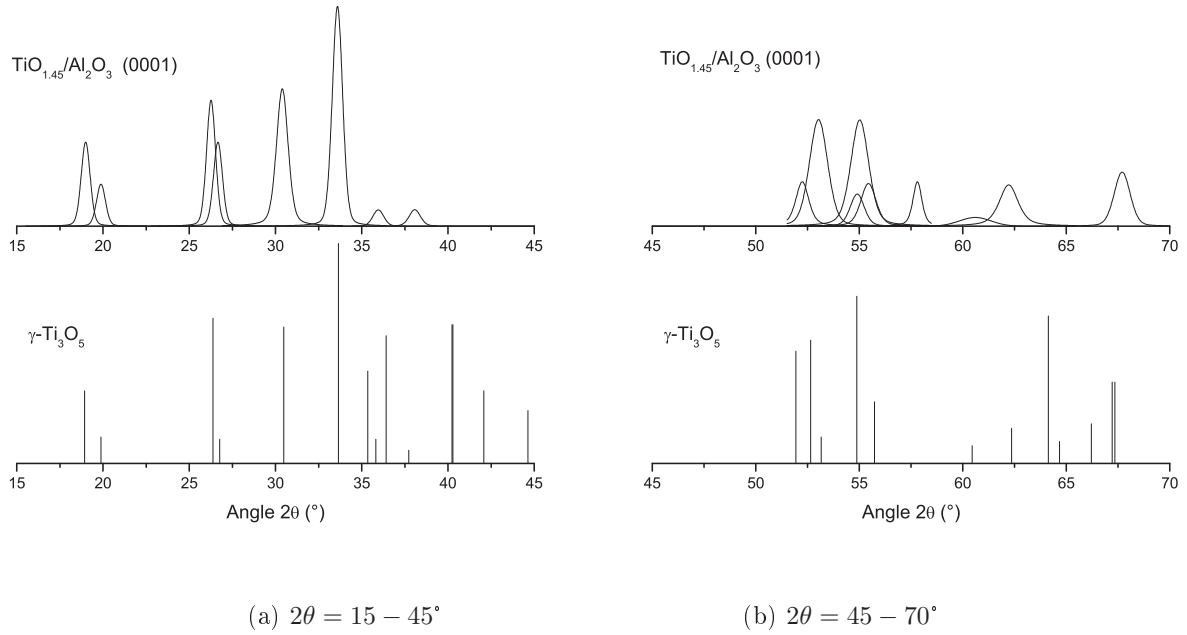


figure 2 : Comparaison des pics de diffraction de la phase $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ avec ceux du film $\text{TiO}_{1.45}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001)

La deuxième partie de notre étude a été dirigée vers la caractérisation des propriétés électrooptiques des phases TiO_x et $\text{TiO}_x:\text{Nb } 3,5\% \text{ at}$ (TNO_x). Les propriétés électrooptiques obtenues pour le film $\text{TiO}_{1.45}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001) sont supérieures aux caractéristiques des $p\text{-TCOs}$ connues (fig. 3a). Nous avons ainsi pu élaborer, à partir de ce nouveau $p\text{-TCO}$, un dispositif électronique transparent actif - une homojonction $p\text{-n}$ - dont la transmission dans le visible est de 50% et la tension seuil de 2,45 V (fig.3b).

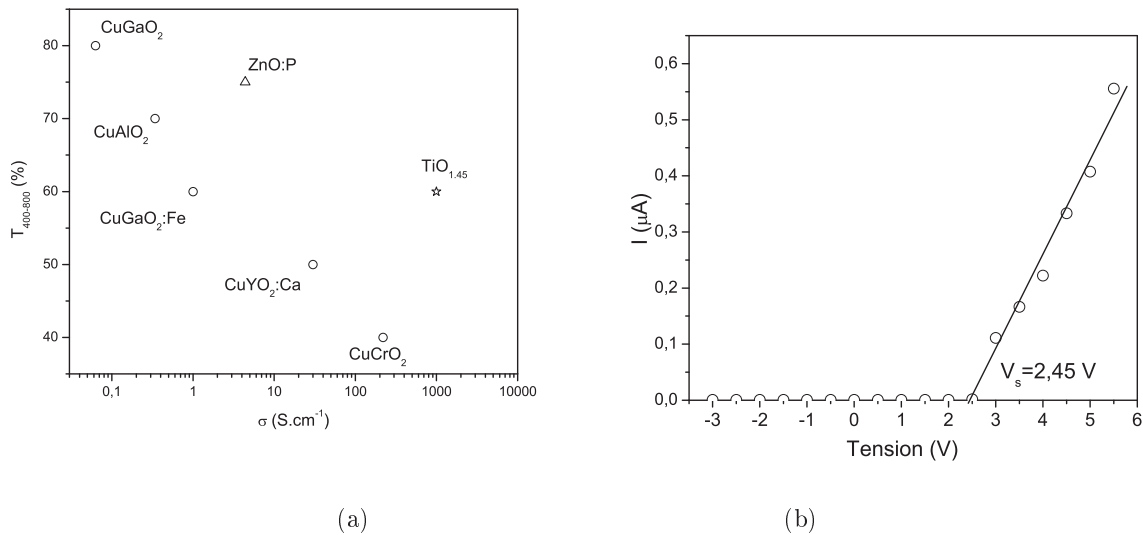


figure 3 : (a) Graphique de la transparence en fonction de la conductivité pour les $p\text{-TCOs}$ delafossites, ZnO et $\text{TiO}_{1.45}$ et (b) caractéristiques $I - V$ de l'homojonction $p - n$ $\text{TNO}_{1.45}/\text{TiO}_{1.45}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001)

D'autres propriétés électriques innovantes ont été observées sur les films TNO. En effet, le film biphasé anatase et rutile $\text{TNO}_{1.80}$ présente un comportement électrique unique, avec trois transitions observées sur la courbe $R(T)$

(fig. 4a).

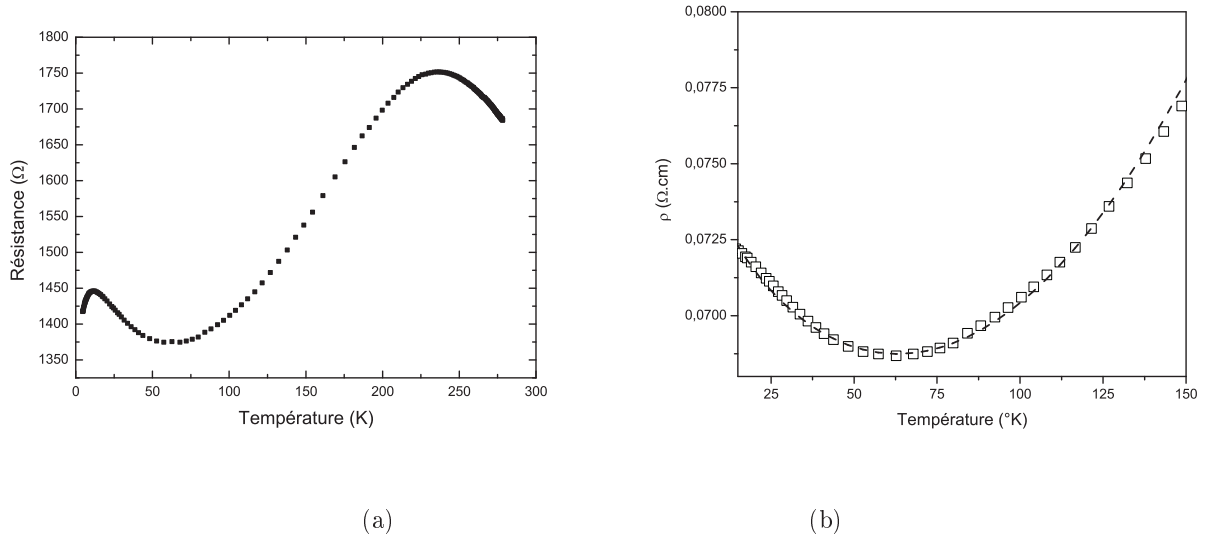


figure 4 : (a) Représentation de la résistance et de la (b) courbe de la résistivité en fonction de la température pour le film $\text{TNO}_{1.80}$ biphasé anatase/rutile obtenu sur STO (100)

La première transition située vers 11,5 K a été identifiée comme la transition supraconductrice de l'élément niobium. Ensuite, la transition métal-semiconducteur (TMS) observée à 68 K a été modélisée par le modèle de "quantum corrections to conductivity" (fig. 4b) à partir de l'équation suivante :

$$\rho(T) = \frac{1}{\sigma_0 + a_1 T^{p/2} + a_2 T^{1/2}} + bT^2 \quad (\text{eq.A})$$

et des valeurs de paramètres de modélisation répertoriées dans le tableau 1. Enfin, la troisième transition, située vers 228 K, peut être expliquée par une transition magnétique ferro↔paramagnétique, qu'il conviendra d'étudier ultérieurement.

Tableau 3 : Valeurs correspondantes aux paramètres de la modélisation

Paramètres de la modélisation de l'équation A				
$1/\rho_0$	a_1	p	a_2	b
12,80	$1,15 \cdot 10^{-3}$	3,00	0,26	$10 \cdot 10^{-7}$

Les recherches sur les propriétés structurales et électrooptiques des films étudiés devront être approfondies. Il conviendra de confirmer ou d'infirmer l'identification structurale réalisée sur le film $\text{TiO}_{1.45}$ épitaxié obtenu sur Al_2O_3 (0001). Une analyse TEM peut être envisagée pour déterminer la structure du film. Une mesure de diffraction des rayons X en fonction de la température permettrait de discriminer la validité des travaux présentés dans le chapitre *Croissance de films minces TiO_x* ($1.45 < x < 1.95$) car la phase $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ présente un changement structural à 236 K.

Par ailleurs, le film $\text{TiO}_{1.45}$ épitaxié a été obtenu à partir d'une couche tampon de R- $\text{TiO}_{1.75}$ (200). On peut émettre l'hypothèse d'une meilleure concordance de maille entre la phase R- TiO_2 (200) et la phase $\text{TiO}_{1.45}$. Il pourrait être intéressant de réaliser un film $\text{TiO}_{1.45}$ sur un substrat de R- TiO_2 (200) et de rechercher les relations

épitaxiales possibles entre les plans (40-2) de γ -Ti₃O₅ et (100) R-TiO₂ correspondants aux figures de pôles. La détermination structurale d'un matériau est également accessible à partir d'un ensemble de pics de diffraction, par une méthode d'indexation automatique à l'aide des programmes DICVOL, TREOR ou ITO. L'accès à un équipement de diffraction spécialisé pour la détermination de phase pourrait également permettre de déterminer les paramètres structuraux de la phase TiO_{1.45}.

Les propriétés électriques de la phase TiO_{1.45} ont été déterminées par la méthode de Hall et le type de porteurs confirmé par la réalisation d'une homojonction $p-n$ transparente. Cependant, des mesures complémentaires et conventionnelles telle que la mesure du coefficient Seebeck sont nécessaires afin de valider complètement ce matériau en tant que $p-TCO$. On pourra ensuite doper la phase TiO_{1.45} afin d'améliorer ces propriétés électrooptiques. La TMS obtenue sur le film biphasé anatase/rutile TNO_{1.80} a été modélisée par le modèle de "quantum correction to conductivity". Cependant, les paramètres responsables de cette TMS n'ont pas été étudiés. Des études complémentaires sont à effectuer, comme une mesure R(T) sur un film biphasé anatase/rutile TiO_{1.80} afin de déterminer l'influence du niobium et de la matrice. On pourra également réaliser une mesure de la concentration en porteurs afin de vérifier l'influence de l'effet Burstein-Moss sur les propriétés électriques du film TNO_{1.80}.

Enfin, le troisième thème abordé lors de ces travaux de thèse a mis en valeur les atouts et inconvénients de la matrice hôte TiO₂ pour l'accueil des ions Ln³⁺. Les propriétés structurales, optiques et de photoluminescence révélées ont permis de déterminer les paramètres influents sur la conversion de photons UV→PIR. En effet, la maîtrise de la croissance de film mince anatase et rutile a permis de dissocier l'influence de chaque structure sur les propriétés de transfert d'énergie matrice→dopants Ln³⁺.

Parmi les terres rares sélectionnées pour cette étude, aucun transfert d'énergie n'a été observé pour l'ion Pr³⁺. Dans le cas de l'ion Tm³⁺, la faible émission de la raie de photoluminescence (PL) caractéristique de la transition ¹G₄→³H₅ observée à $\lambda = 790 \text{ nm}$ et l'absence des raies correspondantes aux transitions ¹G₄→³H₆ et ¹G₄→³F₄, situées théoriquement en $\lambda = 470 \text{ nm}$ et $\lambda = 650 \text{ nm}$ nous permet d'avancer l'hypothèse d'un transfert d'énergie de type résonant radiatif ou non résonant radiatif à partir du niveau de défaut Ti³⁺ ($\lambda_{em} \sim 800 \text{ nm}$).

Par ailleurs, nous avons mis en évidence une conversion des photons UV en photons visible ou PIR à partir de l'absorption d'un rayonnement UV ($\lambda = 364 \text{ nm}$) par la matrice TiO₂ (anatase ou rutile) et du transfert d'énergie vers les dopants Eu³⁺, Nd³⁺ et Yb³⁺. Les ions Nd³⁺ et Yb³⁺ ont été retenus car les photons UV absorbés ($> 27000 - 23000 \text{ cm}^{-1}$) par les matrices TiO₂ sont susceptibles d'être convertis en deux photons PIR par les transitions ²F_{5/2}→²F_{7/2} de l'ion Yb³⁺ situées entre 970 et 1080 nm ($10000 \pm 400 \text{ cm}^{-1}$) et les transitions ⁴F_{3/2}→⁴I_{9/2}, ⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2} de l'ion Nd³⁺ situées vers 900 et 1100 nm ($11000 - 9000 \text{ cm}^{-1}$). Des hypothèses sur les mécanismes de transfert d'énergie au sein de la matrice et vers les ions Ln³⁺ ont été émises afin d'expliquer les différences d'aire totale de PL constatées pour les 4 combinaisons matrice/dopant. Ces hypothèses suggèrent que le piège à exciton *STE* présent dans l'anatase a un rôle positif ou négatif suivant le dopant considéré. Dans le cas du dopant Nd³⁺, le *STE* pourrait entrer en compétition avec le transfert d'énergie et diminuer le nombre d'excitons disponibles (fig. 5a) tandis qu'il pourrait être responsable d'un transfert d'énergie coopératif dans le cas de l'ion Yb³⁺ (fig. 5b). Le meilleur transfert d'énergie observé pour le couple R-TiO₂/Nd³⁺ est probablement dû au recouvrement des orbitales $4f$ des niveaux de l'ion Nd³⁺ avec les orbitales $2p$ de l'oxygène et/ou $3d$ du titane.

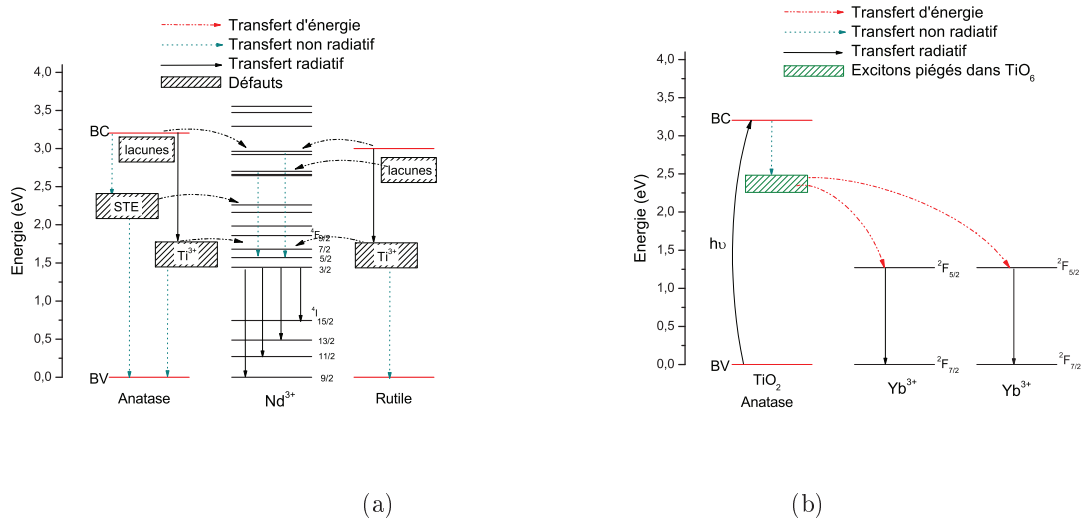


figure 5: (a) Représentation schématique des transferts d'énergie et des transferts radiatifs et non radiatifs pouvant prendre place entre les niveaux excités de l'ion Nd^{3+} et les niveaux de défauts présents dans les matrices A- $\text{TiO}_2(004)$ et R- $\text{TiO}_2(200)$ (b) Mécanisme de transfert coopératif à partir du niveau de défaut STE vers deux ions Yb^{3+} .

La comparaison des quantités de PL émises par les films A- TiO_2 et R- TiO_2 dopé Nd^{3+} 1% et Yb^{3+} 0,7% a permis de classer les associations matrice/dopant les plus prometteuses pour la conversion $\text{UV} \rightarrow \text{PIR}$. La couche de conversion de photons UV ($\lambda_{exc} = 364\text{nm}$) en photons PIR (800-1100 nm) la plus efficace a été obtenue pour le film R- TiO_2 dopé Nd^{3+} (fig. 6a). Par ailleurs, nous avons mis en évidence une perte d'efficacité de PL des dopants insérés dans la matrice et une augmentation du transfert d'énergie matrice \rightarrow dopant avec l'élévation du taux de dopant. La conversion de photon $\text{UV} \rightarrow \text{PIR}$ ne peut donc pas être améliorée par le simple ajout de dopant actif en proportion plus élevée. Finalement, nous avons déterminé l'influence de la microstructure des films rutile sur la conversion de photon. Cette étude a montré l'intérêt d'utiliser un film épitaxié et de bonne qualité cristalline (fig. 6b).

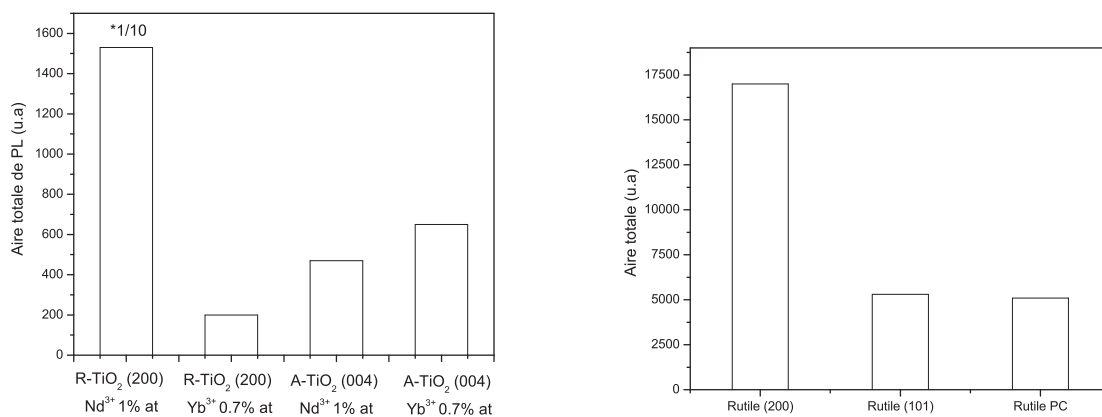


figure 6: (a) Aire totale de PL des films R- $\text{TiO}_2(200)$ et A- $\text{TiO}_2(004)$ dopés Yb^{3+} 0,7% et Nd^{3+} 1% et (b) Aire totale de la PL des films R- $\text{TiO}_2(200)$, R- $\text{TiO}_2(101)$, et R- $\text{TiO}_2(\text{PC})$ dopés Nd^{3+} 1%

La première étape du projet a démontré la possibilité de convertir des photons UV en photons PIR à partir d'une matrice hôte et d'un ion Ln^{3+} . Les principaux verrous et informations non accessibles sont répertoriés dans le cryptogramme (fig. 7). Dans le cas des couches de conversion réalisées à partir de $\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, nous n'avons pas pu quantifier le transfert d'énergie existant entre la matrice et les dopants. Pour un photon UV absorbé par la matrice, combien de photons sont émis par les dopants Ln^{3+} ?

La détermination des efficacités de conversion est réalisée dans la littérature à partir de mesures de temps de vie et les hypothèses avancées afin de déterminer ces efficacités sont discutables comme par exemple un taux de recombinaison radiatif de 100% pour des concentrations en dopant supérieur à 30%.

C'est pourquoi il est préférable de mesurer directement le gain ou la perte de rendement obtenu après l'intégration de la couche de conversion sur une cellule PV silicium. Cependant, la température utilisée pour la croissance des films TiO_2 est de 700°C et cette température peut entraîner une dégradation de la cellule photovoltaïque et de ces contacts métalliques. De plus les meilleurs résultats ont été obtenus pour un film épitaxié R- TiO_2 (200) réalisé sur saphir et cette qualité de film n'est pas atteignable par *PLD* sur du silicium.

En cas d'intégration de la couche mince de conversion sur une cellule PV silicium, il sera nécessaire de prendre en compte les effets optiques tels que:

- l'absorption dans l'UV et la transmission dans le proche infra-rouge de la matrice
- les pertes de PL dues à la géométrie de la couche
- les réflexions à l'interface de la cellule silicium et du film TiO_2

L'intégration de la couche de conversion nécessite une étude optique complète et il conviendra de réaliser un dispositif adapté et optimisé afin de déterminer l'influence de la couche de conversion sur le rendement de la cellule.

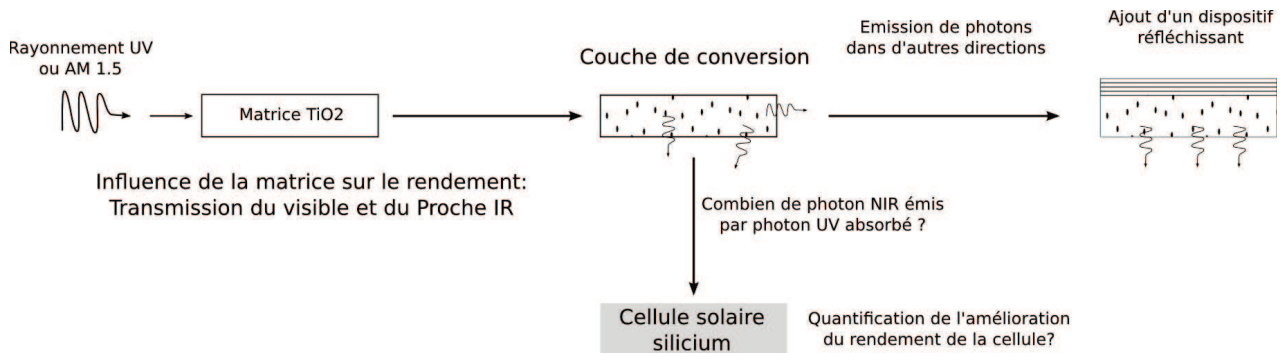


figure 7: Verrous et informations manquantes pour quantifier la conversion UV→NIR d'une couche de conversion et vérifier son influence sur l'amélioration du rendement d'une cellule PV

Les couches de conversion ont été étudiées dans un domaine restreint de composition et aucun codopage n'a été réalisé. Une optimisation de la quantité de dopant serait l'une des premières études à réaliser avant l'intégration sur une cellule photovoltaïque silicium. L'amélioration du transfert d'énergie matrice → dopant pourrait être réalisée à l'aide de l'ion Ce^{3+} déjà utilisé pour sensibiliser les ions Yb^{3+} . La large bande d'absorption de l'ion Ce^{3+} , très différente de celles des ions Pr^{3+} , Tm^{3+} et Tb^{3+} , semble idéale pour obtenir un recouvrement avec les orbitales O_{2p} de la matrice et un transfert d'énergie efficace entre la matrice et les ions Ln^{3+} . L'influence de la sous stoechiométrie en oxygène sur le transfert d'énergie n'a pas été abordée lors de ces travaux. Il serait intéressant de déterminer l'influence de la composition en oxygène sur les propriétés électriques et de photoluminescence de films $\text{TiO}_x:\text{Ln}^{3+}$. Ces couches minces multifonctionnelles pourraient être utilisées à la fois en tant qu'électrode transparente et couche de conversion.

Annexes

Annexe 1 - Caractéristiques structurales et fiches JCPDS des polymorphes TiO_x

Table 5.8: Polymorphes TiO_x

Stœchiométrie	Phase	Groupe d'espace	Paramètres de maille (nm,°)						Fiche JCPDS	Ref
			a	b	c	α	β	γ		
	Anatase	I41/amd (141)	3.79		9.51				21-1272	[195]
TiO_2	Rutile	P42/mnm (136)	4.59		2.96				21-1276	[196]
	Brookite	Pbca (61)	5.46	9.18	5.14				29-1360	
TiO_2	β	Pbcn	4.53	5.50	4.90				21-1236	
Haute pression	Baddeleyite	P21/c	4.64	4.76	4.81		99.2			[142]
	Anasovite		3.75	9.47	9.73					
$\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$	Ti_4O_7	I-1	5.60	7.12	12.46	95.05	95.18	108.77	50-0787	[197]
	Ti_5O_9	I-1	5.57	7.12	8.87	97.55	112.34	108.50	11-193	[198]
Ti_3O_5	γ	$C_{2/c}$	9.97	5.07	7.18		109.86		40-0806	[143]
	HT α	$C_{2/m}$	9.82	3.77	9.89		91.19			
	BT β	$C_{2/m}$	9.75	3.80	9.43		93.11			
Ti_2O_3		R-3c	5.13		13.66			120	10-0063	
TiO		P6/mmm (191)	4.99		2.88			120	12-0754	
Ti_2O			2.96		4.85			120	11-218	[140]

Annexe 2 - Théorie générale de l'effet Hall

La technique de mesures par effet hall permet de déterminer la résistivité, la mobilité et la concentration des porteurs à partir de mesures par le principe d'effet hall, ainsi que le type de porteur majoritaire de la couche (type p ou type n) [199].

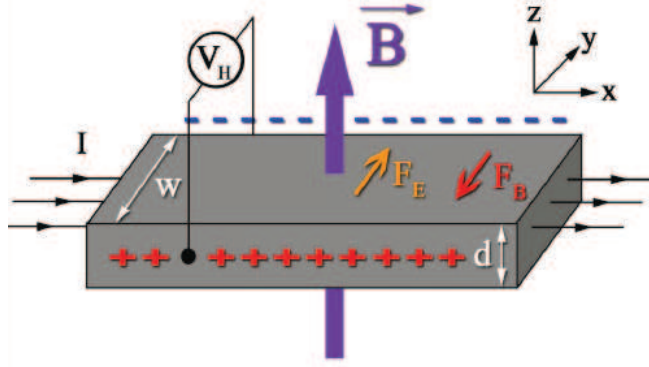


FIGURE 5.53 – Représentation schématique de l'effet Hall dans un barreau semi-conducteur

Considérons un barreau semi-conducteur uniformément dopé comme celui présenté sur la figure 5.53 dans le système de coordonnées indiqué. Un courant électrique positif I traverse le barreau de la gauche vers la droite. Un champ magnétique uniforme B_z vertical et perpendiculaire au barreau est alors appliqué : il en résulte l'apparition d'une force électromagnétique $F_B = -eB_z v_x$ (force de Lorentz) où e est la charge électronique et v_x la vitesse de dérive des porteurs. Cette force génère un déplacement d'électrons, il apparaît une concentration de charges négatives sur l'un des côtés du barreau ainsi qu'un déficit de charges négatives du côté opposé. Cette distribution de charge donne naissance à un champ électrique E_y . Ce dernier est responsable d'une force électrique qui agit sur les électrons $F_E = -eE_y$ (force de Coulomb). La migration des charges s'arrête lorsque l'équilibre est atteint, c'est à dire quand la somme des deux forces est nulle (deuxième loi de Newton)

On obtient alors :

$$E_y = -B_z v_x \quad (5.1)$$

Il règne entre les faces opposées du barreau une tension $V_H = E_y w$ appelée tension de Hall. Dès lors, à partir de l'équation 5.1, on obtient $V_H = -B_z v_x w$, et comme la vitesse des électrons est directement liée au courant électrique I_x par la relation $I_x = eN S v_x$ où N est le nombre de porteur de charge par m^3 et S la section du barreau ($S = wd$), on peut alors déduire l'équation suivante :

$$V_H = -\frac{I_x B_z}{eN d} \quad (5.2)$$

La tension de Hall V_H étant proportionnelle à la fois au courant électrique I_x , au champ magnétique B_z et à l'épaisseur du barreau d , on introduit un coefficient R_H appelé coefficient de Hall tel que :

$$R_H = -\frac{1}{eN} \quad (5.3)$$

Ce résultat est remarquable car il permet de déterminer une grandeur microscopique (nombre de porteurs de charge) à partir d'une mesure macroscopique (tension de Hall). Selon le type de porteur de charge la tension de Hall sera positive ou négative, ainsi on peut déterminer le type de dopage du matériau étudié. Pour réaliser une mesure, il faut d'abord réaliser un contact ohmique sur l'échantillon. Des plots d'or sont déposés aux quatre coins des films. La résistance de la couche obtenue par la méthode de mesure 'Van der Pauw' [200]. Les films minces ont tous la même dimensions de 1 cm^2 . Les mesures RBS ou images MEB en coupe transversale permettent de déterminer l'épaisseur de nos échantillons.

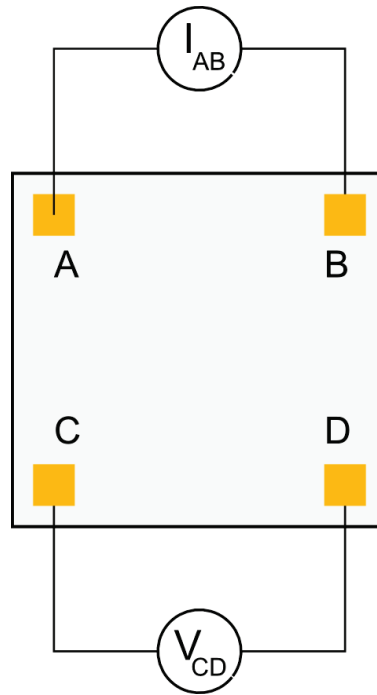


FIGURE 5.54 – Van der Pauw

Prenons un échantillon de forme quelconque, d'épaisseur d et de résistivité ρ (en $\Omega.cm$). Sur les bords de cet échantillon, quatre contacts A, B, C et D de très petite taille (cf. figure 5.54) sont réalisés. On définit la résistance $R_{AB,CD}$ comme étant la différence de potentiel $V_D - V_C$ mesurée entre les contacts D et C par unité de courant à travers les contacts A et B et de façon similaire la résistance $R_{BC,DA}$. A partir de ces définitions, Van Der Pauw a démontré dans ses travaux [200, 201] la relation suivante :

$$e^{-\pi \frac{d}{\rho} R_{AB,CD}} + e^{-\pi \frac{d}{\rho} R_{BC,DA}} = 1 \quad (5.4)$$

La solution de cette équation est donnée par la relation suivante :

$$\rho = \frac{\pi.d}{\ln 2} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} f \left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right) \quad (5.5)$$

Ces relations sont donc valables dans le cas d'un échantillon de forme quelconque dont les contacts de petite taille sont disposés sur les bords. Toutefois, ces expressions se simplifient significativement si la géométrie de l'échantillon et si la position des contacts sont symétriques comme par exemple sur la figure 5.54. On a alors $R_{AB,CD} = R_{BCDA} = 1$ et un facteur de forme égal à 1. Ainsi, l'équation 5.5 se simplifie et la résistivité de l'échantillon est obtenue à partir de la relation :

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} R \quad (5.6)$$

Annexe 3 - Diagramme DRX des films de composition $\text{TiO}_{1.45}$ sur SrTiO_3 (100), LaAlO_3 (100) et Al_2O_3 (1-102)

Sur SrTiO_3 (100)

Sur SrTiO_3 (100), le film $\text{TiO}_{1.45}$ obtenu est polycristallin avec deux orientations préférentielles dont les raies de diffraction situées en $2\theta = 26,39^\circ$ et $2\theta = 38,33^\circ$ sont nettement plus intenses que les autres (fig. 5.55). En comparaison avec le film synthétisé sur $\text{SiO}_2(1,2\mu\text{m})/\text{Si}$, le pic situé en $2\theta = 38,33^\circ$ est le plus intense par rapport au pic situé en $2\theta = 26,39^\circ$. La position des pics de diffraction est proche de ceux obtenus sur le substrat $\text{SiO}_2(1,2\mu\text{m})/\text{Si}$ puisque le $\Delta 2\theta$ est de $\pm 0,1^\circ$ pour les pics les plus intenses et de $\pm 0,1 - 0,2^\circ$ pour les raies moins intenses. L'orientation préférentielle du plan situé en $2\theta = 38,33^\circ$ est probablement due à une stabilisation par épitaxie du film par rapport aux substrats.

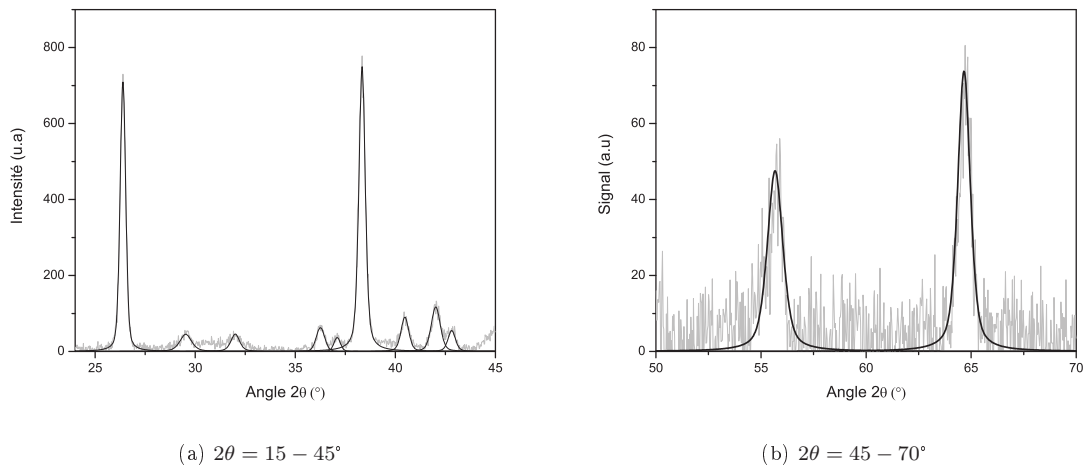


Figure 5.55: Diagramme DRX de $\text{TiO}_{1.45}/\text{SrTiO}_3$ (100)

Table 5.9: Position 2θ , largeur à mi-hauteur et intensité relative des pics de diffraction du film $\text{TiO}_{1.45}$ obtenu sur SrTiO_3 (100)

2θ (°)	$fwhm$ (°)	I_{exp} (%)	2θ (°)	$fwhm$ (°)	I_{exp} (%)	2θ (°)	$fwhm$ (°)	I_{exp} (%)
26,39	0,33	95	37,09	0,38	5	42,82	0,44	7
29,52	0,69	6	38,33	0,38	100	55,67	0,71	9
32,00	0,51	6	40,48	0,46	12	64,66	0,87	10
36,26	0,49	8	42,02	0,53	16			

Sur LaAlO_3 (100) et Al_2O_3 (1-102)

Les films obtenus sur LaAlO_3 (100) et Al_2O_3 (1-102) sont également polycristallins. Comme pour les films $\text{TiO}_{1.45}$ précédemment étudiés, on observe des pics intenses à $2\theta = 26,35^\circ$ et $2\theta = 38,24^\circ$ et $2\theta = 38,09^\circ$. Deux pics situés à $2\theta = 36,36^\circ$ et $2\theta = 37,04^\circ$, également présents dans le cas des substrats de SrTiO_3 (100) et de

$\text{SiO}_2(1.2\mu\text{m})/\text{Si}$, apparaissent avec une intensité relative de 80 et 63 % par rapport au pic principal situé à $2\theta = 38,24^\circ$. Par ailleurs, les pics de diffraction de faible intensité situés en $2\theta = 42,12^\circ$ et $2\theta = 42,80^\circ$ ont également été repertoriés dans les films formés sur SrTiO_3 et de SiO_2/Si .

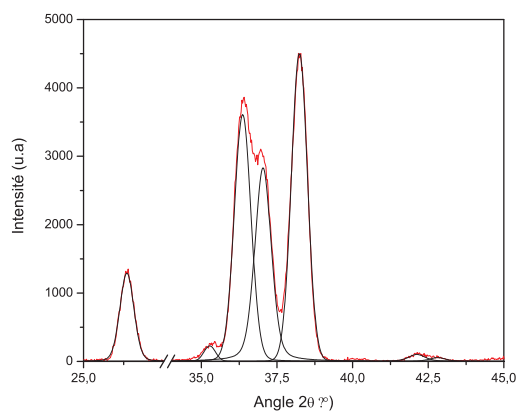
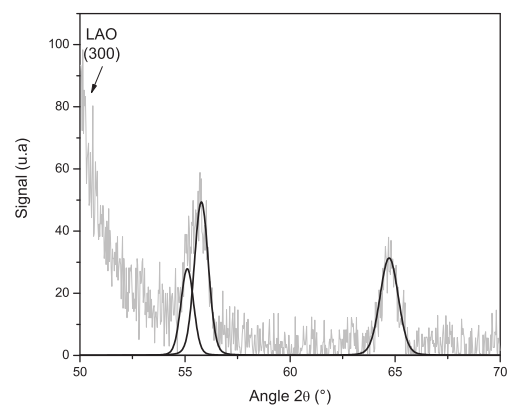
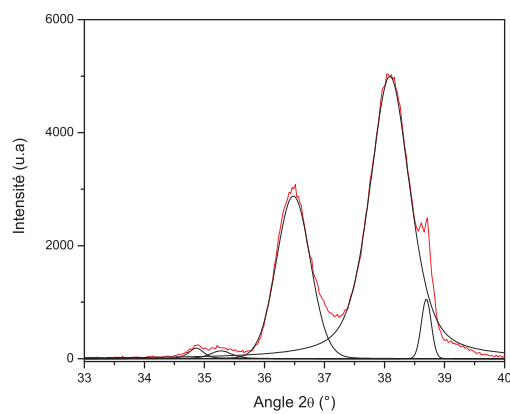
(a) $\text{TiO}_{1.45}/\text{LaAlO}_3$ (b) $\text{TiO}_{1.45}/\text{LaAlO}_3$ (c) $\text{TiO}_{1.45}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1-102)Figure 5.56: Diagramme DRX de $\text{TiO}_{1.45}/\text{LaAlO}_3$ (100)

Table 5.10: Position, largeur à mi-hauteur et intensité relative des pics de diffraction de la phase $\text{TiO}_{1.45}$ obtenus sur LaAlO_3 (100) et Al_2O_3 (1-102)

$\text{TiO}_{1.45}/\text{LaAlO}_3(100)$			$\text{TiO}_{1.45}/\text{Al}_2\text{O}_3(1-102)$		
Angle 2θ	$fwhm(^{\circ})$	Ir	Angle 2θ	$fwhm(^{\circ})$	Ir
26.35	0.51	29	*	*	*
35.27	0.45	5	34.86	0.30	4
36.36	0.65	80	35.28	0.42	3
37.04	0.64	63	36.48	0.66	58
38.24	0.62	100	38.09	0.78	100
42.12	0.65	2	38.69	0.2	21
42.80	0.63	1	44.98	0.2	4
55.11	0.70	< 1	*	*	*
55.78	0.77	< 1	*	*	*
64.71	1.02	< 1	64.83	1.14	< 1

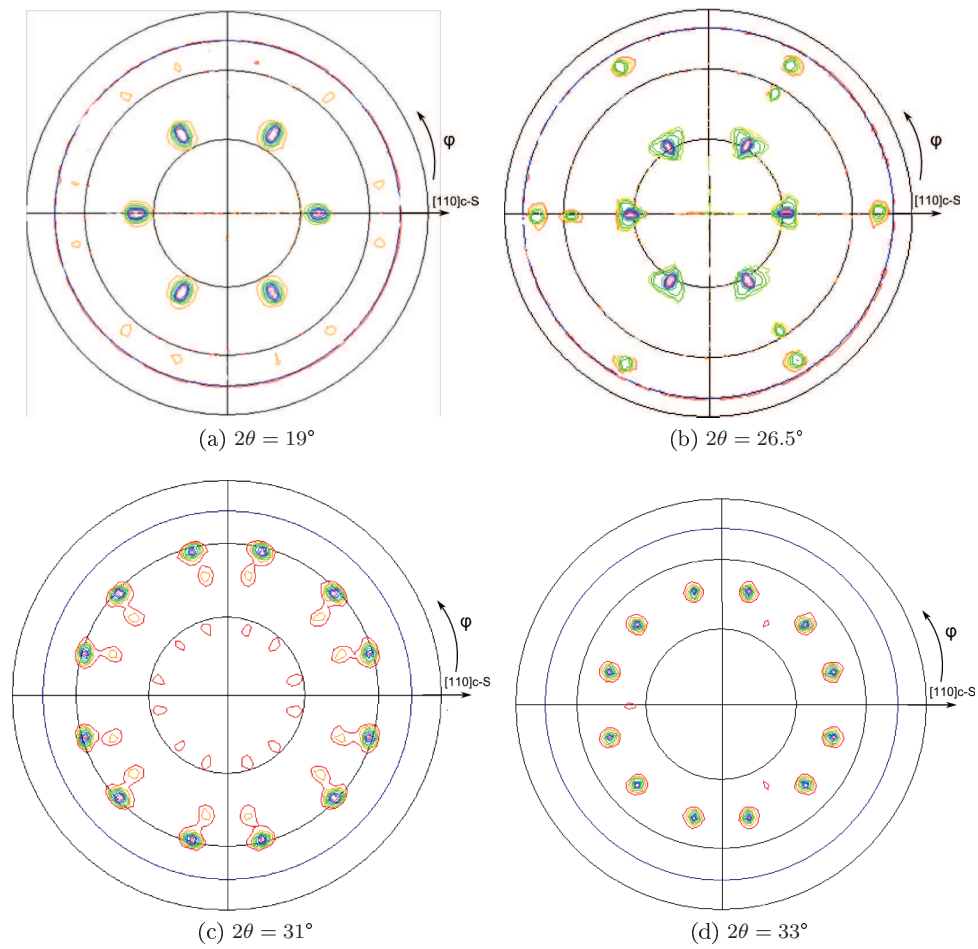
Annexe 4 - Figures de pôles du film $\text{TiO}_{1.45}$ épitaxié sur Al_2O_3 (0001)

Figure 5.57:

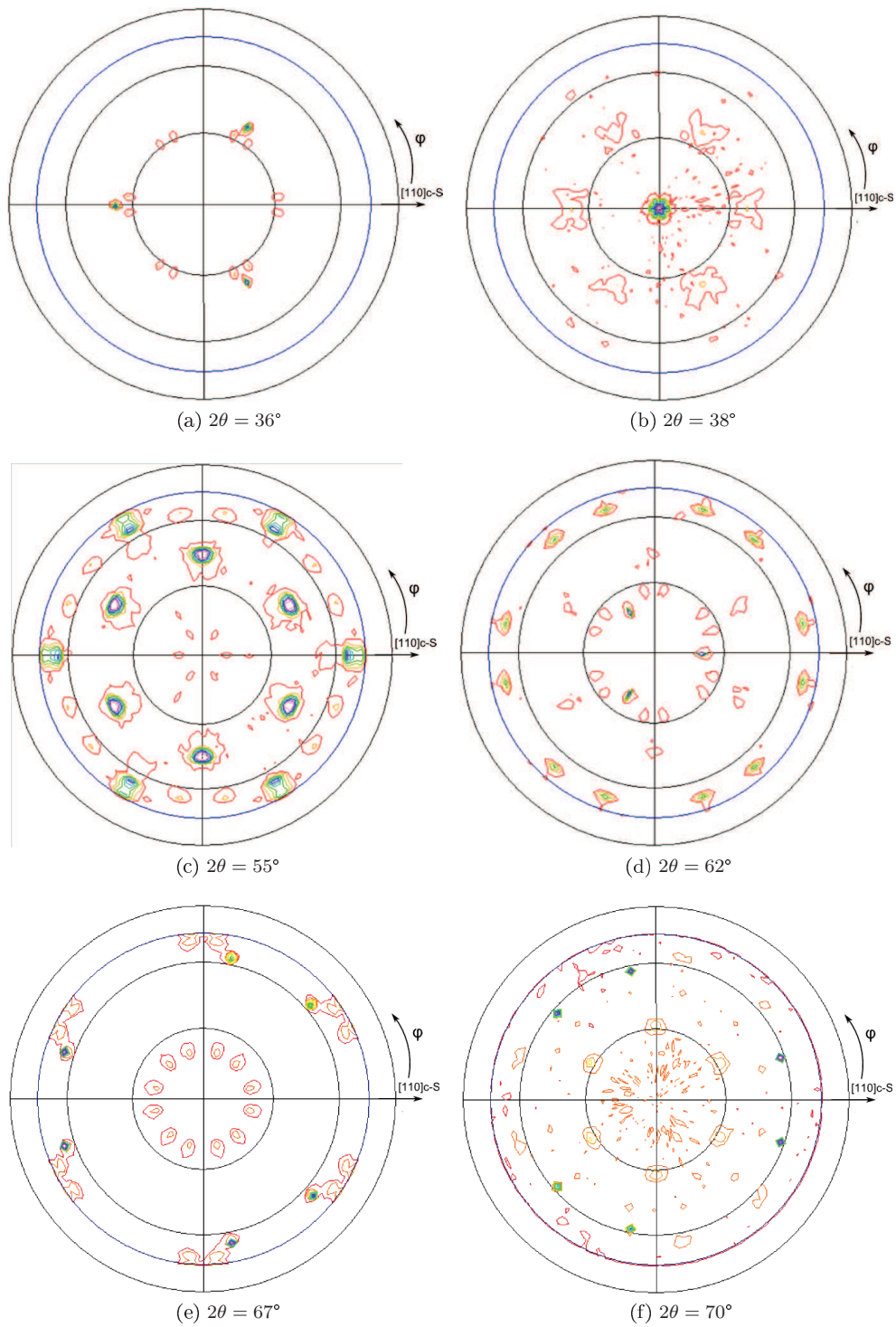


Figure 5.58:

Annexe 5 - Comparaison des phases TiO_x avec les raies du diagramme DRX "réduit" du film $TiO_{1.45}$ épitaxié sur Al_2O_3 (0001)

Phases de Magnéli

Parmi les phases de Magnéli répertoriées, les phases Ti_4O_7 [197], Ti_5O_9 [198] et Ti_7O_{13} [202] sont représentées sur la figure 5.59. On peut exclure la phase Ti_4O_7 et Ti_7O_{13} car elle ne présente pas de pics de diffraction vers $2\theta = 19^\circ 33'$ et vers $2\theta = 31^\circ 33'$. Les mêmes vérifications ont été faites pour les phases de Magnéli Ti_8O_{15} , Ti_9O_{17} sans succès (non présentés ici).

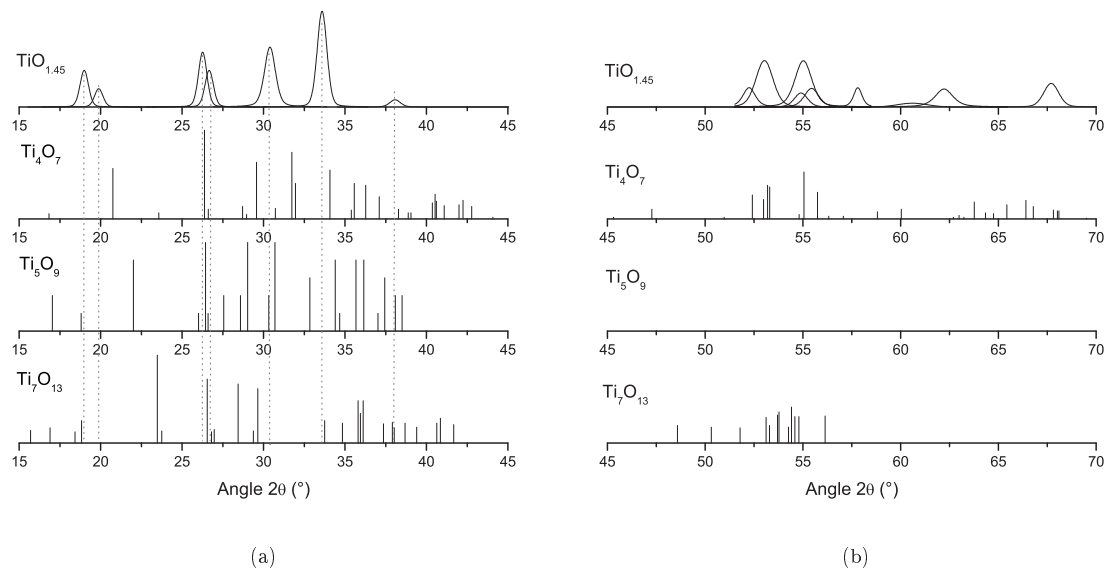


FIGURE 5.59 – Comparaison des pics de diffraction des phases de Magnéli avec ceux du film $TiO_{1.45}/Al_2O_3$ (0001)

Le calcul des angles $\psi_{théo}$ par rapport au plan de texture (200) ($2\theta = 38,10^\circ$) de la phase Ti_5O_9 pour les plans (1-10)/(1-1-1), (1-20)/(11-2)/(02-1), (01-3) pour $2\theta = 18,5^\circ$, $26,5^\circ$ et $33,0^\circ$ est de $43,4^\circ/64,3^\circ$, $72,7^\circ/57,6^\circ/77,6^\circ$, $117,5^\circ$ respectivement et ces angles $\psi_{théo}$ sont différents. Une fois de plus, les angles $\psi_{théo}$ et ψ_{exp} sont complètement différents et on peut écarter la phase Ti_5O_9 .

Ti_2O_3 , TiO , Ti_2O ($x=1,5$; 1 ; $0,5$)

Les diagrammes DRX représentatifs des phases Ti_2O_3 , TiO , Ti_2O [203] sont illustrés sur la figure 5.60. La plage angulaire $2\theta = 15 - 32^\circ$, pour les phases Ti_2O_3 et Ti_2O , ne présente qu'un seul pic de diffraction chacun, tandis que le film $TiO_{1.45}$ en contient cinq dans cette plage angulaire. Pour la phase TiO , les pics sont très proches de notre film, mais le pic le plus intense situé à $2\theta = 33,61^\circ$ n'est pas présent. On peut donc écarter ces trois phases.

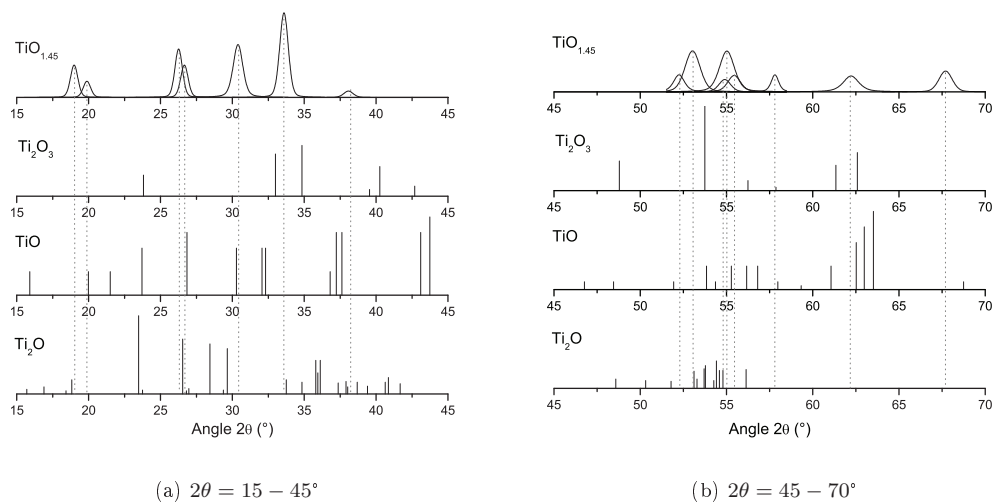


FIGURE 5.60 – Comparaison des pics de diffraction des phases Ti_2O_3 , TiO et Ti_2O avec ceux du film $\text{TiO}_{1.45}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001)

$\text{Ti}_3\text{O}_5(\alpha, \beta)$

Il existent plusieurs polymorphes Ti_3O_5 . L'absence de raie de diffraction en $2\theta = 19^\circ$ et $2\theta = 26,5^\circ$ permet d'éliminer $\alpha\text{-Ti}_3\text{O}_5$ (fig.5.61) ce qui est cohérent avec la littérature puisque la phase α est la phase haute température de $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ dont la transition de phase $\beta \Leftrightarrow \alpha$ est située à une température de 450 K [204].

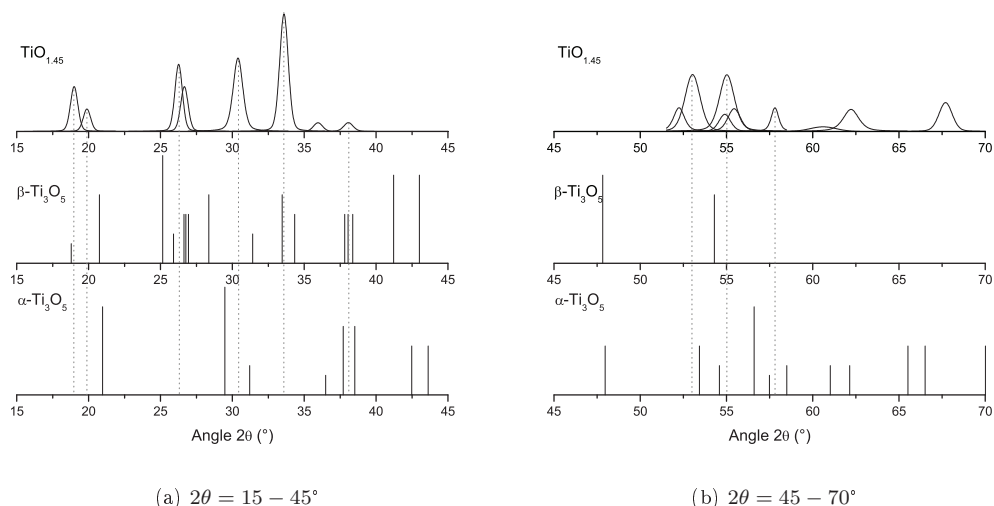


FIGURE 5.61 – Comparaison des pics de diffraction des phases α et $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ avec ceux du film $\text{TiO}_{1.45}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001)

Pour la phase β -Ti₃O₅, on note la présence des pics intenses situés en $2\theta = 26,50^\circ$ et $2\theta = 33,61^\circ$. Par contre, aucun pic n'est repertorié vers $2\theta = 30^\circ$ et les intensités relatives des pics repertoriés ne correspondent pas aux intensités relatives obtenues pour notre film TiO_{1.45}. De plus, le calcul des angles $\psi_{théo}$ du plan (20-3) situés à $2\theta = 33,47^\circ$ par rapport aux plans de texture (004), (311) et (401) ($2\theta \approx 38^\circ$) mène à des angles $\psi_{théo} = 31,7^\circ; 50,9^\circ; 40,7^\circ$, respectivement. Les valeurs de ces angles sont également loin de l'angle ψ_{exp} de $47,2^\circ$. On peut donc exclure les phases β et α -Ti₃O₅.

Bibliographie

- [1] Zhao, J. ; Wang, A. ; Green, M. A. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* **1999**, 7, 471–474.
- [2] King, R. R. ; Law, D. C. ; Edmondson, K. M. ; Fetzer, C. M. ; Kinsey, G. S. ; Yoon, H. ; Sherif, R. A. ; Karam, N. H. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 183516.
- [3] Bouchard, R. J. ; Gillson, J. *Mat. Res. Bull.* **1972**, 7, 873–878.
- [4] Wu, M. K. ; Ashburn, J. ; Torng, C. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58, 908–910.
- [5] Furubayashi, Y. ; Hitosugi, T. ; Yamamoto, Y. ; Inaba, K. ; Kinoda, G. ; Hirose, Y. ; Shimada, T. ; Hasegawa, T. *Applied Physics Letters* **2005**, 86, 252101.
- [6] Kim, H. ; Gilmore, C. M. ; Pique, A. ; Horwitz, J. S. ; Mattoussi, H. ; Murata, H. ; Kafafi, Z. H. ; Chrisey, D. B. *Journal of Applied Physics* **1999**, 86, 6451–6461.
- [7] H. Kawazoe, H. H. M. K. H. Y., M. Yasukawa ; Hosono, H. *Nature* **1997**, 389, 939.
- [8] Kudo, A. ; Yanagi, H. ; Hosono, H. ; Kawazoe, H. *Applied Physics Letters* **1998**, 73, 220–222.
- [9] Ueda, K. ; Takafuji, K. ; Hiramatsu, H. ; Ohta, H. ; Kamiya, T. ; Hirano, M. ; Hosono, H. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3692–3695.
- [10] Y. Matsumoto, T. S. T. H. T. F. M. K. P. A. T. C. S. K., M. Murakami ; Koinuma, H. *Science* **2001**, 291, 854.
- [11] Kim, D. H. ; Yang, J. S. ; Lee, K. W. ; Bu, S. D. ; Kim, D.-W. ; Noh, T. W. ; Oh, S.-J. ; Kim, Y.-W. ; Chung, J.-S. ; Tanaka, H. ; Lee, H. Y. ; Kawai, T. ; Won, J. Y. ; Park, S. H. ; Lee, J. C. *Journal of Applied Physics* **2003**, 93, 6125–6132.
- [12] R. L. Hoffman, B. J. N. ; Wager, J. F. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 733–735.
- [13] Katayama, J. ; Ito, K. ; Matsuoka, M. ; Tamaki, J. *Journal of Applied Electrochemistry* **2004**, 34, 687–692.
- [14] Mais, N. ; Reithmaier, J. P. ; Forchel, A. ; Kohls, M. ; Spanhel, L. ; Muller, G. *Applied Physics Letters* **1999**, 75, 2005–2007.
- [15] Ting, C.-C. ; Chen, S.-Y. ; Hsieh, W.-F. ; Lee, H.-Y. *Journal of Applied Physics* **2001**, 90, 5564–5569.
- [16] Bahtat, A. ; Bouazaoui, M. ; Bahtat, M. ; Mugnier, J. *Optics Communications* **1994**, 111, 55 – 60.
- [17] Richards, B. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, 90, 2329–2337.
- [18] Nistor, M. ; Gherendi, F. ; Mandache, N. B. ; Hebert, C. ; Perriere, J. ; Seiler, W. *Journal of Applied Physics* **2009**, 106, 103710.
- [19] Noun, W. ; Berini, B. ; Dumont, Y. ; Dahoo, P. R. ; Keller, N. *J. Appl. Phys.* **2007**, 102, 063709.
- [20] Herranz, G. ; Sánchez, F. ; Martínez, B. ; Fontcuberta, J. ; García-Cuenca, M. V. ; Ferrater, C. ; Varela, M. ; Levy, P. *Eur. Phys. J. B* **2004**, 40, 439.
- [21] Chrisey, D. ; Hubler, G. *Pulsed laser deposition of thin films* ; Wiley, New York, 1994.

- [22] Yang, J. Y. ; Li, W. S. ; Li, H. ; Sun, Y. ; Dou, R. F. ; Xiong, C. M. ; He, L. ; Nie, J. C. *Applied Physics Letters* **2009**, *95*, 213105.
- [23] R., R. ; D.G., S. *MRS Bulletin* **2008**, *33*, 1006–1014.
- [24] Tate, J. ; Jayaraj, M. K. ; Draeseke, A. D. ; Ulbrich, T. ; Sleight, A. W. ; Vanaja, K. A. ; Nagarajan, R. ; Wager, J. F. ; Hoffman, R. L. *Thin Solid Films* **2002**, *411*, 119 – 124.
- [25] Ueda, J. ; Tanabe, S. *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 043101–5.
- [26] M. Joseph, H. T. ; Kawai, T. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, *38*, L166.
- [27] Triboulet, R. ; Perrière, J. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2003**, *47*, 65.
- [28] Lu, J. G. ; Ye, Z. Z. ; Yuan, G. D. ; Zeng, Y. J. ; Zhuge, F. ; Zhu, L. P. ; Zhao, B. H. ; Zhang, S. B. *Applied Physics Letters* **2006**, *89*, 053501.
- [29] Yanagi, H. ; Ueda, K. ; Ohta, H. ; Orita, M. ; Hirano, M. ; Hosono, H. *Solid State Communications* **2001**, *121*, 15–17.
- [30] Sbaï, N. ; Perrière, J. ; Seiler, W. ; Millon, E. *Surface Science* **2007**, *601*, 5649 – 5658.
- [31] Sbai, N. ; Perriere, J. ; Gallas, B. ; Millon, E. ; Seiler, W. ; Bernard, M. C. *Journal of Applied Physics* **2008**, *104*, 033529.
- [32] S.X. Zhang, W. Y. H. X. S. B. O., S. Dhar ; Venkatesan, T. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 112113.
- [33] Trupke, T. ; Green, M. A. ; Würfel, P. *Journal of Applied Physics* **2002**, *92*, 1668–1674.
- [34] Shpaisman, H. ; Niitsoo, O. ; Lubomirsky, I. ; Cahen, D. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2008**, *92*, 1541–1546.
- [35] V. Badescu, A. M. B., A. D. Vos ; Szymanska, A. *J. Phys. D : Appl. Phys.* **2007**, *40*, 341–352.
- [36] A. De Vos, A. S. ; Badescu, V. *Energy Convers. Manage.* **2009**, *50*, 328–336.
- [37] Conibeer, G. *Materials Today* **2007**, *10*, 42–50.
- [38] Bryan M. Van der Ende, L. A. ; Meijerink, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 11081–11095.
- [39] Chen, D. ; Wang, Y. ; Yu, Y. ; Huang, P. ; Weng, F. *Journal of Applied Physics* **2008**, *104*, 116105.
- [40] Lakshminarayana, G. ; Qiu, J. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *481*, 582 – 589.
- [41] B. M. Van der Ende, L. A. ; Meijerink, A. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3073–3077.
- [42] Frindell, K. L. ; Bartl, M. H. ; Robinson, M. R. ; Bazan, G. C. ; Popitsch, A. ; Stucky, G. D. *Journal of Solid State Chemistry* **2003**, *172*, 81 – 88.
- [43] Jia, C. W. ; Xie, E. Q. ; Zhao, J. G. ; Sun, Z. W. ; Peng, A. H. *Journal of Applied Physics* **2006**, *100*, 023529.
- [44] Kiisk, V. ; Reedo, V. ; Sild, O. ; Sildos, I. *Optical Materials* **2009**, *31*, 1376 – 1379 ; Proceedings of the 2nd International Workshop on Photoluminescence in Rare Earths : Photonic Materials and Devices (PRE'07).
- [45] Richards, B. *Prog. Photovolt.* **2004**, *12*, 253–281.
- [46] Fujishima, A. ; Honda, K. *Nature* **1972**, *238*, 37–38.
- [47] Wang, Z. ; Hu, X. *Thin Solid Films* **1999**, *352*, 62–65.
- [48] O'Regan, B. ; Graetzel, M. *Nature* **1991**, *336*, 737–739.
- [49] Fujimoto, M. ; Koyama, H. ; Konagai, M. ; Hosoi, Y. ; Ishihara, K. ; Ohnishi, S. ; Awaya, N. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 223509.
- [50] Tang, H. ; Prasad, K. ; Sanjinès, R. ; Schmid, P. ; Lévy, F. *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 2042–2047.
- [51] M, N. A. ; Holcomb, D. F. *Rev. Mod. Phys.* **1968**, *40*, 815.

- [52] Breckenridge, R. G. ; Hosler, W. R. *Phys. Rev.* **1953**, *91*, 793.
- [53] C.Legrand-Buscema ; Malibert, C. ; Bach, S. *Thin Solid Films* **2002**, *418*, 79–84.
- [54] Jung, C.-K. ; Lee, S. ; Boo, J.-H. ; Ku, S.-J. ; K.-S. ; Yu, J.-W. L. *Surface and Coatings Technology* **2003**, *174-175*, 296–302.
- [55] Modes, T. ; Scheffel, B. ; Metzner, C. ; Zywitzki, O. ; Reinhold, E. *Surface and Coatings Technology* **2005**, *200*, 306–309.
- [56] Sonawane, R. ; Hegde, S. ; Dongare, M. *Materials Chemistry and Physics* **2002**, *77*, 744–750.
- [57] Jung, H. S. ; Lee, J.-K. ; Lee, J. ; Kang, B. S. ; Jia, Q. ; Nastasi, M. *J. Phys. Chem.* **2008**, *112*, 4205–4208.
- [58] Burgess, D. ; Hotsenpiller, P. M. ; Anderson, T. ; Hohman, J. *Journal of Crystal Growth* **1996**, *166*, 763–768.
- [59] Cho, M. ; Lee, G. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 5877–5880.
- [60] Mardare, D. ; Tasca, M. ; Delibas, M. ; Rusu, G. I. *Applied Surface Science* **2000**, *156*, 200–206.
- [61] Que, W. ; Uddin, A. ; Hu, X. *Journal of Power Sources* **2006**, *159*, 353–356.
- [62] Vives, S. ; Meunier, C. ; Boubekour, N. ; Kersale, Y. ; Giordano, V. *Applied Surface Science* **2007**, *253*, 7131–7135.
- [63] Yamamoto, S. ; Sumita, T. ; Sugiharuto ; Miyashita, A. ; Naramoto, H. *Thin Solid Films* **2001**, *401*, 88 – 93.
- [64] Kennedy, R. J. ; Stampe, P. A. *Journal of Crystal Growth* **2003**, *252*, 333 – 342.
- [65] Rupperecht, G. *Z. Phys.* **1954**, 504.
- [66] Ginley, D. ; Bright, C. *MRS Bull.* **2000**, *25*, 15.
- [67] Hamberg, I. ; Granqvist, C. G. *J. Appl. Phys.* **1986**, *60*, 123.
- [68] H. Ohta, H. M. ; Hirano, M. ; Narushima, S. ; kamiya, T. ; Hosono, H. *Applied Physics Letters* **2003**, *82*, 823.
- [69] Ohta, H. ; Kawamura, K. ; Orita, M. ; Hirano, M. ; Sarukura, N. ; Hosono, H. *Applied Physics Letters* **2000**, *77*, 475.
- [70] Ohta, H. ; Hirano, M. ; Nakahara, K. ; Maruta, H. ; T.Tanabe ; Kamiya, T. ; Hosono, H. *Applied Physics Letters* **2003**, *83*, 1029.
- [71] Tanaka, H. ; Shimakawa, T. ; Miyata, T. ; Sato, H. ; Minami, T. *Applied Surface Science* **2005**, *244*, 568–572.
- [72] Ohta, H. ; Orita, M. ; Hirano, M. ; Tanji, H. ; Kawazoe, H. ; Hosono, H. *Applied Physics Letters* **2000**, *76*, 2740–2742.
- [73] et al, O. K. *Thin solid films* **1999**, *351*, 247–253.
- [74] Gupta, R. ; et al *Materials letters* **2008**.
- [75] Kim, H. ; et al *Thin solid film* (**2008**, *516*, 5052–5056.
- [76] Dabney, M. S. ; van Hest, M. F. ; Teplin, C. W. ; Arenkiel, S. P. ; Perkins, J. D. ; Ginley, D. S. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 4133–4138.
- [77] Zhang, S. X. ; Kundaliya, D. C. ; Yu, W. ; Dhar, S. ; Young, S. Y. ; Salamanca-Riba, L. G. ; Ogale, S. B. ; Vispute, R. D. ; Venkatesan, T. *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 013701–4.
- [78] Hitosugi, T. ; Ueda, A. ; Nakao, S. ; Yamada, N. ; Furubayashi, Y. ; Hirose, Y. ; Shimada, T. ; Hasegawa, T. *Applied Physics Letters* **2007**, *90*, 212106.
- [79] Shigesato, Y. ; Paine, D. C. ; Haynes, T. E. *J. Appl. Phys.* **1993**, *73*, 3805.
- [80] Tsurumi, T. ; Nishizawa, S. ; Ohashi, N. ; Ohgaki, T. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, *38*, 3682.
- [81] Gillispie, M. A. ; van Hest, M. F. A. M. ; Dabney, M. S. ; Perkins, J. D. ; Ginley, D. S. *Journal of Applied Physics* **2007**, *101*, 033125.

- [82] Sacerdoti, M.; Dalconi, M. C.; Carotta, M. C.; Cavicchi, B.; Ferroni, M.; Colonna, S.; Vona, M. L. D. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 1781.
- [83] D. Kurita and, S. O.; Sugiura, K.; Ohta, H.; Koumoto, K. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 096105.
- [84] Burstein, E. *Phys. Rev.* **1954**, *93*, 632.
- [85] Moss, T. S. *Proc. Phys. Soc. London* **1954**, *Sect. B 67*, 775.
- [86] Sato, H.; Minami, T.; Takata, S.; Yamada, T. *Thin Solid Films* **1993**, *236*, 27.
- [87] S.B., Z.; S.H., W.; A., Z. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 075205.
- [88] Yanagi, H.; ichiro Inoue, S.; Ueda, K.; Kawazoe, H.; Hosono, H.; Hamada, N. *Journal of Applied Physics* **2000**, *88*, 4159–4163.
- [89] Ueda, K.; Hase, T.; Yanagi, H.; Kawazoe, H.; Hosono, H.; Ohta, H.; Orita, M.; Hirano, M. *Journal of Applied Physics* **2001**, *89*, 1790–1793.
- [90] Yanagi, H.; Hase, T.; Ibuki, S.; Ueda, K.; Hosono, H. *Applied Physics Letters* **2001**, *78*, 1583–1585.
- [91] Nagarajan, R.; Draeseke, A. D.; Sleight, A. W.; Tate, J. *Journal of Applied Physics* **2001**, *89*, 8022–8025.
- [92] Nagarajan, R.; Duan, N.; Jayaraj, M. K.; Li, J.; Vanaja, K. A.; Yokochi, A.; Draeseke, A.; Tate, J.; Sleight, A. W. *International Journal of Inorganic Materials* **2001**, *3*, 265 – 270.
- [93] Jayaraj, M. K.; Draeseke, A. D.; Tate, J.; Sleight, A. W. *Thin Solid Films* **2001**, *397*, 244 – 248.
- [94] Ryu, Y.; Lee, T.; White, H. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 1.
- [95] Fujitsu, S.; Hamada, T. *Journal of the American Society* **1994**, *77*, 12, 3281–3283.
- [96] Z., W.; J., T.; Y., C.; L., S.; W., Z.; L, T. *Jour. of Appl. Phys.* **2004**, *95*, 11, 7384–7386.
- [97] Kazuhiko, T.; Naoto, K. *Thin Solid Films* **2006**, *515*, 2415–2418.
- [98] Tonooka, K.; Bando, H.; Aiura, Y. *Thin Solid Films* **2003**, *445*, 327–331.
- [99] Izaki, M.; Shinagawa, T.; Mizuno, K.; Ida, Y.; Inaba, M.; Tasaka, A. *J. Phys D : Appl. Phys.* **2007**, *40*, 3326–3329.
- [100] Zhao, J. Z.; Liang, H. W.; Sun, J. C.; Bian, J. M.; Feng, Q. J.; Hu, L. Z.; Zhang, H. Q. .; Liang, X. P.; Luo, Y. M.; Du, G. T. *J. Phys D : Appl. Phys.* **2008**, *41*, 195110.
- [101] Xi, Y. Y.; Hsu, Y. F.; Djuricic, A. B.; Ng, A. M. C.; Chan, W. K.; Tam, H. L.; Cheah, K. W. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 113505–3.
- [102] Bian, J. M.; Li, X. M.; Zhang, C. Y.; Yu, W. D.; Gao, X. D. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 4070.
- [103] Green, M. A. *Prog. Photovolt. : Res. Appl.* **2002**, *10*, 55–61.
- [104] Shockley, W.; Queisser, H. J. *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 510–519.
- [105] Schaller, R. D.; Agranovich, V. M.; Klimov, V. I. *Nat. Phys.* **2005**, *1*, 189–194.
- [106] V. I. Klimov, J. N. M. A. I. B. J. A. M., S. A. Ivanov; Piryatinski, A. *Nature* **2007**, *447*, 441–446.
- [107] Trinh, M. T.; Houtepen, A. J.; Schins, J. M.; Hanrath, T.; Piris, J.; Knulst, W.; Goossens, A. P. L. M.; Siebbeles, L. D. A. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1713–1718.
- [108] Richard, B. S.; Shalav, A. *Synth. Met.* **2005**, *154*, 61–64.
- [109] Strümpel, C.; McCann, M.; Beaucarne, G.; Arkhipov, V.; Slaoui, A.; Svrcek, V.; del Cañizo, C.; Tobias, I. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2007**, *91*, 238 – 249.
- [110] Schüler, A.; Python, M.; del Olmo, M. V.; de Chambrier, E. *Solar Energy* **2007**, *81*, 1159 – 1165; CISBAT 2005.

- [111] Reda, S. *Acta Materialia* **2008**, *56*, 259 – 264.
- [112] Auzel, F. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 139–174.
- [113] Henderson, B. ; Imbusch, G. F. *Oxford University Press, Oxford* **1989**.
- [114] Wegh, R. ; Donker, H. ; van Loef, E. ; Oskam, K. ; Meijerink, A. *Journal of Luminescence* **2000**, *87-89*, 1017–1019.
- [115] Dieke, G. *Interscience, New York* **1968**.
- [116] Salley, G. M. ; Valiente, R. ; Güdel, H. U. *Phys. Rev. B : Condens. Matter Mater. Phys.* **2003**, *67*, 134111.
- [117] Dexter, D. L. *The Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 836–850.
- [118] Sommerdijk, J. L. ; Briland, A. ; Jager, A. W. D. *J. Lumin.* **1974**, *8*, 341–343.
- [119] Piper, W. W. ; DeLuca, J. A. ; Ham, F. S. *J. Lumin* **1974**, *8*, 344–348.
- [120] Hovel, H. ; Hodgson, R. ; Woodall, J. *Solar Energy Materials* **1979**, *2*, 19 – 29.
- [121] Vergeer, P. ; Vlugt, T. J. H. ; Kox, M. H. F. ; den Hertog, M. I. ; van der Eerden, J. P. J. M. ; Meijerink, A. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 014119–11.
- [122] Ye, S. ; Zhu, B. ; Liu, Y. ; Teng, Y. ; Lin, G. ; Lakshminarayana, G. ; Fan, X. ; Qiu, J. *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 063508–5.
- [123] L. Huang, R. J. Y. A. T. S., T. Yamashita ; Ohishi, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 131116.
- [124] Meijer, J.-M. ; Aarts, L. ; der Ende, B. M. V. ; Vlugt, T. J. H. ; Meijerink, A. *Physical Review B* **2010**, *81*, 035107.
- [125] Donne, A. L. ; Acciarri, M. ; Narducci, D. ; Marchionna, S. ; Binetti, S. *Progr. Photovolt : Res. Appl.* **2009**, *17*, 519–525.
- [126] Kiisk, V. ; Reedo, V. ; Karbowiak, M. ; Brik, M. G. ; Sildos, I. *Journal of Physics D : Applied Physics* **2009**, *42*, 125107.
- [127] Dijkkamp, D. ; Venkatesan, T. ; Wu, X. D. ; Shaheen, S. A. ; Jisrawi, N. ; Min-Lee, Y. H. ; McLean, W. L. ; Croft, M. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 619–621.
- [128] Schaaf, P. *Prog. Mater Sci.* **2002**, *47*, 1–161.
- [129] Willmott, P. R. ; Huber, J. R. *Rev. Mod. Phys.* **2000**, *72*, 315–328.
- [130] Craciun, V. ; Amirhaghi, S. ; Craciun, D. ; J. Elders, a. J. G. E. G. ; W.Boyd *Appl. Surf. Sci.* **1995**, *86*, 99–106.
- [131] Doolittle, L. R. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* **1985**, *9*, 344 – 351.
- [132] Tang, H. ; Prasad, K. ; Sanjines, R. ; Schmid, P. E. ; Levy, F. *Journal of Applied Physics* **1994**, *75*, 2042–2047.
- [133] Walczak, M. *Applied Surface Science* **2009**, *255*, 5267–5270.
- [134] Narayan, J. ; Dovidenko, K. ; Sharma, A. K. ; Oktyabrsky, S. *Journal of Applied Physics* **1998**, *84*, 2597–2601.
- [135] Willmott, P. ; Timm, R. ; Huber, J. *Appl. Surf. Sci.* **1998**, *105*, 127–129.
- [136] Hotsenpiller, P. A. M. ; Roshko, A. ; Lowekamp, J. B. ; Rohrer, G. S. *Journal of Crystal Growth* **1997**, *174*, 424 – 433 ; American Crystal Growth 1996 and Vapor Growth and Epitaxy 1996.
- [137] ito Kitazawa, S. ; Choi, Y. ; Yamamoto, S. ; Yamaki, T. *Thin Solid Films* **2006**, *515*, 1901 – 1904.
- [138] Zhu, M. ; Chikyow, T. ; Ahmet, P. ; Naruke, T. ; Murakami, M. ; Matsumoto, Y. ; Koinuma, H. *Thin Solid Films* **2003**, *441*, 140 – 144.
- [139] C. C. Hsieh, a. K. H. W. ; J. Y., J. ; Uen, T. ; Lin, J.-Y. ; Gou, Y. *Journal of Applied Physics* **2002**, *92*, 2518–2523.

- [140] Andersson *Acta Chem. Scand.* **1957**, *11*, 1653–1657.
- [141] Dewhurst, J.; Lowther, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, R3673–R3675.
- [142] Sato, H.; Endo, S.; Sugiyama, M.; Kikegawa, T.; Shimomura, O.; Kusaba, K. *Science*, *251*, 786–788.
- [143] Hong, S.; Asbrink, S. *Acta Cryst.* **1982**, *B38*, 2570–2576.
- [144] Zhang, S. X.; Kundaliya, D. C.; Yu, W.; Dhar, S.; Young, S. Y.; Salamanca-Riba, L. G.; Ogale, S. B.; Vispute, R. D.; Venkatesan, T. *Journal of Applied Physics* **2007**, *102*, 013701.
- [145] Mott, N. F. *J. Non-Cryst. Solids* **1968**, *1*, 1.
- [146] Lobstein, N.; Millon, E.; Hachimi, A.; Muller, J.; Alnot, M.; Ehrhardt, J. *Applied Surface Science* **1995**, *89*, 307–321.
- [147] Ardakani, H. *Thin Solid Films* **1994**, *248*, 234.
- [148] W.Meissner; Franz, H. *Mitteilung* **1930**, 558–559.
- [149] Lee, P. A.; Ramakrishnan, T. V. *Rev. Mod. Phys.* **1985**, *57*, 287–.
- [150] Liu, X. D.; Jiang, E. Y.; Li, Z. Q. *Journal of Applied Physics* **2007**, *102*, 073708.
- [151] Bhosle, V.; Tiwari, A.; Narayan, J. *Journal of Applied Physics* **2006**, *100*, 033713.
- [152] Bartholomew, R. F.; Frankel, D. R. *Physical Review* **1969**, *187*, 828–833.
- [153] G., A.; S., A.; A., M.; H.K, O.; K., K.; S., K. *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 3889–3889.
- [154] Ghosh, A. K.; Wakim, F. G.; R. R. Addiss, J. *Phys. Rev* **1969**, *184* number 3, 979.
- [155] Sha, J.; Li, Y.; T.Gessman; Schubert, E. *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 2627.
- [156] Fouassier, C.; Latourette, B.; Portier, J.; Hagenmul-ler, P. *Materials Research Bulletin* **1976**, *11*, 933–938.
- [157] Fouassier, C. *In R. Bruce King, Encyclopedia of Inorganic Chemistry Wiley, second edition 2005.*, *5*, pages 19841996.
- [158] Carnall, W. T.; Goodman, G. L.; Rajnak, K.; Rana, R. S. *The Journal of Chemical Physics* **1989**, *90*, 3443–3457.
- [159] Hosaka, N.; Sekiya, T.; Fujisawa, M.; Satoko, C.; Kurita, S. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1996**, *78*, 75 – 78.
- [160] Kropp, J. L.; Windsor, M. W. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1599.
- [161] Haas, Y.; Stein, G. *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 1093.
- [162] Bhatti, H. S. e. a. *J. Phys. D* **2006**, *39*, 1754.
- [163] Reed, E. D.; Moos, H. W. *Phys. Rev. B* **1973**, *8*, 980.
- [164] Ermeneux, F. S. e. a. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 3915.
- [165] van Dijk, J. M.; Schuurmans, M. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 5317–5323.
- [166] Güdel, H.; Pollnau, M. *J. Alloys Comp.* **2000**, *303-304*, 5317–5323.
- [167] Riseberg, L. A.; Moos, H. W. *Phys. Rev.* **1968**, *174*, 429.
- [168] Van Uitert, L. G.; Dearborn, E. F.; Rubin, J. J. *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 420.
- [169] S. Makishima, a. H. Y.; Tomotsu, T.; Shionoya, S. *J. Phys. Soc. Jpn* **1965**, *20*, 2147–2151.
- [170] V, K.; V, R.; O, S.; I, S. *Opt. Mater. at press* doi :10.1016/j.optmat.2008.10.016.
- [171] Hou, T.; Mao, J.; Pan, H.; Tu, M. *Journal of Nanoparticles Research* **2006**, *8*, 293–297.
- [172] Fernandez, I.; Cremades, A.; Piqueras, J. *Semiconductor Science and Technology* **2005**, *20*, 239.

- [173] Sanjines R, B. H. G. F. M. G., Tang H; F, L. *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 2945.
- [174] R, P.; A, C.; J, P. *J. Phys. : Condens. Matter* **2004**, *16*, S261.
- [175] Wua, J.-M.; Shiha, H. C.; Wu, W.-T.; Tsengc, Y.-K.; Chenc, I.-C. *J. Cryst. Growth* **2005**, *281*, 384.
- [176] Hosaka, N.; Sekiya, T.; Kurita, S. *Journal of Luminescence* **1997**, *72-74*, 874 – 875; *Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter*.
- [177] Kiisk, V.; Sildos, I.; Suisalu, A.; Aarik, J. *Thin Solid Films* **2001**, *400*, 130 – 133.
- [178] Zhang, W.; Zhang, M.; Yin, Z.; Chen, Q. *Applied Physics B : Lasers and Optics* **2000**, *70*, 261–265.
- [179] Zhang, W.; Zhang, M.; Yin, Z. *physica status solidi (a)* **2000**, *179*, 319–327.
- [180] Tang, H.; Lévy, F.; Berger, H.; Schmid, P. E. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 7771–.
- [181] Ballhausen, C. J. *Introduction to Ligand Field Theory*; Mc-Graw-Hill Book, New York, 1962.
- [182] Baer, W. *Phys. Rev.* **1966**, *144*, 734.
- [183] Rubins, R. S.; Low, W. *Paramagnetic resonance*; Low, W., Ed.; Academic Press Inc, New York, 1963.
- [184] Watanabe, M.; Sasaki, S.; Hayashi, T. *Journal of Luminescence* **2000**, *87-89*, 1234 – 1236.
- [185] Sekiya, T.; Kamei, S.; Kurita, S. *Journal of Luminescence* **2000**, *87-89*, 1140 – 1142.
- [186] Haart, L. G. J. D.; Vries, A. J. D.; Blasse, G. *Journal of Solid State Chemistry* **1985**, *59*, 291 – 300.
- [187] Shymanovska, V. V.; Bezrodna, T. V.; Melnyk, V. I.; Manzhara, V. S.; Khalyavka, T. A.; Viktorova, T. I.; Baran, J.; SPIE; pp 53–61. <http://link.aip.org/link/?PSI/5507/53/1>.
- [188] Melnyk, V.; Shymanovska, V.; Puchkovska, G.; Bezrodna, T.; Klishevich, G. *Journal of Molecular Structure* **2005**, *744-747*, 573 – 576; MOLECULAR SPECTROSCOPY AND MOLECULAR STRUCTURE 2004 - A Collection of Papers Presented at the XXVIIth European Congress on Molecular Spectroscopy, Krakow, Poland, September 5-10, 2004.
- [189] Brecher, C.; Samelson, H.; Lempicki, A.; Riley, R.; Peters, T. *Phys. Rev.* **1967**, *155*, 178.
- [190] Blasse, G.; Grabmaier, B. *Luminescent materials. Springer, Verlag Berlin Heidelberg, 1994*.
- [191] Nyein, E. E.; Hommerich, U.; Heikenfeld, J.; Lee, D. S.; Steckl, A. J.; Zavada, J. M. *Applied Physics Letters* **2003**, *82*, 1655–1657.
- [192] Belsky, A.; Krupa, J. *Displays* **1999**, *19*, 185.
- [193] Wenqin Luo, R. L.; Chen, X. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 8772 – 8777.
- [194] Peterson, G. E.; Bridenbaugh, P. M. *J. Opt. Soc. Am.* **54**, *1964*, 644.
- [195] *National Bureau of Standards, Mono.* **1969**, *25*.
- [196] *National Bureau of Standards, Mono.* **1969**, *25*.
- [197] Bowden, M.; G., W., Brown; Ryan, M.; Gainsford, G. *Powder Diffraction* **1996**, *11*, 60.
- [198] Andersson *Acta Chem. Scand.* **1951**, *11*, 1653.
- [199] Kittel, C. *6th ed., Wiley* **1986**.
- [200] der Pauw, L. V. *Philips Research Report* **1958**, *13*, 1.
- [201] VanDerPauw, L. *Philips Tech. Rev.*, **1958**, *20*, 220–224.
- [202] Andersson, a. J. L., S. *Ark Kemi* **1963**, *21*, 413.
- [203] Andersson *Acta Chem. Scand.* **1957**, *11*, 1653–1657.
- [204] Masashige, O. *Journal of solid state chemistry* **1998**, *136*, 67–73.

Emmanuel LE BOULBAR

Croissance par ablation laser pulsé de nouvelles phases d'oxyde de titane pour l'électronique transparente et la conversion de photon

Le photovoltaïque nécessite de nouveaux matériaux pour diminuer ces coûts et améliorer les rendements. Ces travaux de thèse ont concerné le développement de nouvelles phases d'oxyde de titane pour l'électronique transparente et la conversion de photon appliquée au PV silicium. L'ablation laser pulsé est une méthode de croissance particulièrement adaptée pour la prospection de matériaux aux propriétés innovantes. Le contrôle des phases anatase, rutile et d'une phase de composition $\text{TiO}_{1.45}$ épitaxié en fonction de la pression partielle d'oxygène a permis de réaliser des films aux propriétés électriques, optiques innovantes. Un film biphasé anatase/rutile dopé niobium ($\text{TNO}_{1.80}$) présente ainsi une transition métal-semiconducteur aux alentours de 68K. Par ailleurs, le film de composition $\text{TiO}_{1.45}$ épitaxié s'est révélé être un oxyde transparent conducteur de type p. La découverte de ce nouveau *p*-TCOs a été valorisée et validée par l'élaboration d'une homojonction *p* – *n* transparente. Les matrices d'oxyde de titane rutile et anatase ont également été utilisées pour accueillir des ions terres rares Ln^{3+} afin de convertir les photons Ultra-Violet du spectre solaire incident vers le Proche Infra-Rouge ($800 > \lambda > 1100 \text{ nm}$). Le transfert d'énergie des matrices TiO_2 vers les dopants Ln^{3+} a été étudié en fonction de la structure, de la quantité de dopant ainsi que la qualité de la microstructure des films dopés Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$).

Mots clés : oxyde de titane, couches minces, ablation laser, oxyde transparent conducteur, niobium, électronique transparente, conversion de photon, downconversion, terres rares, praséodyme, thulium, néodyme, ytterbium, europium, photovoltaïque

Growth by pulsed laser deposition of new titanium oxide phases for transparent electronics and conversion of photon

New materials are needed to decrease cost and improve photovoltaic cell performance. These thesis works are focused on the development of new titanium oxide phases for transparent electronic and photon conversion applied to silicon solar cell. Pulsed laser deposition is an adapted growth method for the prospection of materials with innovaing properties. The control of epitaxial growth of anatase, rutile and a phase with a composition $\text{TiO}_{1.45}$ in function of oxygen partial pressure allowed us to realize films with innovating electrical and optical properties. A two phase anatase/rutile film doped niobium ($\text{TNO}_{1.80}$) have shown a metal-semiconductor transition about 68 K. Moreover, transparent $\text{TiO}_{1.45}$ epitaxial thin film has displayed a p-type semiconducting behaviour which has been confirmed by the elaboration of a transparent *p* – *n* homojunction. Rutile and anatase titanium oxide matrix were also used to host rare earths ions in order to convert Ultraviolet to Near Infra-Red photon ($800 > \lambda > 1100 \text{ nm}$). TiO_2 matrix to dopant transfer has been studied in function of crystal structure, doping content and the quality of microstructure of films doped Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$).

Keywords : titanium oxide, thin films, pulsed laser deposition, transparent conducting oxide, niobium, transparent electronic, transparent *p* – *n* homojunction, photon conversion, downversion, rare earths, praseodymium, thulium, neodymium, ytterbium, europium, photovoltaic

**GREMI - Université d'Orléans B.P. 6744
45067 Orléans Cedex 2**