



**HAL**  
open science

# Addition de photons dans des couches nanostructurées pour des applications en photovoltaïque

Christian Andriamiadamanana

► **To cite this version:**

Christian Andriamiadamanana. Addition de photons dans des couches nanostructurées pour des applications en photovoltaïque. Chimie inorganique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT: . tel-00733872

**HAL Id: tel-00733872**

**<https://theses.hal.science/tel-00733872>**

Submitted on 19 Sep 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.



**THESE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Chimie Inorganique  
(École Doctorale 397, Physique et Chimie des Matériaux)

Présentée par

M. Christian ANDRIAMIADAMANANA

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

**ADDITION DE PHOTONS DANS DES COUCHES NANOSTRUCTURÉES POUR DES  
APPLICATIONS EN PHOTOVOLTAÏQUE**

Soutenue le 02 Février 2012, devant le jury composé de :

Mr. Bernard MOINE	Rapporteur
Mr. Jean-Luc DESCHANVRES	Rapporteur
Mr. Michel CASSIR	Examineur
Mr. Alain IBANEZ	Examineur
Mr. Thierry LE MERCIER	Examineur
Mr. Yves SCHLUMBERGER	Examineur
Mme. Fabienne PELLÉ	Directeur de thèse
Mr. Jean-François GUILLEMOLES	Directeur de thèse



# Remerciements

Ce travail a été effectué en partie dans le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, et en partie à l'Institut de Recherche et de Développement de l'Énergie Photovoltaïque. Je remercie Messieurs Didier Gourier et Daniel Lincot, les directeurs respectifs de ces laboratoires, de m'avoir permis d'intégrer ces deux laboratoires pour y effectuer ma thèse.

Je tiens à remercier Messieurs Bernard Moine et Jean-Luc Deschanvres d'avoir accepté de rédiger un rapport sur ce mémoire, ainsi que Messieurs Yves Schlumberger, Michel Cassir, Thierry Le Mercier d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je voudrais exprimer toute ma gratitude à Alain Ibanez, non seulement pour avoir également accepté de faire partie des membres de mon jury mais aussi, pour m'avoir fait partager son expérience et son savoir faire dans le domaine de l'élaboration de couches minces d'oxyde par spin-coating. Je remercie également Marine et Sarah pour le temps qu'elles m'ont consacré lors de mon séjour à Grenoble, ainsi que Mme Guylaine Ducouret, du laboratoire PPMD de m'avoir permis de réaliser des mesure de viscosité au sein de son laboratoire.

Je remercie également les équipes du LPN : Stéphane Collin, Jean-Luc Pelouard, Petrus Ghenuche et Nathalie Bardou, et ceux du PROMES : Alain Dollet et Arnaud Perona pour leurs contributions respectives à ce travail de thèse.

Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à mes directeurs de thèse, Fabienne Pellé et Jean-François Guillemoles, pour m'avoir accordé leur confiance et pour m'avoir encadré durant ces trois années. Je les remercie de m'avoir fait profiter de leurs expériences sur le plan scientifique mais également pour leurs qualités humaines.

Cette thèse n'aurait sans doute pas été telle qu'elle aura été sans la contribution d'Alban, toujours plein d'idées et toujours très motivé, de Frédérique et de Pascal qui m'ont initié à l'ALD, ainsi que celle de Laurent, Anne-Laure et de Négar qui m'ont permis d'avoir accès à des manip dont quelque fois j'ignorais même l'existence et pour cela je les remercie.

Enfin, je voudrais remercier Ikrame, Isabelle, Claire, Jacqueline et Nicole, pour leurs aides dans toutes les démarches administratives, Nolwenn, Anaël et Aurélie pour leur gentillesse et pour l'aide qu'elles m'ont apporté dans l'écriture de ce manuscrit et enfin, tous les membres des deux laboratoires (LCMCP et IRDEP), pour leur accueil et pour la bonne ambiance durant ces trois années. Cette thèse aura été une formidable expérience et je remercie tout ceux et celles qui y ont contribué, de près ou de loin.



# Sommaire

<b>Introduction générale</b>	<b>5</b>
<b>Chapitre I : Généralités</b>	<b>11</b>
<i>I. Introduction</i>	15
<i>II. Introduction sur le photovoltaïque</i>	15
<i>III. La conversion de photons et le photovoltaïque</i>	21
<i>IV. Généralités sur l'up-conversion</i>	25
<i>V. Application de l'up-conversion au photovoltaïque</i>	35
<i>VI. Objectif de la thèse</i>	38
<i>VII. Conclusions</i>	43
<b>Chapitre II : Particules d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à morphologie contrôlée pour l'up-conversion</b>	<b>47</b>
<i>Introduction</i>	51
<i>Partie A : Synthèse des particules d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	53
<i>A.I- Introduction</i>	55
<i>A.II- Synthèse</i>	55
<i>A.III- Conclusions sur les synthèses</i>	78
<i>Partie B : Caractérisation spectroscopique des matériaux</i>	81
<i>B.I- Introduction</i>	83
<i>B.II- Caractérisation spectroscopique des particules obtenues par voie hydrothermale</i>	84
<i>B.III- Caractérisation spectroscopique des particules obtenues par précipitation homogène</i>	103
<i>B.IV- Comparaison des particules obtenues par voie hydrothermale et par précipitation homogène, évaluation des propriétés par rapport à un monocristal</i>	110
<i>B.V- Conclusions sur la caractérisation</i>	112
<i>Conclusion</i>	114
<i>Bibliographie</i>	115
<b>Chapitre III : Élaboration de couches minces d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Er<sup>3+</sup> par enduction centrifuge</b>	<b>119</b>
<i>I. Introduction</i>	123
<i>II. Principe</i>	124
<i>III. Théorie</i>	125
<i>IV. Dépôt d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Er<sup>3+</sup></i>	126
<i>V. Élaboration de multicouches</i>	136
<i>VI. Caractérisation physico-chimique des couches</i>	137
<i>VII. Caractérisation spectroscopique des couches</i>	143
<i>VIII. Conclusions</i>	149

<b>Chapitre IV : Exaltation des propriétés d'up-conversion par des structures résonantes</b>	<b>153</b>
<i>Introduction générale</i>	157
<i>Partie A : Élaboration de la couche active par ALD</i>	159
I. <i>Introduction</i>	161
II. <i>Généralités sur l'ALD</i>	161
III. <i>Montage expérimental</i>	164
IV. <i>Dépôt de la couche active par ALD</i>	167
V. <i>Caractérisation physico-chimique</i>	175
<i>Partie B : Caractérisation spectroscopique des dispositifs</i>	185
I. <i>Introduction</i>	187
II. <i>Mesures de réflectivité</i>	188
III. <i>Spectres d'up-conversion</i>	189
IV. <i>Conclusions</i>	187
<i>Conclusions générales</i>	198
<b>Chapitre V : Étude de l'application des matériaux up-converters au photovoltaïque</b>	<b>201</b>
I. <i>Introduction</i>	205
II. <i>Bilan sur les matériaux</i>	205
III. <i>Couplage up-converteur / cellule solaire bifaciale</i>	208
IV. <i>Effet de la température</i>	212
V. <i>Up-conversion sous illumination solaire</i>	214
VI. <i>Conclusions</i>	220
<b>Conclusion générale</b>	<b>223</b>
<b>Annexes</b>	<b>229</b>

## **Introduction générale**





Dans le contexte actuel, où la demande en énergie est en croissance constante, le développement de moyens de production d'énergie, viables à long terme est une nécessité. De même, sur le plan environnemental, on ne peut plus nier les problèmes de réchauffement climatique qui proviennent principalement de la production de gaz à effet de serre, inhérente à certaines sources d'énergies, comme les combustibles fossiles.

L'énergie nucléaire a été et reste actuellement l'alternative adoptée par les grandes puissances mondiales. En effet, la production d'énergie par cette voie est très compétitive en termes de prix et ne rejette pas de gaz à effet de serre. Cependant, les inquiétudes face aux risques engendrés par ces centrales ainsi que les traitements des déchets ne suscitent pas l'unanimité pour cette filière. Les prix bas de l'électricité produite par cette voie suscitent également des questions car ils ne considèrent pas le prix du démantèlement des centrales. Enfin, les événements récents (Fukushima) ont démontré la vulnérabilité des installations et ont remis à jour les problèmes reliés aux risques engendrés par cette technologie. Certaines grandes puissances comme l'Allemagne ont même annoncé l'abandon de cette filière dans un futur relativement proche.

Dans ce contexte, le développement des moyens de production d'énergie plus sûrs et plus viables à long terme apparaît donc comme un besoin vital pour notre développement. Le photovoltaïque est l'une des filières les plus prometteuses pour répondre à ce besoin. En effet, la terre possède une ressource d'énergie quasiment inépuisable qui est le soleil (encore présent pour quelques milliards d'années). De plus, cette filière connaît une croissance exponentielle.

A l'heure actuelle, le marché du photovoltaïque est principalement dominé par le système à simple jonction, dont la filière la plus développée est le silicium. Dans ces systèmes, il existe deux facteurs de pertes majeures qui sont la thermalisation lorsque l'énergie incidente est supérieure à la valeur de la bande interdite du semi-conducteur, et la non utilisation des photons d'énergies plus faibles que la valeur cette bande interdite.

Afin de réduire les pertes de rendement des cellules photovoltaïques dues à ces phénomènes, deux types d'approches ont été envisagées: adapter les cellules de manière à mieux exploiter le spectre solaire (cas des cellules multi-jonction, par exemple) ou de modifier le spectre solaire de manière à être mieux exploité par les cellules. Dans notre cas, c'est cette deuxième voie qui a été envisagée.

L'up-conversion est un phénomène permettant de convertir les rayonnements infrarouge, qui ne sont pas habituellement utilisés dans les cellules solaires usuelles, en rayonnement de plus haute énergie, exploitable par les cellules. L'utilisation de ce phénomène permet d'envisager l'amélioration du rendement des cellules car il permet d'exploiter une fraction plus importante du spectre solaire. Plusieurs travaux concernant le couplage entre un matériau up-convertteur et une cellule solaire ont déjà été rapportés dans la littérature et des résultats très encourageants ont été rapportés<sup>[1][2]</sup>. Ainsi, A. Shalav<sup>[3]</sup> a, par exemple réussi à obtenir un rendement quantique de 3.4% autour de 1523 nm.

La réalisation de ce concept up-conversion/photovoltaïque est principalement basée sur l'efficacité du matériau up-convertteur. En effet, ce concept présente l'avantage d'être adaptable sur tout type de cellule, la seule condition étant que le matériau up-convertteur soit efficace (en absorption) dans les domaines de longueurs d'onde transmises par la cellule et qu'il convertisse efficacement ces énergies à des longueurs d'onde utiles pour la cellule. L'étude des matériaux up-convertteurs constitue donc le principal enjeu pour ce type de cellules et constitue l'objet de cette thèse.

Différents types de matériaux ont été étudiés dans la littérature et d'une manière générale, les principaux critères physico-chimiques à respecter afin de définir les meilleurs matériaux ont été définis. Ainsi, pour être un "bon matériau", la matrice doit posséder de bonnes propriétés optiques: indice de réfraction élevé (car comme nous le verrons plus loin, les propriétés radiatives en dépendent fortement), un gap qui doit lui permettre d'être transparent à la fois aux longueurs d'onde absorbées et aux longueurs d'onde émises par les ions dopants. La matrice doit également être chimiquement stable, et pouvoir accueillir les ions dopants en grande concentration. Les dopants, quand à eux doivent présenter une compatibilité chimique avec la matrice et posséder des niveaux énergétiques qui leur permettent à la fois d'absorber efficacement le rayonnement transmis par la cellule mais également d'émettre à des longueurs d'onde absorbables par celle-ci.

Ces critères étant connus, dans le cadre de cette thèse, l'étude a donc été réalisée sur un matériau, l'oxyde d'yttrium (co-)dopé  $\text{Er}^{3+}$  ( $\text{Yb}^{3+}$ ) qui, non seulement satisfait à ces conditions, mais qui présente également l'avantage de pouvoir être obtenu selon différentes formes et morphologies.

Ce matériau a donc été étudié sous deux formes différentes: sous formes de particules à morphologie contrôlée, et sous forme de couches minces, l'objectif étant ici de tester des

procédés éventuellement adaptables au photovoltaïque et utilisables industriellement. Ainsi, après avoir optimisé les méthodes de synthèse du matériau, que ce soit dans le cas des particules ou dans le cas des couches minces, une attention particulière a été apportée à la relation structure-propriété optique des matériaux.

Une étude destinée à l'amélioration des propriétés optiques des matériaux, sous forme de couches minces par l'utilisation de structures innovantes a également été réalisée. Enfin, une étude sur l'application de ces matériaux au photovoltaïque, en considérant différentes contraintes pratiques sera également détaillée.

## **Bibliographie**

<sup>[1]</sup> F. Pellé, S. Ivanova and J. F. Guillemoles, EPJ Photovoltaics 2 (2011) 20601.

<sup>[2]</sup> P. Gibart, F. Auzel, J. C. Guillaume, K. Zahraman, Japanese journal of applied physics 35 (1996) 4401-4402.

<sup>[3]</sup> A. Shalav, Rare earth Doped Up-converting phosphors for enhanced silicon solar cell response, Phd thesis, University of New South Wales (2006).

# **Chapitre I : Généralités**



## Sommaire

<b>I. Introduction</b>	<b>15</b>
<b>II. Introduction sur le photovoltaïque</b>	<b>15</b>
II.1) Principe de fonctionnement d'une cellule solaire	15
II.2) Le spectre solaire	16
II.3) Différents facteurs limitant le rendement des cellules solaires	17
II.4) Différentes générations de cellules photovoltaïques	19
<b>II.4-1) Cellules photovoltaïques de 1ère génération</b>	<b>20</b>
<b>II.4-2) Cellules photovoltaïques de 2<sup>ème</sup> génération</b>	<b>21</b>
<b>II.4-3) Les cellules de 3<sup>ème</sup> génération</b>	<b>21</b>
<b>III- La conversion de photons et le photovoltaïque.</b>	<b>21</b>
III.1) Down-shifting	23
III.2) Down-conversion	24
III.3) Up-conversion	24
<b>IV. Généralités sur l'up-conversion</b>	<b>25</b>
IV.1) Description des processus mis en jeu	25
<b>IV.1-1) L'excitation</b>	<b>25</b>
<b>IV.1-2) La désexcitation</b>	<b>26</b>
a) Transitions radiatives	27
b) Transitions non radiatives	27
<b>IV.1-3) La durée de vie des états excités</b>	<b>27</b>
a) Le temps de vie radiatif ( $\tau_R$ )	28
b) Le temps de vie non radiatif ( $1/W_{NR}$ )	29
IV.2) Les différents mécanismes d'up-conversion	34
<b>V. Application de l'up-conversion au photovoltaïque</b>	<b>35</b>
a) Une cellule solaire bifaciale	35
b) Une couche d'isolant	36
c) Le matériau up-convertteur	36
d) Un miroir	36
<b>VI. Objectif de la thèse</b>	<b>38</b>
VI.1- Choix du matériau	39



<i>VI.1-1) Choix de la matrice</i>	<b>39</b>
<i>VI.2-2) Choix des dopants</i>	<b>42</b>
VI.2- Démarche expérimentale	<b>42</b>
<b>VII. Conclusion</b>	<b>43</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>44</b>

## I. Introduction

Devant une demande toujours croissante en énergie et des ressources en hydrocarbures qui s'amenuisent, le développement des moyens de production d'énergies renouvelables est de nos jours devenu une nécessité. Parmi les différentes filières existantes, le photovoltaïque présente l'avantage de bénéficier d'une ressource quasiment infinie. Cette filière est cependant confrontée à un problème majeur lié à sa compétitivité face aux autres énergies.

Deux voies distinctes peuvent permettre de pallier à ce problème ; la première consiste à réduire le coût de production du système alors que la seconde consiste à augmenter le rendement des cellules solaires. Plusieurs pistes sont actuellement explorées afin de parvenir à franchir les limites actuelles en termes de rendement et l'une d'entre elle consiste à "modifier" le spectre solaire de manière à optimiser le fonctionnement des cellules.

Ainsi, après avoir présenté les concepts de base du photovoltaïque, les concepts de conversion de photons appliqués au photovoltaïque seront décrits afin d'introduire l'objet principal de ce travail, l'étude de matériaux up-convertisseurs pour le photovoltaïque.

## II. Introduction sur le photovoltaïque

### II.1) Principe de fonctionnement d'une cellule solaire

Le photovoltaïque, terme composé de "photo" (qui veut dire lumière) et "voltaïque" (en référence à Alexandro Volta, inventeur de la pile électrique en 1800), consiste à générer de l'électricité à partir de l'absorption de photons. Généralement, les cellules photovoltaïques sont constituées de semi-conducteurs présentant une jonction p-n, le semi-conducteur le plus répandu étant le silicium<sup>[1]</sup>.

Lorsque l'énergie des photons incidents est supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite ou gap, l'absorption de ces photons par le semi-conducteur se traduit par la création de paires électron- trou ( $e^- - h^+$ ) au sein du matériau. Les porteurs de charges vont être, par la suite, collectés aux contacts, et produire ainsi un courant électrique.



Figure I.1 : Représentation du principe de fonctionnement d'une cellule solaire <sup>[2]</sup>.

## II.2) Le spectre solaire

En photovoltaïque, la source lumineuse utilisée est le soleil. C'est une source polychromatique dont le spectre peut être décrit, en première approximation, par la loi de Planck du rayonnement des corps noirs à 5777 K<sup>[3]</sup>. Ainsi, le spectre solaire est large spectralement, allant de l'ultra-violet jusqu'à l'infrarouge moyen. L'irradiance (puissance émise par le soleil par unité de surface) sur la couche externe de l'atmosphère est en moyenne de 1365 W/m<sup>2</sup>, pour une direction perpendiculaire au rayonnement, mais du fait de l'absorption d'une partie du spectre lors de la traversée de l'atmosphère (absorption par l'ozone et par les autres gaz atmosphériques), cette valeur est fortement atténuée (~1000 W/m<sup>2</sup> dans le plan d'incidence normale).

Pour tenir compte du chemin effectif parcouru par la lumière directe du soleil à travers l'atmosphère, la notion de masse d'air (Air Mass) a été introduite. Cette notion traduit l'épaisseur d'atmosphère traversée par le rayonnement direct, permettant de déterminer l'atténuation du spectre par l'absorption des gaz atmosphériques (*Figure I. 2* et *Figure I. 3*).

En chaque point, la valeur de la masse d'air est donnée par :

$$AM \approx \frac{1}{\cos \phi}$$

avec  $\phi$  correspondant à l'angle d'incidence du soleil par rapport au zénith.

En dehors de l'atmosphère, le spectre solaire correspond donc à un spectre AM0 (masse d'air nulle, *Figure 3*), en revanche, pour un ciel clair avec un soleil en aplomb ( $\phi = 0^\circ$ ), le spectre solaire arrivant sur terre correspond à AM1. Notons que généralement, dans les conditions standard, on considère le système AM1.5 correspondant à un angle d'incidence  $\phi = 48.2^\circ$  ( $\sim$  latitude de Paris) et une irradiance de  $1000 \text{ W/m}^2$  (qui est légèrement supérieure à la valeur réelle arrivant sur la surface de la terre qui est de  $980 \text{ W/m}^2$ ).

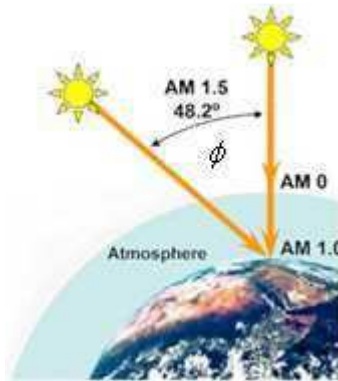


Figure I.2: Représentation schématique de l'effet de l'angle d'incidence du soleil [4].

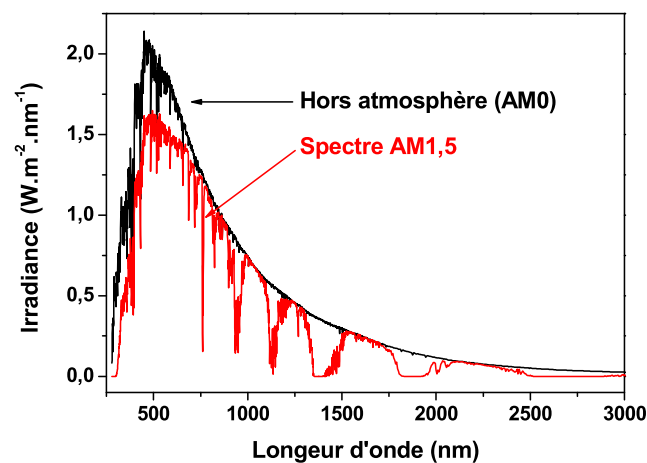


Figure I.3: Spectre solaire hors atmosphère (AM0) et dans l'atmosphère (à AM1.5)<sup>[5]</sup>.

### II.3) Différents facteurs limitant le rendement des cellules solaires

Comme il est décrit dans le paragraphe I.1), les cellules photovoltaïques sont généralement constituées de semi-conducteurs présentant des jonctions p – n, l'absorption de photons ( $E_{ph} \geq E_{gap}$ ) par ce système conduit à la génération d'un courant électrique. Une cellule solaire est un système complexe, et il existe plusieurs facteurs qui en limitent le rendement (*Figure I.4*) :

- la transmission des photons qui se produit lorsque l'énergie du faisceau incident est inférieure à la valeur de la bande interdite.
- la thermalisation des porteurs qui, au contraire, se produit lorsque le faisceau incident a une énergie supérieure au gap
- la recombinaison radiative des paires electron-trou.

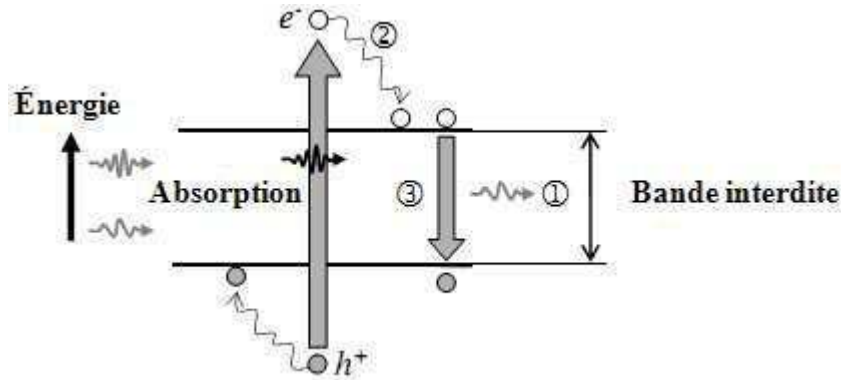


Figure I.4: Représentation schématique des différents mécanismes conduisant à une limitation du rendement de conversion des cellules solaires<sup>[6][7]</sup>. 1) Transmission des photons, 2) Thermalisation des porteurs et 3) Recombinaison radiative des paires électron-trou.

La largeur de la bande interdite, qui est une propriété intrinsèque au matériau, va conditionner l'absorption du rayonnement solaire. En effet, seuls les rayonnements incidents dont l'énergie est supérieure ou égale au gap peuvent être absorbés. Les rayonnements d'énergie inférieure sont transmis. De plus, lorsque le photon absorbé possède une énergie supérieure au gap, une perte d'énergie par thermalisation se produit, conduisant à une diminution du rendement de conversion.

Du fait de la nature polychromatique du spectre solaire, ces deux types de pertes seront toujours présents dans les cellules. Les autres sources de pertes (la recombinaison des porteurs, les chutes de potentiels à la jonction et aux contacts) étant principalement liées à des verrous technologiques, nous nous focaliserons principalement sur le premier facteur. Plus précisément, comme nous le verrons plus loin, sur le phénomène de non absorption.

La fraction de la lumière solaire susceptible d'être absorbée, en fonction de la nature du semi-conducteur utilisé (donc de son gap) est représentée sur la Figure I.5.

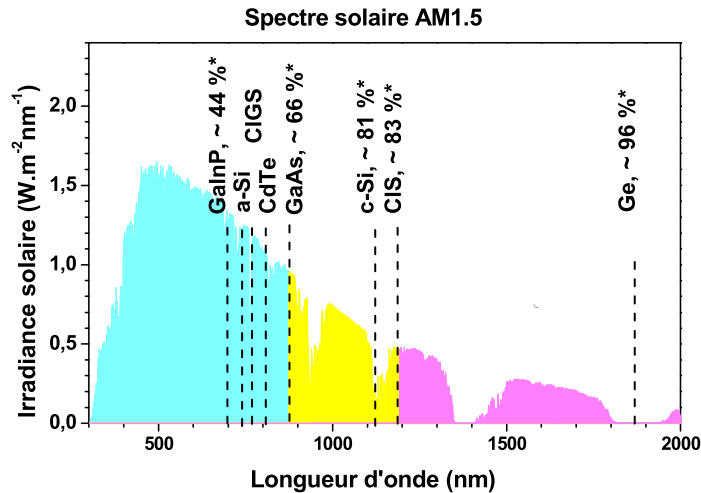


Figure I.5: Évaluation de la fraction du spectre solaire susceptible d'être absorbée en fonction du gap du semi-conducteur.

Plus le gap du semi-conducteur est élevé, plus la fraction non absorbée du spectre solaire est importante. Par exemple, dans le cas des cellules en silicium cristallin, 19% de l'énergie contenue dans le spectre solaire sont perdus par le phénomène de non absorption et dans le cas des cellules en silicium amorphe, cette fraction représente approximativement la moitié de l'énergie du spectre solaire. Pour remédier à ces pertes importantes, une solution proposée repose sur l'utilisation des phénomènes de conversion de photons (down-conversion, up-conversion). Ce concept, lorsqu'il met en jeu les processus d'up-conversion, est nommé up-conversion photovoltaïque (UC-PV). Les dispositifs correspondants appartiennent à la classe des cellules dites de troisième génération que nous détaillerons ultérieurement mais tout d'abord, rappelons les différentes générations de cellules existantes.

#### II.4) Différentes générations de cellules photovoltaïques

Depuis sa découverte, la filière photovoltaïque n'a cessé de progresser et ainsi, pour la filière silicium cristallin, à l'heure actuelle, la limite se situe principalement au niveau du coût de la matière première. Pour être compétitif, face aux autres moyens de production d'électricité existants, il existe deux approches :

- La première consiste à baisser le coût des modules, conduisant à l'apparition d'une deuxième génération de cellules photovoltaïques.

- La deuxième approche consiste à augmenter le rendement des cellules tout en diminuant le coût, ce dernier volet constitue l'idée de base des cellules de troisième génération [8] (Figure I.6).

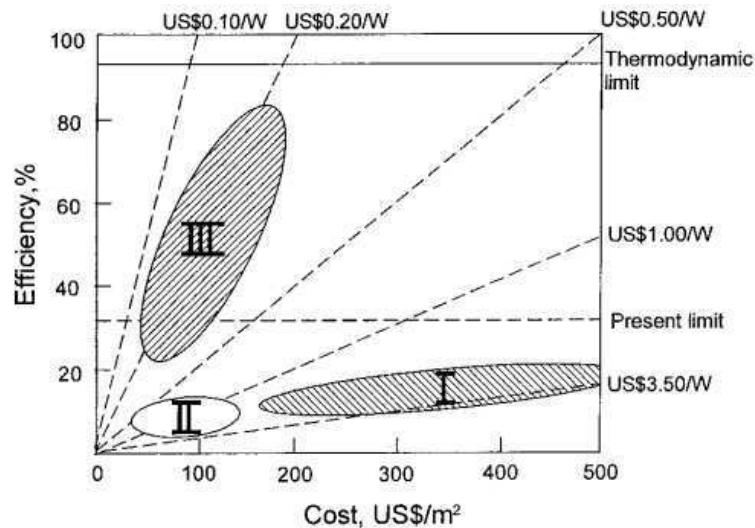


Figure I.6: Représentation schématique des différentes générations de cellules photovoltaïques, comparaison en termes de rendement de conversion et de coût [8].

#### II.4-1) Cellules photovoltaïques de 1ère génération

La première génération de cellules photovoltaïques a été principalement basée sur la technologie du silicium. Cette technologie, développée depuis les années 50, est encore la plus répandue sur le marché des cellules solaires. Cependant, même si ces cellules conduisent à de très bons rendements, elles présentent également plusieurs inconvénients, principalement en termes de coûts de production. En effet, le processus de fabrication des cellules nécessite des installations lourdes et de plus, dans cette technologie, la matière première représente plus de 60% du coût de production. Ceci provient du fait que le silicium présente un gap indirect, ce qui conduit à une faible absorption des photons. Par conséquent, pour pallier à ce problème, l'épaisseur de matériau utilisé est relativement importante. Or, le prix des matières premières augmentant graduellement, cela constitue une limite importante pour cette technologie.

Afin de proposer une alternative à cette technologie trop coûteuse, d'autres générations de cellules solaires ont alors émergé.

### ***II.4-2) Cellules photovoltaïques de 2<sup>ème</sup> génération***

Cette seconde génération concerne principalement la technologie couches minces. Outre la réduction du coût grâce à la réduction de matière, cette technologie présente d'autres avantages, comme l'utilisation de semi-conducteurs moins onéreux<sup>[9]</sup> (c'est le cas de CdTe, CZTS, CIGS, par exemple) et également de techniques d'élaboration moins complexes. Cependant, à l'heure actuelle, même avec une croissance relativement rapide <sup>[9]</sup>, ces technologies ne sont pas encore mûres et le rendement de ces cellules est plus faible que celles en silicium. De plus, les problèmes liés à la toxicité ou rareté de certains composants (Cadmium, Tellure, Sélénium...) utilisés dans cette technologie constituent un frein potentiel pour ces technologies.

### ***II.4-3) Les cellules de 3<sup>ème</sup> génération***

Ce concept a pour objectif de réaliser des cellules présentant des rendements de conversion plus élevés que ceux des cellules des générations précédentes, tout en réduisant leurs coûts.

La limite thermodynamique (limite théorique accessible si tous les photons étaient absorbés) de rendement d'une cellule solaire est de l'ordre de 93%, trois fois plus élevée que la limite prédite par Shockley et Queisser<sup>[10]</sup> pour les cellules à simple jonction, ce qui laisse une perspective très intéressante en terme de gain. Pour y parvenir, plusieurs voies de recherche sont explorées dans le domaine des cellules photovoltaïques de 3<sup>ème</sup> génération : les cellules tandems<sup>[11][12]</sup>, la génération multiple de paires électron-trou<sup>[13]</sup>, les cellules à porteurs chauds<sup>[14]</sup>, les cellules à niveaux ou bandes intermédiaires<sup>[15]</sup>, les dispositifs thermophotovoltaïques et thermophotoniques<sup>[16]</sup> ainsi que la conversion de photons<sup>[17][18]</sup>. Notre étude concerne cette dernière thématique.

## **III- La conversion de photons et le photovoltaïque.**

Comme décrit dans le paragraphe I.3, les pertes de rendement engendrées par les phénomènes de thermalisation et de non absorption sont des phénomènes très importants. La *Figure I.7* illustre le cas du silicium cristallin.



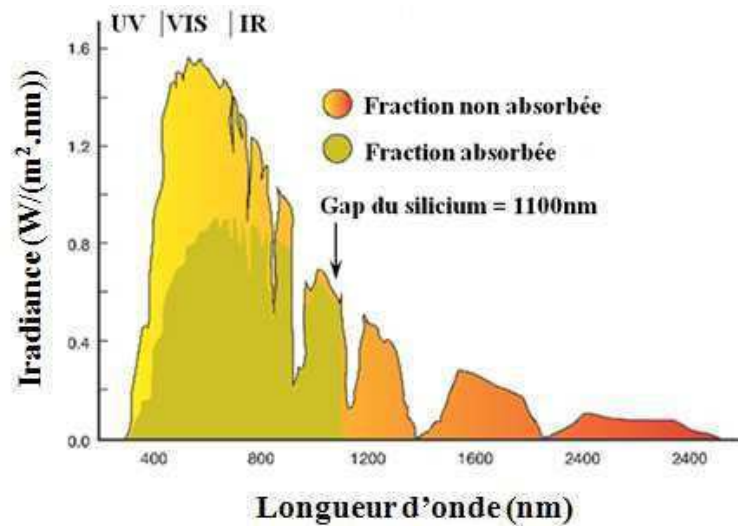


Figure I.7: Comparaison entre la fraction du spectre solaire convertie et le spectre solaire total dans le cas d'une cellule solaire en silicium cristallin.

D'après la Figure I.7, il apparaît que la fraction du spectre non utilisée par la cellule est très importante, principalement à cause des phénomènes de non absorption (transmission) et de thermalisation.

La conversion de photons a pour objectif de modifier le spectre solaire<sup>[19]</sup>, de manière à optimiser l'absorption des cellules solaires, en limitant ainsi les pertes par thermalisation et par non absorption (Figure I.8).

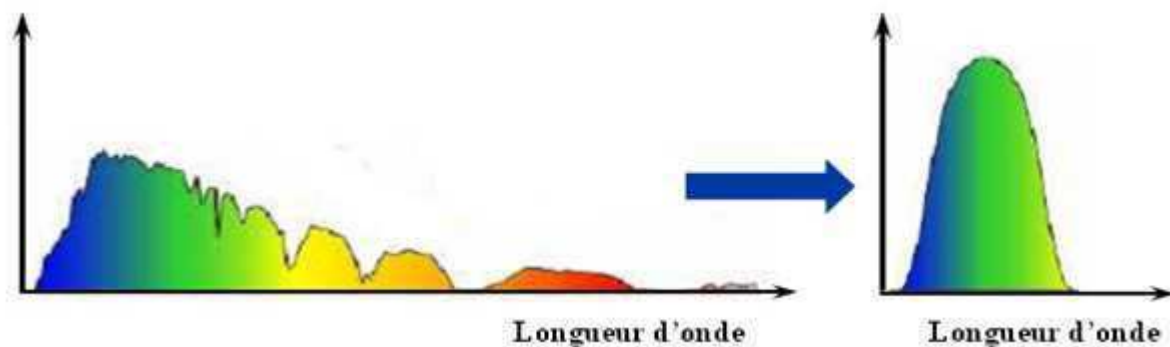


Figure I.8 : Représentation du principe de la modification du spectre solaire par conversion de photons.

La conversion de photons, présente l'avantage, par rapport à tous les autres concepts des cellules de 3<sup>ème</sup> génération, de pouvoir être étudiée indépendamment de la cellule solaire et de pouvoir être adaptée, en principe, sur tout type de cellule.

Trois processus sont impliqués dans la conversion de photons : le down-shifting, la down-conversion et l'up-conversion (Figure I. 9).

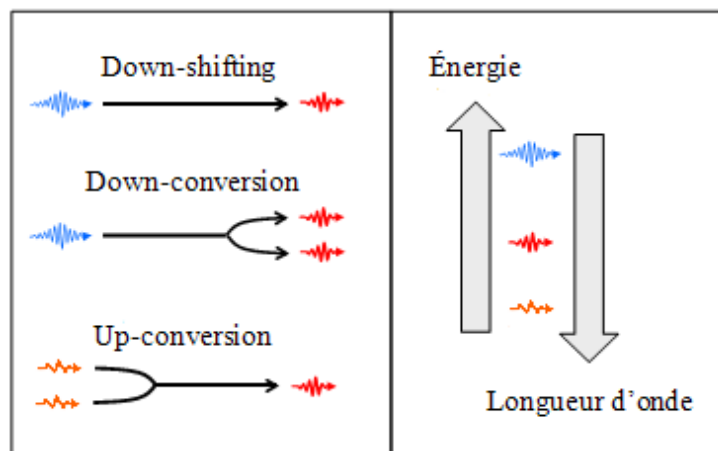


Figure I. 9: Différents processus conduisant à la conversion de photons <sup>[7]</sup>.

### III.1) Down-shifting

Ce processus permet de générer un photon de basse énergie à partir d'un photon d'énergie plus élevée. Typiquement, ce processus obéit à la loi de Stokes et la perte d'énergie est généralement dissipée sous forme de chaleur (Figure I.10).

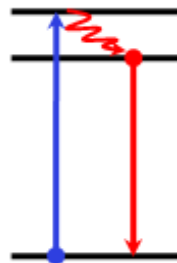
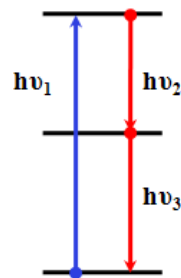


Figure I.10: Représentation schématique du phénomène de down-shifting.

En photovoltaïque, ce processus est généralement utilisé dans le domaine des cellules à concentration qui, grâce aux propriétés optiques des colorants utilisés, permettent de concentrer le spectre solaire sur un domaine précis de longueurs d'onde<sup>[20]</sup>. Notons que ce processus, même s'il ne permet pas d'augmenter le nombre de photons, permet de réduire les pertes par thermalisation dans les cellules, et donc, leurs rendements.

### III.2) Down-conversion

Comme le processus précédent, la down-conversion permet de générer des photons de plus faibles énergies à partir de photons de plus hautes énergies. Ce processus a, d'ores et déjà, été démontré pour les ions terres rares et la différence, par rapport au down-shifting, réside dans le rendement quantique de conversion. En effet, les rendements quantiques de la down-conversion peuvent atteindre 200%<sup>[21]</sup>. Autrement dit, un photon incident permet d'en générer plusieurs autres, de plus basses énergies (*Figure I.11*).



*Figure I.11: Représentation schématique du phénomène de down-conversion.*

L'application de ce processus au photovoltaïque est actuellement très étudiée, même si aucun gain réel en terme de rendement de cellule n'a encore été démontré<sup>[22]</sup>. Notons que l'application de la down-conversion au photovoltaïque nécessite de travailler dans une configuration où le matériau, permettant ce processus, est généralement placé à l'avant de la cellule, ce qui implique que, pour être efficace, le rendement en terme de photons arrivant sur la cellule doit être supérieur à 100%. Autrement dit, le nombre de photons arrivant sur la cellule doit être au moins égal à celui qu'il y aurait, s'il n'y avait pas de matériau down-convertisseur. Ce concept nécessite également l'utilisation de matériaux transparents (cristaux, verres, matériaux composites...) qui représentent un certain coût.

### III.3) Up-conversion

Contrairement aux deux processus précédents, l'up-conversion a pour principe de générer des photons de plus haute énergie que les photons incidents. Ce phénomène implique l'absorption de deux photons ou plus. L'application de ce processus au photovoltaïque a déjà été étudiée et constitue un sujet de recherche en plein développement à l'heure actuelle (*Figure I.12*).

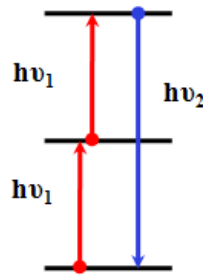


Figure I.12: Représentation schématique du phénomène d'up-conversion par absorption successive de deux photons incidents.

Les deux derniers processus (down-conversion et up-conversion) sont principalement étudiés dans les matériaux dopés par des ions terres rares. En effet, le schéma des niveaux électroniques de ces métaux à l'état trivalent présente un très grand nombre de niveaux et de nombreuses résonances énergétiques entre niveaux d'une même configuration  $4f^n$  ou également entre niveaux de configurations différentes, comme par exemple entre les niveaux des ions  $\text{Er}^{3+}$  et les niveaux des ions  $\text{Yb}^{3+}$ . Dans ce travail, nous nous sommes focalisés essentiellement sur l'up-conversion, aussi, dans la suite, nous ne détaillerons que les processus concernant l'obtention d'une émission anti-Stokes.

## IV. Généralités sur l'up-conversion

### IV.1) Description des processus mis en jeu

Les phénomènes d'up-conversion étant le fruit d'une succession de transitions optiques, nous allons rappeler très brièvement les différents types d'interaction rayonnement - matière conduisant à ces transitions.

#### IV.1-1) L'excitation

Si un ion terre rare est soumis à un rayonnement électromagnétique de fréquence " $\nu$ ", et s'il possède un niveau d'énergie  $E$ , séparé du niveau fondamental (ou d'un niveau excité peuplé par des électrons) par une différence d'énergie  $\Delta E$ , telle que  $\Delta E = h\nu$ , un électron de cet ion peut alors absorber cette énergie et passer à un niveau d'énergie supérieure (Figure I.13).

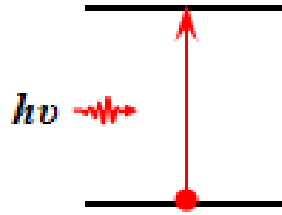


Figure I.13: Représentation schématique du processus d'absorption.

L'absorbance d'un matériau massif est déterminée en appliquant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right) = k(\lambda).l$$

avec  $k(\lambda)$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) le coefficient d'absorption, et  $l$  l'épaisseur de l'échantillon.

Si l'absorption se produit à partir de l'état fondamental, la section efficace d'absorption se déduit du coefficient d'absorption par  $\sigma_a = k(\lambda)/N$ ,  $N$  étant la concentration en ions actifs.

#### IV.1-2) La désexcitation

Un système porté dans un état excité après absorption peut se désexciter:

- radiativement, par émission de photons vers l'état fondamental ou vers les états d'énergie inférieure (Figure I.14a),

- ou non radiativement par relaxation multiphonon (émission de phonons par suite du couplage avec la matrice, Figure I.14b) ou par des phénomènes de transferts d'énergie (couplage entre ions terres rares, Figure I.14c).

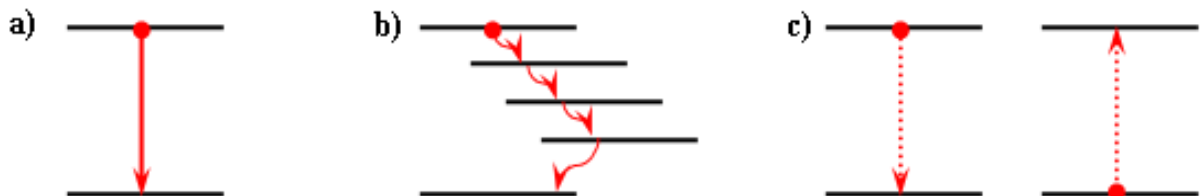


Figure I.14: Représentation schématique des processus de désexcitation a) par émission de photon, b) par relaxation multiphonon (couplage avec la matrice), c) par transfert d'énergie (couplage entre ions terre rare).

### a) Transitions radiatives

Un rayon lumineux étant une onde électromagnétique composée d'un champ électrique et d'un champ magnétique orthogonaux, les transitions optiques sont soit de type dipolaire électrique (DE) soit de type dipolaire magnétique (DM).

Les transitions dipolaires magnétiques, permises entre états de même configuration (*a*), sont néanmoins soumises à des règles de sélection :

$$\Delta l=0, \Delta L=0, \Delta S=0, \pm 1 \text{ avec } J=0 \leftrightarrow J'+0 \text{ exclu}$$

Les transitions dipolaires électriques sont interdites entre états de même parité. Dans le cas particulier des ions terres rares ( $\text{TR}^{3+}$ ), les transitions internes  $4f^n-4f^n$  ne s'accompagnent pas de changement de parité entre les orbitales de départ et d'arrivée et ne satisfont donc pas à la règle de Laporte. Cependant, lorsque l'ion est placé dans un site non centrosymétrique, l'action des termes impairs du champ cristallin conduit à un mélange des niveaux  $4f$  et des niveaux  $5d$ , ce qui lève partiellement l'interdiction. On parle alors généralement de transitions "dipolaires électriques forcées", les règles de sélection sont les suivantes :

$$\Delta l=\pm 1, |\Delta J| \leq 2l, \Delta S=0,$$

### b) Transitions non radiatives

Un ion à l'état excité peut se désexciter non radiativement en transférant son énergie directement au réseau cristallin par relaxation multiphonon (couplage électron-phonon) ou par transfert d'énergie, soit vers d'autres ions, soit vers des centres "poisons". La probabilité de transition non radiative est généralement caractérisée par un paramètre  $W_{NR}$  qui représente la somme des probabilités de tous les types de transitions non radiatives.

Le paramètre clef qui permet d'évaluer les propriétés optiques d'un matériau est la durée de vie des états excités.

#### *IV.1-3) La durée de vie des états excités*

La durée de vie d'un niveau excité  $\tau$ , mesurée expérimentalement, est donnée par la relation suivante :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_R} + W_{NR}$$

où  $\tau_R$  correspond à la durée de vie de l'émission spontanée du niveau excité et  $W_{NR}$  la probabilité des transitions non radiatives.

La durée de vie des états excités est donc un paramètre important car elle permet d'évaluer la présence de "défauts" au sein d'un matériau. Les "défauts" (centres poisons, diffusion...) conduisent à l'extinction de la luminescence.

### a) Le temps de vie radiatif ( $\tau_R$ )

La probabilité totale d'émission spontanée  $A_{J'J}$  à partir du niveau excité  $J'$  vers le niveau fondamental  $J$  inclut les contributions des transitions dipolaires électriques et magnétiques,  $A_{J'J}$  s'exprime comme :

$$A_{J'J} = \left[ \frac{64\pi^4 e^2 n^2 \sigma^3}{3h(2J+1)} \right] (\chi_{ed} S_{ed} + \chi_{md} S_{md}) \quad (1)$$

où  $\sigma$  représente la fréquence moyenne d'émission,  $\chi_{ed}$  et  $\chi_{md}$  sont les facteurs de champ local reliés à  $n$  l'indice de réfraction du milieu, égal à  $[(n^2+2)^2/9n]$  pour une transition dipolaire électrique et  $n$  pour une transition dipolaire magnétique ( $n$  dépend de la longueur d'onde),  $S_{ed}$  et  $S_{md}$  les forces de transitions pour les transitions dipolaires électriques et magnétiques, respectivement.

Les forces de transitions  $S_{ed}$  et  $S_{md}$  sont définies par les expressions suivantes :

$$S_{ed} = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \langle f^N(\alpha SL)J \| U^{(\lambda)} \| f^N(\alpha SL)J' \rangle^2 \quad (2)$$

$$S_{md} = \left( \frac{h}{4\pi mc} \right)^2 \langle f^N(\alpha SL)J \| L + 2S \| f^N(\alpha SL)J' \rangle^2 \quad (3)$$

où  $\Omega_{\lambda}$  ( $\lambda= 2,4,6$ ) sont les paramètres d'intensité de Judd – Ofelt,  $\langle \| U^{(\lambda)} \| \rangle^2$  les éléments de matrice réduits de l'opérateur connectant  $J'$  et  $J$  par une transition dipolaire électrique, ces éléments de matrice étant calculés dans le cas du couplage spin-orbite intermédiaire (cas des ions terres rares),  $\langle f^N(\alpha SL)J \| L + 2S \| f^N(\alpha SL)J' \rangle^2$  correspond aux éléments de matrice réduits de l'opérateur connectant les niveaux  $J'$  et  $J$  par une transition dipolaire magnétique.

La durée de vie radiative  $\tau_R$  de l'état excité  $J'$  est reliée simplement à la probabilité totale d'émission spontanée  $A_{J'J}$  par :

$$\tau_R = \frac{1}{A_{J'J}} \text{ avec } A_{J'J} = \sum_{J''} A_{J'J''} \quad (4)$$

$J''$  sont les états intermédiaires entre  $J'$  et  $J$ .

Le taux de branchement  $\beta_{J'J''}$  correspondant à l'émission de l'état excité  $J'$  au niveau  $J''$  intermédiaire entre  $J'$  et l'état fondamental est estimé par :

$$\beta_{J'J''} = A_{J'J''} / \sum_{J''} A_{J'J''} \quad (5)$$

La durée de vie radiative peut être calculée par l'application de la théorie de Judd<sup>[23]</sup> et Ofelt<sup>[24]</sup> dans le cas des matériaux massifs ou, dans certains cas, par des mesures à basse température.

D'après l'équation (1), il apparaît que pour les transitions radiatives, l'indice du milieu constitue un paramètre clef. Pour avoir une probabilité de transition radiative élevée, il faudra donc choisir un matériau d'indice de réfraction élevé.

### **b) Le temps de vie non radiatif ( $1/W_{NR}$ )**

Les processus de transitions non radiatives sont essentiellement dus aux phénomènes d'émission de phonons et de transferts d'énergie.

#### Relaxation multiphonon

Les phénomènes de relaxation multiphonon dépendent principalement des énergies de phonons de la matrice. Cette probabilité de transition non radiative, par émission de phonons, entre deux niveaux séparés d'un gap énergétique  $\Delta E$ , suit une loi, communément appelée "loi du gap" qui, selon Riseberg et Moos<sup>[25]</sup>, s'exprime comme suit :

$$W_{MP} = C \exp(-\alpha \Delta E) \quad (6)$$

Dans cette équation,  $W_{MP}$  représente la probabilité de relaxation multiphonon,  $C$  ( $s^{-1}$ ) et  $\alpha$  ( $cm$ ) sont des constantes positives qui dépendent uniquement de la matrice (et principalement de l'énergie des phonons),  $\Delta E$  représente le gap énergétique entre deux niveaux électroniques de l'ion considéré.



Notons que ce processus dépend de la température :

$$W_{MP} = W_{MP}(0)(n(T)+1)^p \quad (7)$$

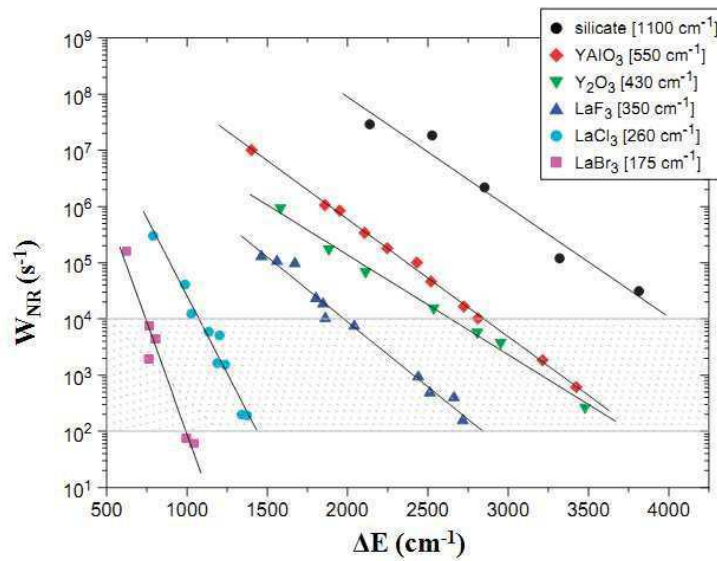
avec  $p$  le nombre de phonons d'énergie  $h\nu$  nécessaire pour combler l'écart  $\Delta E$  entre les niveaux considérés,

$W_{MP}(0)$  la probabilité de relaxation non radiative par émission de phonon à 0 K,

et  $n$  le nombre de Bose-Einstein  $n = \left( e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^{-1}$

Le nombre de phonons  $p$  est égal à  $\Delta E/h\nu$  dans le modèle du phonon effectif où  $h\nu$  correspond à la fréquence de coupure du matériau.

Une comparaison des probabilités de transition non radiative par émission de phonons entre différents types de matrices a été réalisée dans la littérature et est représentée sur la *Figure I.15*.



*Figure I.15: Comparaison de la valeur de la probabilité de transition non radiative par relaxation multiphonon de différentes matrices en fonction de  $\Delta E$ <sup>[26]</sup>.*

La probabilité de transition non radiative par relaxation multiphonon est d'autant plus faible que la fréquence de coupure ( $h\nu_{max}$ ) du matériau est basse.

### Transferts d'énergie

Plusieurs processus peuvent intervenir par transfert d'énergie, ces phénomènes dépendent principalement de la distance entre les ions impliqués dans le transfert, donc de la concentration en ions. Les transferts d'énergie peuvent être résonants ou non résonants, ils peuvent, dans ce dernier cas, être assistés par phonons. Ces mécanismes affectent le profil de déclin, ils ont été modélisés, nous en rappellerons brièvement les éléments essentiels, notre objectif n'étant pas l'étude spectroscopique fine des matériaux. Néanmoins, l'analyse des résultats expérimentaux reportés au Chapitre II fera référence à ces modèles.

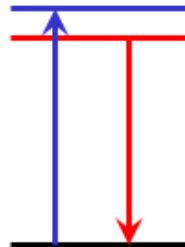
Les transferts d'énergie mettent en jeu les interactions donneur (sensibilisateur)-accepteur (*Figure I.16*).



*Figure I.16: Représentation schématique d'un système donneur-accepteur.*

Plusieurs cas de figures doivent être examinés :

**1<sup>er</sup> cas:** Concentration en ions très faible



Dans le cas le plus simple ou la concentration en ion est très faible, les déclins sont des fonctions purement exponentielles de type  $(\exp- t/\tau)$ . En effet, chaque ion se comporte comme un ion isolé car les distances entre les ions sont faibles.

Lorsque la concentration en ions terre rare est suffisante pour trouver deux ou plusieurs ions proches les uns des autres, ils interagissent sous l'influence de forces électrostatiques. Dans le cas des ions  $TR^{3+}$ , les interactions de type multipolaires électriques sont les plus importantes, la probabilité de transfert par unité de temps entre un ion donneur et un ion accepteur est de la forme<sup>[27][28]</sup> :

$$W_{DA}(R) = \frac{C^{(6)}}{R^6} + \frac{C^{(8)}}{R^8} + \frac{C^{(10)}}{R^{10}} + \dots \quad (8)$$

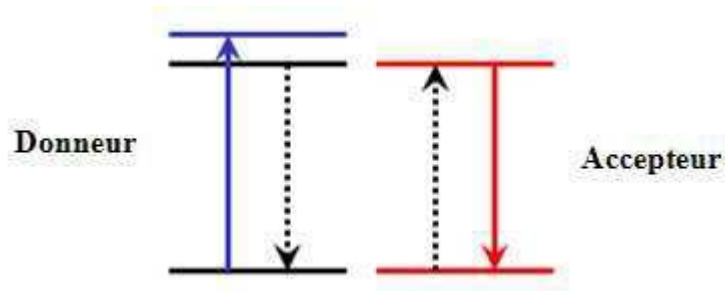
où  $C$  est la constante de couplage,  $R$  la distance donneur-accepteur, les exposants 6, 8, 10 correspondent à des interactions dipôle – dipôle, dipôle – quadrupôle, quadrupôle – quadrupôle respectivement.

La probabilité de transfert donneur-accepteur s'écrit le plus souvent sous la forme

$$W_{DA}(R) = \frac{C}{\tau_0} \left( \frac{R_0}{R} \right)^s \quad (9)$$

où  $\tau_0$  est la durée de vie du donneur en l'absence d'accepteur,  $R_0$  la distance critique, distance à laquelle le taux de transfert d'énergie est égal au taux de désexcitation du donneur ( $C/\tau_0$ ) ( $s$  prend les valeurs 6, 8 ou 10 selon la nature de l'interaction). Selon les concentrations relatives entre les ions donneurs et les accepteurs, plusieurs régimes doivent être distingués.

**2<sup>ème</sup> cas:** Concentration en accepteur élevée : *relaxation directe*<sup>[29]</sup>



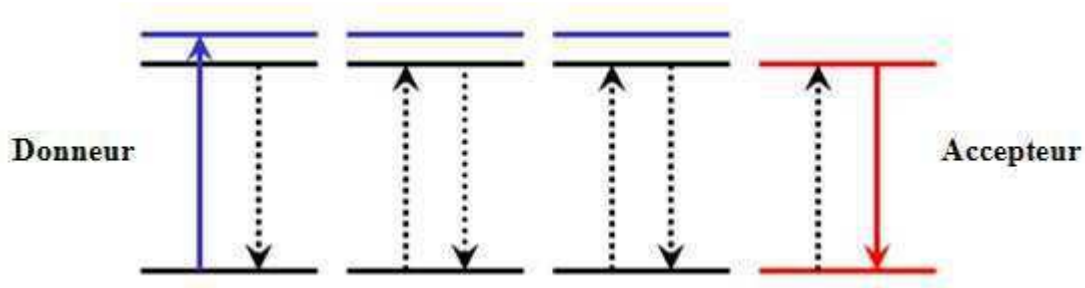
Une concentration élevée en accepteurs signifie que la probabilité d'avoir un ion accepteur à proximité d'un ion donneur est élevée. Dans ce cas, un ion donneur à l'état excité transfère directement son énergie à un ion accepteur (dans l'état fondamental), ce dernier se trouvant dans un proche voisinage de l'ion donneur. Ce processus a été modélisé par Inokuti et Hirayama<sup>[29]</sup> et l'intensité de fluorescence du donneur en fonction du temps s'écrit :

$$I(t) = I(0) \exp \left[ -\frac{t}{\tau_0} - \frac{4}{3} \pi \Gamma \left( 1 - \frac{3}{s} \right) N_a R_0^3 \left( \frac{t}{\tau_0} \right)^{3/s} \right] \quad (10)$$

où  $\tau_0$  est la durée de vie intrinsèque du donneur,  $R_0$  la distance critique,  $N_a$  la concentration en ions accepteurs,  $s$  dépend de la nature de l'interaction.

Les phénomènes de transferts étant généralement très rapides, l'effet est visible au niveau du profil du déclin du donneur par une allure non exponentielle aux temps courts. Aux temps longs, le déclin est exponentiel, ne dépend pas de la concentration et la constante de temps correspond au temps de vie intrinsèque du donneur en l'absence d'accepteur.

**3<sup>ème</sup> cas:** Concentration en donneurs élevée : *Diffusion limitée* <sup>[30]</sup>



Lorsque la concentration en ions donneurs augmente, l'énergie d'excitation peut migrer dans le système des ions donneurs avant qu'un transfert direct donneur → accepteur se produise. Ce mécanisme a été modélisé par Yokota et Tanimoto pour une interaction donneur-accepteur de type dipolaire électrique<sup>[30]</sup>, et prévoit une variation de l'intensité de luminescence du donneur en fonction du temps selon l'expression suivante :

$$I(t) = I(0) \exp\left[-\frac{t}{\tau_0}\right] \exp\left[-\frac{4}{3} \pi^{3/2} N_a (Ct)^{1/2} \left(\frac{1 + 10.87x + 15.50x^2}{1 + 8.743x}\right)^{3/4}\right] \quad (11)$$

où  $x = DC^{-1/3}t^{2/3}$

avec  $D$  la constante de diffusion,  $\tau_0$  la durée de vie intrinsèque du donneur,  $N_a$  la concentration en accepteur. Lorsque la diffusion dans le système des ions donneurs est négligeable, l'expression 11 est réduite à l'équation 10.

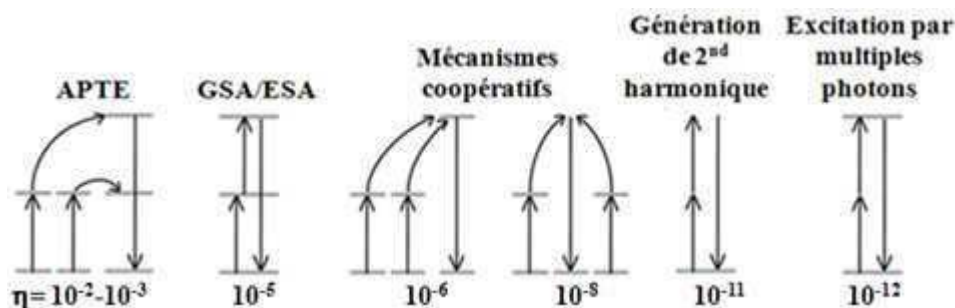
**4<sup>ème</sup> cas:** Concentration en donneurs très élevée : *Diffusion rapide*

Enfin, lorsque la concentration en donneurs est très élevée, l'énergie d'excitation peut migrer très rapidement dans le système donneur avant d'être piégée par une impureté. Dans ce modèle de diffusion rapide, le déclin de fluorescence suit une loi exponentielle avec une constante de temps beaucoup plus faible que le temps de vie du niveau du donneur mesuré pour de très faibles concentrations, ou en l'absence d'accepteurs.

En fonction de ces considérations, le profil de déclin des ions donneurs donne des informations sur la nature des processus de transfert d'énergie entre les dopants dans le matériau étudié.

#### IV.2) Les différents mécanismes d'up-conversion

Les processus d'up-conversion sont possibles dans les matériaux dopés par des ions terres rares, grâce à la présence de nombreux niveaux d'énergie discrets de ces ions, ainsi que les différentes résonances énergétiques possibles. Les différents mécanismes conduisant aux phénomènes d'up-conversion sont regroupés sur la *Figure I.17*.



*Figure I.17: Différents mécanismes d'up-conversion impliquant l'absorption de deux photons ainsi que leurs rendements respectifs (d'après<sup>[31]</sup>)*

Le premier mécanisme et le plus efficace est l'APTE (Addition de Photons par Transfert d'Énergie) qui implique un transfert d'énergie entre ions donneurs (ou sensibilisateurs) et ions accepteurs (ou activateurs),  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$  dans ce cas<sup>[32]</sup>. Ce mécanisme est également appelé GSA/ETU (Ground State Absorption/Energy Transfer Up-conversion). Le deuxième mécanisme est un processus impliquant deux absorptions successives par un même ion. La première étape est constituée par l'absorption d'un photon par un électron situé à l'état fondamental (GSA), et simultanément par l'absorption d'un photon par un électron situé dans un état excité (ESA, Excited State Absorption). Il est important de noter que ces deux mécanismes (APTE et GSA/ESA) sont les plus efficaces pour générer une émission anti-Stokes puisqu'ils font intervenir des niveaux électroniques réels, les mécanismes coopératifs correspondant à un ordre supérieur d'interaction sont moins efficaces.

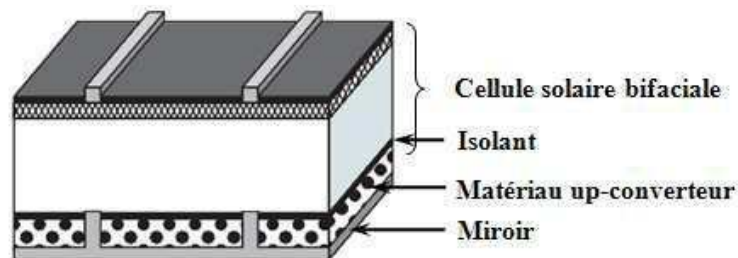
Les mécanismes coopératifs (faisant intervenir des niveaux virtuels), la génération de seconde harmonique, l'absorption à deux photons nécessitent de fortes puissances d'excitation produites par une source cohérente, ce qui ne correspond pas à l'application visée dans ce

travail. Ainsi, dans le cadre de cette étude, comme nous le verrons plus loin, seuls les processus d'up-conversion par GSA/ETU (ou APTE) et GSA/ESA interviennent.

## V. Application de l'up-conversion au photovoltaïque

L'up-conversion étant un phénomène qui permet de convertir des rayonnements de faibles énergies en rayonnements de plus hautes énergies, le couplage entre un matériau présentant une propriété d'up-conversion avec une cellule solaire devrait, conduire à la réduction de la perte de rendement des cellules solaires par le phénomène de non absorption.

La configuration d'une telle cellule solaire est schématisée sur la *Figure I.18*. Le système comporte quatre composants que nous allons décrire brièvement.



*Figure I.18: Représentation d'un dispositif photovoltaïque couplé à un matériau up-convertisseur.*

### a) Une cellule solaire bifaciale

Afin d'absorber, à la fois le rayonnement incident et la lumière émise par l'up-convertisseur, il est nécessaire d'utiliser des cellules bifaciales différentes des cellules conventionnelles au niveau du contact arrière.

Sur les cellules conventionnelles, le contact arrière recouvre généralement toute la surface de la face arrière. Cette géométrie ne permet, ni la transmission du rayonnement incident non absorbé (IR), ni l'absorption de lumière par la face arrière, conditions nécessaires pour qu'un couplage entre la cellule et le matériau up-convertisseur puisse avoir lieu.

Dans le cas des cellules bi-faciales, les contacts arrière sont réalisés de la même manière que les contacts avant, sous forme de grille, ou encore de contacts transparents. Cette configuration permet de collecter les porteurs de charges, tout en étant transparent aux rayonnements. Les technologies pour la réalisation de ce type de cellules étant déjà existantes, le coût attendu pour de telles cellules devrait être moindre.

### **b) Une couche d'isolant**

Les interactions entre le matériau up-converteur et la cellule solaire se faisant uniquement par échange de photons, une couche d'isolant est insérée entre ces deux composants majeurs du système pour éviter toute interaction électronique. De plus, cette couche peut également jouer le rôle d'adaptateur d'indice entre le matériau et la cellule. Notons que sans cette couche isolante, le système serait analogue aux systèmes dits "Impurity Photovoltaic" mais le traitement à la fois des interactions optiques (absorption) et des interactions électriques entre la cellule et les matériaux rend le système beaucoup plus complexe. De plus, les gains en termes de rendement, pour de tels systèmes sont généralement faibles<sup>[33]</sup>.

### **c) Le matériau up-converteur**

Le matériau étant destiné à convertir les rayonnements transmis par la cellule, il doit être placé sur la face arrière de la cellule. Deux types de matériaux ont été étudiés dans la littérature: sous formes de particules dispersées dans une colle époxy<sup>[34]</sup> ou sous forme de matériaux massifs<sup>[35]</sup>. Ce matériau étant à la base du concept, il doit présenter de bonnes propriétés d'up-conversion.

### **d) Un miroir**

D'une manière générale, les matériaux up-converters émettent dans toutes les directions. Afin d'exploiter au maximum cette luminescence, il est donc important que la majeure partie arrive sur la cellule. Pour cela, un miroir est alors déposé sur la face arrière du matériau, de manière à réfléchir toute la luminescence vers la cellule.

Plusieurs études théoriques, sur le concept d'up-conversion-photovoltaïque ont été réalisées dans la littérature<sup>[36][37][38]</sup> et les calculs ont montré que le gain au niveau des rendements, pouvait être important (*Figure I.19*).

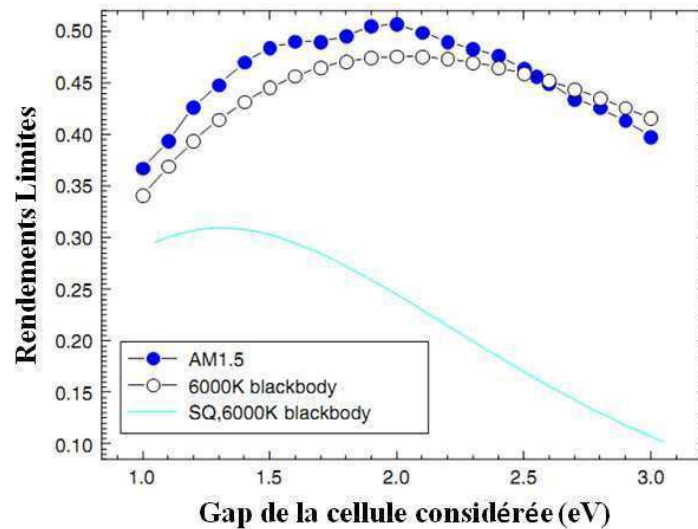


Figure I.19: Valeurs limites de rendement d'une cellule couplée à un up-convertteur parfait en fonction de gap du semi-conducteur utilisé, dans les conditions standard AM1.5 (en bleu), sous le rayonnement d'un corps noir à 6000K (cercles noirs) et la limite théorique selon Shockley et Queisser pour une cellule simple jonction sans couplage à un up-convertteur<sup>[39]</sup>.

La variation de la valeur du rendement limite des cellules dépend de la valeur de la bande interdite et il apparaît que le rendement, pour une cellule couplée à un "up-convertteur parfait", est maximal pour un semi-conducteur possédant un gap de l'ordre de 2.1 eV.

Sur le plan expérimental, plusieurs études ont également été réalisées sur le couplage entre un matériau up-convertteur et une cellule solaire et les résultats les plus marquants ont été résumés<sup>[40]</sup> et donnés dans le *Tableau I. 1*. Ces résultats démontrent la validité du concept, même si les gains observés sont relativement faibles.

Le paramètre clef, pour la réussite de ce concept réside au niveau du matériau up-convertteur. En effet, à l'heure actuelle, les rendements de conversion photon-photon rapportés en up-conversion, même pour les matériaux les plus performants, ne sont pas très élevés (<17%)<sup>[35][41] [42]</sup>. Pour pouvoir améliorer les résultats, une étude approfondie au niveau des matériaux est donc nécessaire.



Tableau I.1: Récapitulatif des études réalisées sur le couplage entre une cellule solaire et un matériau up-convertteur.

Matériau up-convertteur	Type de cellule solaire utilisé	EQE* (cellule) obtenus	Références
Vitrocéramique : Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup>	AsGa	2.5%	1996 <sup>[43]</sup>
NaYF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup>	c-Si bifaciale	(2.5 ±0.2)%	2005 <sup>[44]</sup>
NaYF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup> (20%)	c-Si bifaciale	1%	2006 <sup>[45]</sup>
NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> (18%) Er <sup>3+</sup> (2%)	a-Si	0.02%	2010 <sup>[46]</sup>
LaF <sub>3</sub> :Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup>	Cellule à colorant	V <sub>OC</sub> : 0.40 V I <sub>SC</sub> : 0.036 mA	2010 <sup>[47]</sup>
NaYF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup> (20%)	c-Si	(1.07±0.13)%	2011 <sup>[48]</sup>
ZBLAN**	c-Si	2.4%	2011 <sup>[42]</sup>
CYF***	c-Si	1.7%	2011 <sup>[42]</sup>

\*EQE : rendement quantique externe, représente le nombre de charges collectées par flux de photons incidents,

\*\* ZBLAN verre fluoré,

\*\*\*CYF : cristal désordonné du système CaF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub>.

## VI. Objectif de la thèse

Compte tenu de la limite actuelle, en termes de rendement de conversion des matériaux up-convertteurs, il est important de définir les paramètres importants qui régissent les propriétés des matériaux et d'utiliser de nouveaux concepts susceptibles de les améliorer. L'objectif de cette thèse est donc d'étudier un matériau, sous différentes formes afin de déterminer les conditions les plus prometteuses pour l'application envisagée.

## VI.1- Choix du matériau

### VI.1-1) Choix de la matrice

Le choix de la matrice est un paramètre primordial car il conditionne les propriétés finales. En effet, si on réfère au paragraphe III.2-3, le choix de la matrice a un impact, à la fois sur les transitions radiatives (qui sont fonction de l'indice du matériau) et sur les transitions non radiatives (par l'intermédiaire des énergies de phonons de la matrice). Le choix de la matrice intervient également sur les propriétés optiques au niveau de la largeur des raies (effet du champ cristallin, distribution des sites). Dans notre cas, les transitions impliquées étant principalement des transitions  $4f-4f$ , les effets de champ cristallin, ainsi que le couplage électron-phonon sont faibles, et les raies sont généralement fines.

L'idéal serait donc de travailler avec une matrice ayant un **indice de réfraction élevé** (car cela permet de favoriser les transitions radiatives) et présentant la plus **faible énergie de phonons** possible (pour réduire les transitions non radiatives par relaxation multiphonon).

Des exemples de matériaux communément utilisés comme matrices pour des processus d'up-conversion efficaces sont rassemblées dans le *Tableau I.1*. Dans le cadre de cette étude, le matériau retenu a été l'oxyde d'yttrium, même si il apparaît que c'est le matériau qui présente l'énergie de phonons la plus élevée dans cette série. En effet, ce matériau possède une énergie de phonons de l'ordre de  $600 \text{ cm}^{-1}$  qui est relativement élevée dans la série de matériaux cités ci-dessus mais cette matrice présente l'avantage de pouvoir être obtenue sous différentes formes<sup>[49][50][51]</sup> et morphologies<sup>[52][53]</sup>. En effet, il est important de noter que la morphologie a également une influence sur les propriétés optiques des matériaux<sup>[54]</sup>, en particulier lorsqu'ils sont sous forme divisée, influence généralement attribuée aux effets de surface car les atomes localisés près de la surface d'un matériau sont soumis à des phénomènes non radiatifs importants par suite de couplage avec les groupements de types  $\text{OH}^-$  présents dans l'environnement<sup>[55]</sup>.

Tableau I.2: Exemple de matrices utilisées pour une up-conversion efficace.

Matériaux	Avantages	Inconvénients	Références
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Stabilité chimique et thermique, différentes formes et morphologies possibles	Énergie de phonon relativement élevée (~600 cm <sup>-1</sup> )	[56] [41]
Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	Différentes morphologies possibles	Étape de sulfuration, instabilité chimique	[41]
NaYF <sub>4</sub>	Faible énergie de phonons	Utilisation de HF	[41] [57]
LiYF <sub>4</sub>	Faible énergie de phonons	Utilisation de HF	[58]
BaCl <sub>2</sub>	Faible énergie de phonons	Synthèse difficile, instabilité chimique	[59]
YF <sub>3</sub>	Faible énergie de phonons	Utilisation de HF	[60]
YBr <sub>3</sub>	Faible énergie de phonons	Synthèse difficile, instabilité chimique	[61]
YI <sub>3</sub>	Faible énergie de phonons	Synthèse difficile, instabilité chimique	[62]
CaF <sub>2</sub>	Matériau massif, transparent, faibles énergies de phonons	Élaboration à haute température, coût élevé	[42]
ZBLAN	Matériau massif, transparent, rendement de conversion élevé	Élaboration à haute température et atmosphère contrôlée, coût élevé	[35]

Comme la majorité des sesquioxydes de terres rares, l'oxyde d'yttrium cristallise principalement sous la forme cristallographique cubique de groupe d'espace Ia<sub>3</sub>. Cette structure, représentée sur la *Figure I.20*, dérive de la structure fluorine MO<sub>2</sub> qui peut être décrite comme un cube décomposé en huit cubes unitaires reposant sur huit anions, quatre de ces cubes contenant un anion en son centre.

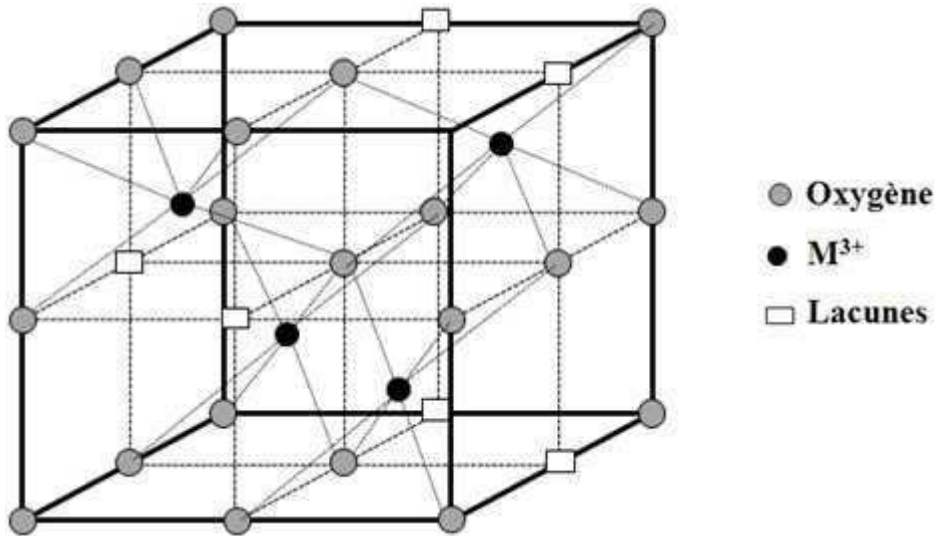


Figure I.20: Représentation schématique de la structure cubique d' $Y_2O_3$

Dans cette structure, un quart des anions ( $O^{2-}$ ) sont manquants et les lacunes se répartissent de la manière suivante (Figure I.21) :

$\frac{1}{4}$  des cubes unitaires contiennent les lacunes suivant la diagonale centrale créant ainsi un site cationique centrosymétrique de symétrie  $S_6$ ,

$\frac{3}{4}$  des cubes unitaires ont deux lacunes sur une diagonale faciale créant un site cationique  $C_2$ .

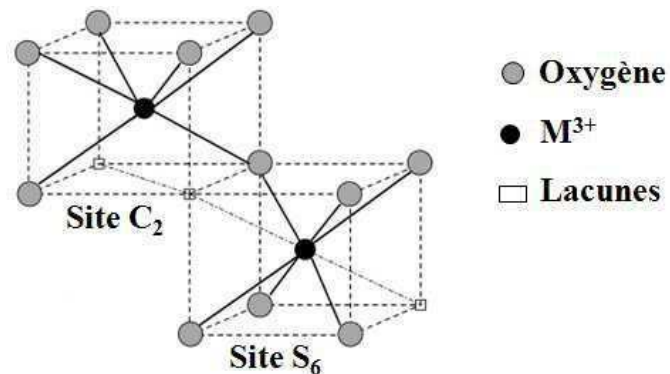


Figure I.21 : Représentation des deux sites de coordination des ions  $Y^{3+}$  dans la structure cubique.

Les ions  $M^{3+}$  ont une coordinance 6 et chaque maille élémentaire contient 16 unités formulaires par maille, 24 sites de symétrie  $C_2$  et huit sites de symétrie  $S_6$ . Notons que seuls les dopants sur les sites non centrosymétriques luminescent de façon efficace, les transitions dipolaires électriques forcées étant plus intenses que les transitions dipolaires magnétiques permises.

### VI.2-2) Choix des dopants

Les dopants choisis lors de cette thèse sont l'erbium et l'ytterbium car ces ions ont été largement étudiés dans la littérature et leur utilisation permet d'exploiter deux gammes de longueurs d'onde infrarouge, autour de 980 nm et autour de 1.5  $\mu\text{m}$ . De plus, grâce au recouvrement de l'émission de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  et l'absorption de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ , le transfert entre ces ions est très efficace. Ainsi, le co-dopage  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ , permet l'exploitation de la bande autour de 980 nm alors que le dopage à l' $\text{Er}^{3+}$  permet d'exploiter majoritairement la fenêtre autour de 1.5  $\mu\text{m}$  (Figure I.22).

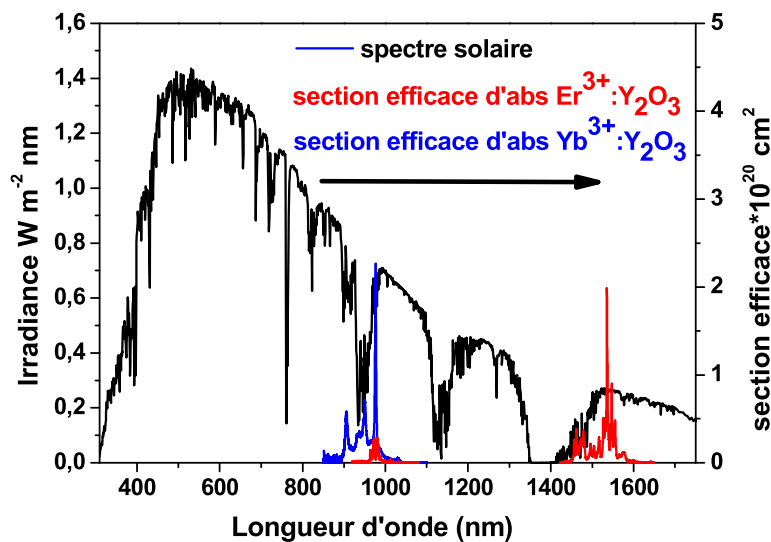


Figure I.22: Mise en évidence des deux fenêtres IR accessibles par l'utilisation des dopants  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$ .

De plus, l'ion  $\text{Y}^{3+}$  possédant la même valence et une taille comparable aux ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  [63], l'oxyde d'yttrium peut être dopé avec des concentrations en dopants élevées (jusqu'à  $6 \cdot 10^{21} \text{ ions.cm}^{-3}$ ) [64].

### VI.2- Démarche expérimentale

D'une manière générale, les études réalisées sur les couplages matériaux up-converters - cellules solaires ont été effectuées avec des cristaux massifs ou avec des particules dispersées dans une matrice époxy. Cependant, ni l'une, ni l'autre de ces types de mises en forme ne peuvent être utilisées dans l'industrie pour des raisons de rentabilité et de difficulté de mise en œuvre. Des méthodes de mise en forme alternatives, beaucoup plus facilement réalisables et faciles à intégrer dans des dispositifs doivent alors être proposées.

Au cours de cette thèse, le matériau a été étudié sous deux formes distinctes :

- sous forme de particules de morphologie sphérique, monodisperses et non agglomérées afin de minimiser les effets de surface. De telles particules peuvent être mises en forme de différentes manières mais dans le cadre de cette étude les particules ont été étudiées sous formes de pastilles.

- sous forme de couches minces car pour l'application envisagée, cette forme s'adapte le plus facilement sur un dispositif.

Afin d'améliorer les propriétés optiques des matériaux, des études portant sur l'exploitation des phénomènes de plasmons de surface ont également été réalisées.

## **VII. Conclusion**

Le domaine du photovoltaïque, secteur en plein essor, est cependant aujourd'hui confronté à la réalité du marché. L'une des méthodes proposées afin de le rendre plus compétitif est d'en augmenter le rendement tout en maîtrisant le coût. L'up-conversion constitue une alternative intéressante qui pourrait satisfaire à ces exigences. Ce concept est cependant limité par le rendement des matériaux up-convertisseurs relativement faible, d'où la nécessité de réaliser des recherches sur l'optimisation de ces derniers. Les principes de base de la spectroscopie étant connus, cette thèse consiste à exploiter ces principes et à les appliquer à un matériau élaboré sous différentes formes et par différentes méthodes afin de comparer et de déterminer les avantages et les inconvénients inhérents à chaque méthode. Une étude visant à améliorer les propriétés optiques du matériau par l'exploitation des plasmons de surface sera également décrite.

## Bibliographie

- [1] P. Mints, PV Sector Market Forecast, Renewable Energy World, February 2011.
- [2] <http://www.scientigeek.com/>.
- [3] NASA, Solar System Exploration, Sun: Facts & Figures.
- [4] <http://www.ac-grenoble.fr/>.
- [5] National Renewable Energy Laboratory (NREL).
- [6] M. Green, Progress in Photovoltaics: Research and Applications 5 (2001) 123-135.
- [7] A. Shalav, PhD thesis (2006) University of New South Wales, Sydney 2052, Australia.
- [8] M. Green, Progress in Photovoltaics : Research and Applications 9 (2001) 123-135.
- [9] J. F. Guillemoles, Réalités Industrielles, Novembre 2009, 132-138.
- [10] W. Schokley and H. J. Queisser, Journal of Applied Physics 32 (1961) 510-519
- [11] E. D. Jackson, US patent 2949498 (1960).
- [12] R. R. King, D. C. Law, K. M. Edmondson, C. M. Fetzer, G. S. Kinsey, H. Yoon, R. A. Sherif, and N. H. Karam, Applied physics letters 90 (2007) 183516.
- [13] S. Deb and H. Saha, Solid-State Electronics 15 (1972) 1389-1391.
- [14] P. Würfel, Solar Energy Materials and Solar Cells 46 (1997) 43-52.
- [15] A. Luque and A. Marti, Physical Review Letters 78 (1997) 5014-5017.
- [16] B. Bitnar, Semiconductor Science and Technology 18 (2003 ) S221.
- [17] T. Trupke and M.A. Green, Journal of Applied Physics, 92 (2002) 4117-4122.
- [18] J.-M. Meijer, L. Aarts, B. M. van der Ende, T. J. H. Vlugt,2 and A. Meijerink, Physical Review B, 81 (2010) 035107.
- [19] S. Balushev, V. Yakutkin, T. Miteva, G. Wegner, T. Roberts, G. Nelles, A. Yasuda, S. Chernov, S. Aleshchenkov and A. Cheprakov, New Journal of Physics 10 (2008) 013007.
- [20] J. S. Batchelder, A. H. Zewail and T. Cole, Applied Optics 18 (1979) 3090-3110.
- [21] R. T. Wegh, H. Donker, K. D. Oskam, A. Meijerink, Science, 283 (1999) 663-666.
- [22] B. S. Richards, Solar Energy Materials and Solar Cells 90 (2006) 1189-1207.
- [23] B. Judd, Physical Review 127 (1962) 750-761.
- [24] G. S. Ofelt, The Journal of Chemical Physics, 37 (1962) 511-520.
- [25] L. A. Riseberg and H. W. Moos, Physical Review 174 (1968) 429-438.
- [26] A. Schalav, B.S. Richards, M.A. Green, Solar Energy Materials and Solar Cells 91 (2007) 829-842.
- [27] D. L. Dexter, Journal of Chemical Physics. 21 (1953) 836.
- [28] T. Förster, Annals of Physics 2 (1948) 55.

- [29] M. Inokuti and F. Hirayama, *Journal of Chemical Physics* 43 (1965) 1978.
- [30] M. Yokota and O. Tanimoto, *Journal of the Physical Society of Japan* 22 (1965) 779.
- [31] F. Auzel, *Chemical Reviews* 104 (2004) 139-173.
- [32] F. Auzel, *Proceeding IEEE* 61 (1973) 758-787.
- [33] M. J. Keever and M. A. Green, *Journal of Applied Physics* 75 (1994) 4022-4031.
- [34] B. S. Richards, and A. Shalav, *IEEE Transactions on Electron Devices* 50 (2007) 2679-2684.
- [35] S. Ivanova and F. Pellé, *Journal of the Optical Society of America B* 26 (2009) 1930-1938.
- [36] T. Trupke, M.A. Green and P. Würfel, *Journal of Applied Physics* 92 (2002) 1668-1674.
- [39] T. Trupke and M.A. Green, *Journal of Applied Physics* 92 (2002) 4117-4122.
- [38] G. Conibeer, *Physics of Nanostructured Solar Cells* (2010) 193-219.
- [39] T. Trupke, A. Shalav, B. S. Richards, P. Würfel, M.A. Green, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 20 (2006) 3327-3338.
- [40] H.-Q. Wang M. Batentschuk, A. Osvet, L. Pinna and C. J. Brabec, *Advanced Materials* 23 (2011) 2675-2680.
- [41] R. H. Page, K. I. Schaffers, P. A. Waide, J. B. Tassano, S. A. Payne, W. F. Krupke, and W. K. Bischel, *Journal of the Optical Society of America B* 15 (1998) 996-1008.
- [42] F. Pellé, S. Ivanova and J. F. Guillemoles, *EPJ Photovoltaics* 2 (2011) 20601.
- [43] P. Gibart, F. Auzel, J. C. Guillaume, K. Zahraman, *Japanese Journal of Applied Physics* 35 (1996) 4401-4402.
- [44] A. Shalav, B. S. Richards, T. Trupke, *Applied Physics Letters* 86 (2005) 013505.
- [45] T. Trupke, A. Shalav, B. S. Richards, P. Würfel, M.A. Green, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 20 (2006) 3327-3338.
- [46] J. de Wild, J. K. Rath, A. Meijerink, W. G. J. H. van Sark, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 22 (2010) 2395-2398.
- [47] G.-B. Shan and G. P. Demopoulos, *Advanced Materials* 22 (2010) 4373-4377.
- [48] J. C. Goldschmit, S. Fischer, P. Löper, K. W. Krämer, D. Biner, M. Hermle and S. W. Glunz, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2011) 1960-1963.
- [49] F. S. Ermeneux, C. Goutaudier, R. Moncorgé, M.T. Cohen-Adad, M. Bettinelli, E. Cavalli, *Optical Materials* 8 (1997) 83-90.
- [50] L. Lou, W. Zhang, A. Brioude, C. Le Luyer, J. Mugnier, *Optical Materials* 18 (2001) 331-336.
- [51] D. K. Williams, B. Bihari, and B. M. Tissue, J. M. McHale, *Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998) 916-920.



- [52] J. Zhang, G. Hong, *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 1292-1296.
- [53] N. Li, K. Yanagisawa, *Journal of Solid State Chemistry* 181 (2008) 1738-1743.
- [54] M. K. Deravaju, S. Yin and T. Sato, *Inorganic Chemistry* 50 (2011) 4698-4704.
- [55] L. J. Tian, Y. J. Sun, Y. Yu, X. G. Kong, H. Zhang, *Chemical Physics Letters* 452 (2008) 188-192.
- [56] X. Chen, H. Zhuang, G. Liu, S. Li, R. Niedbala, *Journal of Applied Physics* 94 (2003) 5559.
- [57] K. W. Krämer, D. Biner, G. Frei, H. U. Güdel, M. P. Hehlen and S. R. Lüthi, *Chemistry of Materials* 16 (2004) 1244–1251.
- [58] M. Malinowski, M. Joubert, B. Jacquier, *Physical Review B* 50 (1994) 12367-12374.
- [59] J. Ohwaki and Y. Wang, *Journal of Applied Physics* 74 (1993) 1272-1278.
- [60] G F Wang, W P Qin, G D Wei, L L Wang, P F Zhu, R J Kim, D S Zhang, F H Ding, K Z Zheng, *Journal of Fluorine Chemistry* 130 (2009) 158-161.
- [61] J. Ohwaki and M. Otsuka, *Electronics and Communications in Japan, Part 2*, 79 (1996) 23-30.
- [62] J. Ohwaki and Y. Wang, *Japanese Journal of Applied Physics* 33 (1994) L334-L337.
- [63] R. D. Shanon and C. T. Prewitt, *Acta Crystallographica B* 25 (1966) 925-945.
- [64] T. T. Van, J.R. Bargar and J. P. Chang, *Journal of Applied Physics* 100 (2006) 023115.

**Chapitre II : Particules d' $\text{Y}_2\text{O}_3$  à morphologie contrôlée pour l'up conversion**



## Sommaire

<b>Introduction</b>	<b>51</b>
<b>Partie A : Synthèses des particules d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>53</b>
A.I- Introduction	55
A.II- Synthèses	55
<i>A.II-1) Synthèse par voie sol-gel</i>	<i>55</i>
<i>A.II-2) Synthèse par la méthode des précurseurs complexes</i>	<i>56</i>
<i>A.II-3) Synthèse par voie hydrothermale</i>	<i>57</i>
a) Définition et principe	57
b) Mode opératoire	58
c) Résultats et discussions	59
d) Bilan sur la synthèse hydrothermale	67
<i>A.II-4) Synthèse par précipitation homogène</i>	<i>68</i>
a) Rappel sur la condensation inorganique en solution aqueuse	68
b) Principe de la méthode de synthèse par précipitation homogène	69
c) Mode opératoire	70
d) Résultats et discussions	70
<i>A.II-5) Enrobage de silice</i>	<i>76</i>
a) Mode opératoire	77
b) Caractérisation physico-chimique	77
A.III- Conclusion sur les synthèses	78
<b>Partie B : Caractérisation spectroscopique des matériaux</b>	<b>81</b>
B.I- Introduction	83
B.II- Caractérisation spectroscopique des microparticules d'Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obtenues par voie hydrothermale	84
<i>B.II-1) Spectres de luminescence de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Er<sup>3+</sup> (Yb<sup>3+</sup>)</i>	<i>84</i>
<i>B.II-2) Description du montage expérimental</i>	<i>86</i>
<i>B.II-3) Effet de la composition sur les intensités de transition</i>	<i>86</i>
a) Optimisation de la concentration en ions Er <sup>3+</sup>	87
b) Optimisation de la concentration en ions Yb <sup>3+</sup>	89
<i>B.II-4) Effet de la composition sur la dynamique de fluorescence</i>	<i>93</i>
a) Niveau <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	93
b) Niveau <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	97
c) Niveau <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	101

d) Niveau $^4I_{13/2}$	102
B.III- Caractérisation spectroscopique des particules obtenues par précipitation homogène	104
<b><i>B.III-1) Spectres de luminescence de Er<sup>3+</sup></i></b>	<b>104</b>
<b><i>B.III-2) Effets de taille sur les propriétés de fluorescence</i></b>	<b>106</b>
a) Intensité de luminescence	106
b) Dynamique de luminescence	107
<b><i>B.III-3) Effet de la concentration</i></b>	<b>110</b>
B.IV- Comparaison entre les particules obtenues par voie hydrothermale et par précipitation homogène, évaluation des propriétés par rapport à un monocristal	111
B.V- Conclusions sur la caractérisation	113
<b>Conclusion</b>	<b>115</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>116</b>

## **Introduction**

L'objectif de cette thèse consistant à étudier les propriétés de l'oxyde d'yttrium sous différentes formes, la première approche retenue consiste à étudier le matériau sous forme de particules. Plusieurs études ont été rapportées dans la littérature sur la synthèse et la caractérisation de particules d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopé par des ions terres rares. Le matériau a été étudié sous différentes morphologies<sup>[1][2]</sup> et avec différentes tailles<sup>[3]</sup>.

Il est bien connu que les effets de surface sont des paramètres très importants en spectroscopie, pour cette raison, la morphologie sphérique a été choisie car elle permet d'obtenir le rapport surface/volume le moins élevé. Une autre contrainte imposée a été l'obtention de particules dispersées pour des raisons de mise en œuvre. D'une part, la forme dispersée permet de réaliser un empilement compact des particules. D'autre part, une bonne dispersion devrait permettre de conduire à un mélange homogène de particules contenant des dopants de différentes natures, ce qui à terme, permettrait l'exploitation d'un plus large spectre d'excitation, tout en évitant les problèmes liés aux phénomènes d'extinction de la luminescence rencontrés lorsque des dopants de différentes natures sont insérés dans une même matrice.

Les méthodes de synthèse ont donc été sélectionnées de manière à respecter ce cahier des charges et les résultats seront décrits dans le présent chapitre. Ainsi, après une partie consacrée aux synthèses, la caractérisation spectroscopique des matériaux sera détaillée.



**Partie A : Synthèses des particules d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**





## A.I- Introduction

L'oxyde d'yttrium, de par ses remarquables propriétés (gap élevé, faible énergie de phonons, mise en œuvre dans plusieurs morphologies possibles, indice optique élevé...) est largement utilisé dans plusieurs domaines: comme couche diélectrique dans le domaine des lasers<sup>[4]</sup>, comme support en catalyse<sup>[5]</sup> ou comme luminophore pour l'éclairage et pour l'affichage<sup>[6]</sup>. Les spécificités requises pour chaque domaine d'application étant différentes, plusieurs méthodes de synthèse ont donc été proposées. Ainsi ce matériau a-t-il été synthétisé par voie sol-gel<sup>[7][8][9]</sup> pour l'élaboration de couches ou de nanoparticules, par voie solvothermale<sup>[10]</sup> pour l'obtention de particules, par combustion<sup>[11]</sup> ou encore, par la méthode dite de "Pechini"<sup>[12]</sup>.

Dans notre cas, en raison des contraintes imposées au niveau de la morphologie, nous n'avons retenu que les méthodes permettant d'obtenir des particules sphériques dispersées. Parmi ces méthodes, seules les synthèses par voie hydrothermale et par précipitation homogène ont permis d'obtenir des particules répondant aux critères énoncés précédemment (forme, dispersion). Elles seront donc décrites plus en détails.

## A.II- Synthèses

### *A.II-1) Synthèse par voie sol-gel*

La méthode de synthèse par voie sol-gel est l'une des moins coûteuse et des plus usuelles en chimie, elle a donc été naturellement envisagée en premier. Dans la littérature, le contrôle de la morphologie de nanoparticules d'oxyde d'yttrium par la variation du pH a été rapporté<sup>[13][14]</sup>, ainsi des nanotubes, des nanosphères et des nanoplaquettes sont obtenus à pH 6, 6.5 et 7 respectivement.

Notre protocole de synthèse a donc été inspiré de ces travaux et consiste à préparer des solutions à 0.2M des précurseurs de départ (Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) puis à les mélanger en concentrations appropriées afin d'obtenir la composition désirée. Une solution d'hydroxyde de potassium 10% est alors ajoutée goutte à goutte dans la solution pour atteindre un pH égal à 6. La solution est ensuite agitée pendant 2h et les précipités formés sont extraits par centrifugation, puis lavés à l'eau et à l'éthanol, enfin séchés à l'étuve à 100°C pendant 12h. Après séchage, les poudres récupérées sont broyées et recuites à 900°C pendant 2h.

Les produits ainsi obtenus sont alors caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) (Figure II.1a) et par microscopie électronique à transmission (MET) (Figure II.1b). L'analyse des clichés de diffraction X a permis de confirmer l'obtention de particules d'oxyde d'yttrium, cristallisé, la structure appartenant au groupe d'espace  $Ia\bar{3}$ . Les images obtenues par microscopie électronique nous ont permis d'observer une morphologie sphérique des particules, cependant, un très fort degré d'agglomération des particules a été constaté.

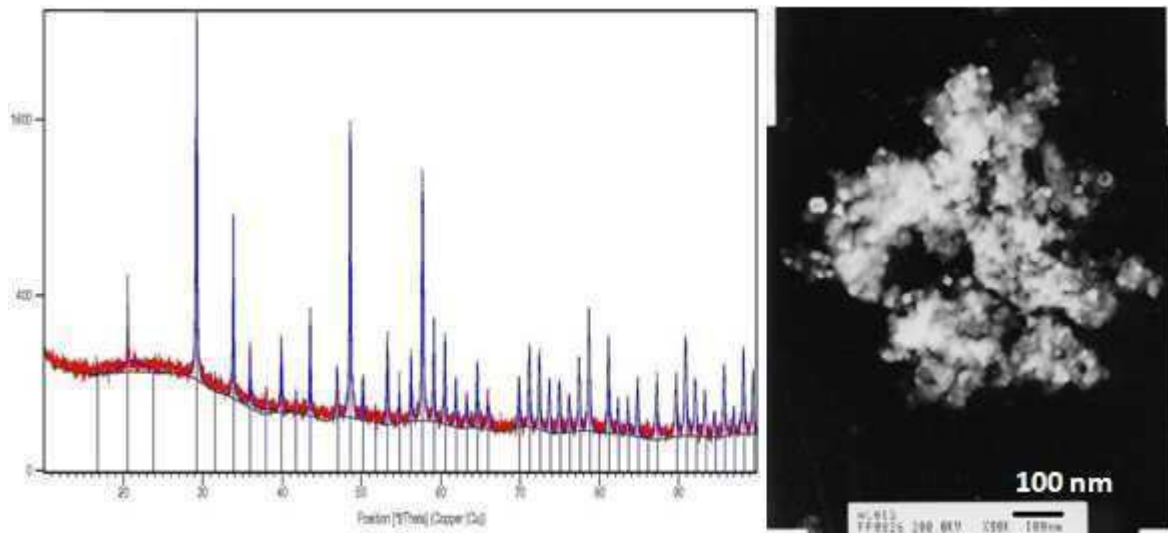


Figure II.1: Diffractogramme et image MET des particules obtenues par voie sol-gel. La phase obtenue correspond à la structure cubique  $Ia\bar{3}$  de l'oxyde d'yttrium (JCPDS N°04-002-0143).

Les propriétés optiques des matériaux obtenus étant médiocres, d'autres méthodes de synthèse ont donc été envisagées.

### ***AII-2) Synthèse par la méthode des précurseurs complexes***

Cette méthode est très communément étudiée dans la préparation de poudres utilisées pour l'élaboration de céramiques. Le principal avantage de cette technique est un rendement de 100% du fait de l'absence de lavage et de centrifugation. Cette méthode consiste à mélanger les nitrates de départ avec de l'acide citrique qui joue le rôle de complexant<sup>[15][16]</sup>. Le rapport nitrate/acide citrique a été fixé à 1/4. L'ammoniaque est utilisé comme base pour ajuster le pH à 6 ainsi que pour éviter la présence d'éléments non souhaités dans les produits de synthèse après calcination ( $K^+$  ou  $Na^+$  dans le cas de KOH ou de NaOH par exemple). La solution est alors agitée à 90°C pendant 24h. Un gel est ensuite récupéré et calciné à 900°C pendant 4h. Cette étape de calcination permet à la fois la cristallisation du matériau mais

également l'élimination des sous-produits de réaction. Le produit final se présente alors sous forme de mousse blanche qui doit être broyée au mortier afin d'obtenir une poudre blanche.

Le matériau, ainsi récupéré, présente des propriétés optiques supérieures à celles des composés obtenus par voie sol-gel. Cependant, les particules sont fortement agglomérées, ce qui n'est pas compatible avec le critère de dispersion recherché.

### ***A.II-3) Synthèse par voie hydrothermale***

#### **a) Définition et principe**

D'une manière générale, une réaction hydrothermale est définie comme une réaction hétérogène en présence de solvant (aqueux ou non), à haute température (supérieure à la température ambiante) et sous pression (supérieure à 1 bar)<sup>[17]</sup>. On parle également de synthèse *solvothermale* qui peut se définir comme toute réaction chimique se produisant en présence de solvant aux conditions supercritiques ou au voisinage de celles-ci. Notons par exemple que pour l'eau, la température et la pression critique sont respectivement 374°C et 22.1MPa. Dans de telles conditions, les propriétés des solvants (la constante diélectrique ou la solubilité...) sont fortement modifiées, ce qui implique des effets importants comme, par exemple, l'augmentation de la vitesse de réaction<sup>[18]</sup>.

La méthode de synthèse hydrothermale présente plusieurs avantages. En effet, elle permet d'obtenir des composés ayant des éléments aux degrés d'oxydation difficiles à obtenir dans des conditions normales de réaction, c'est le cas en particulier des éléments de transition comme le chrome (IV)<sup>[19]</sup>. Elle permet également d'obtenir des phases basse température (quartz- $\alpha$ <sup>[20]</sup>, par exemple) ou métastables (c-ZrO<sub>2</sub><sup>[21]</sup>).

Pour la synthèse hydrothermale, l'un des paramètres les plus importants est donc le choix du solvant. En effet, comme décrit dans le *Tableau II.1*, le solvant peut être classé de différentes manières, en fonction de sa fonction dans la réaction <sup>[18][22]</sup>.

Tableau II.1: Rôle des solvants sur les matériaux à l'état solide dans les réactions hydrothermales.

Classification	Rôle	Application
Milieu de transfert	Transfert d'énergie cinétique pression et chaleur...	Érosion, abrasion...
Adsorbât	Adsorption/désorption à la surface	Dispersion, catalyse, cristallisation, échange d'ion...
Solvant	Dissolution/précipitation	Synthèse, croissance, purification, extraction...
Réactif	Réaction	Formation/décomposition

Dans notre cas, comme nous le verrons plus loin, le solvant utilisé est l'éthylène glycol et ce dernier va principalement intervenir dans la dissolution de nos réactifs et la précipitation des produits.

### **b) Mode opératoire**

Le protocole de synthèse utilisé dans ce travail est inspiré de la littérature<sup>[23][24]</sup> et schématisé sur la *Figure II.2*. Les précurseurs métalliques (nitrates d'yttrium, d'ytterbium et d'erbium) sont dissous dans l'eau de manière à obtenir des solutions à 1 M. Une solution à la composition désirée (nitrate d'yttrium + dopants, volume total = 1.25 mL) est alors préparée et 1.538g d'acétate de sodium y sont dissous par agitation. Enfin, 22 mL d'éthylène glycol sont ajoutés à la solution précédente. Le mélange, ainsi préparé, est alors agité pendant trois heures à l'issue desquelles une solution transparente est obtenue. Cette dernière est alors introduite dans une bombe de minéralisation de 45 mL composée d'un récipient en téflon, enfermé dans une enceinte en acier inoxydable. La bombe de minéralisation (récipient en téflon + enceinte en acier) est alors mise à l'étuve à 180°C pendant 24h, puis refroidie lentement à la température ambiante. Le produit de la synthèse est récupéré par filtration sur Büchner, lavé plusieurs fois à l'eau et à l'éthanol, séché à 100°C pendant une nuit et recuit à 900°C pendant 2h. Le produit final est récupéré sous forme de poudre fine.

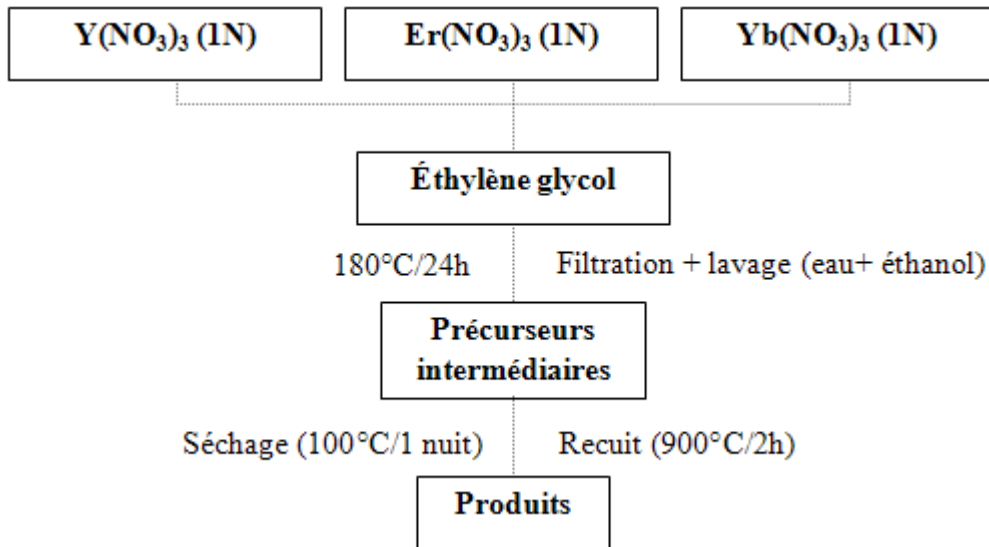


Figure II.2: Procédure de synthèse de micro particules d' $Y_2O_3$  par synthèse hydrothermale.

### c) Résultats et discussions

#### c-1) Morphologie

Comme représenté sur la *Figure II.3*, les particules obtenues par cette méthode sont parfaitement sphériques, relativement monodisperses et non agglomérées, ce qui satisfait les critères de départ imposés. Les particules sont relativement monodisperses, avec un diamètre moyen de  $\sim 5 \mu\text{m}$  (*Figure II.4*) et comme nous le verrons dans la partie B de ce chapitre, présentent d'excellentes propriétés optiques.

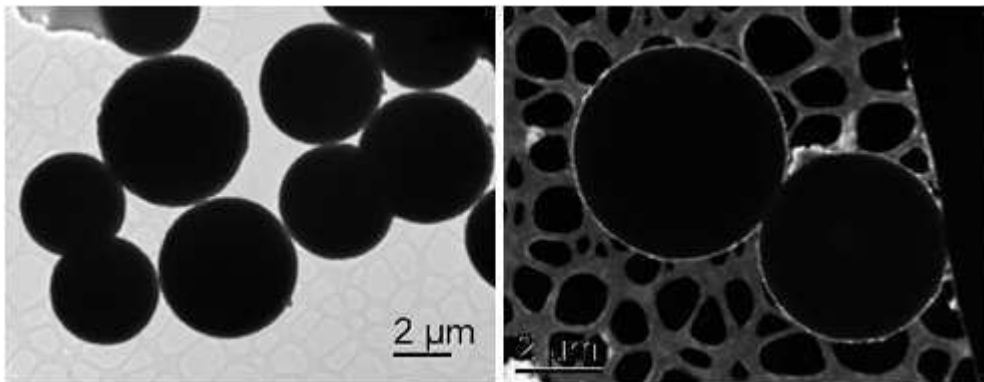


Figure II.3: Morphologie de particules obtenues par voie hydrothermale

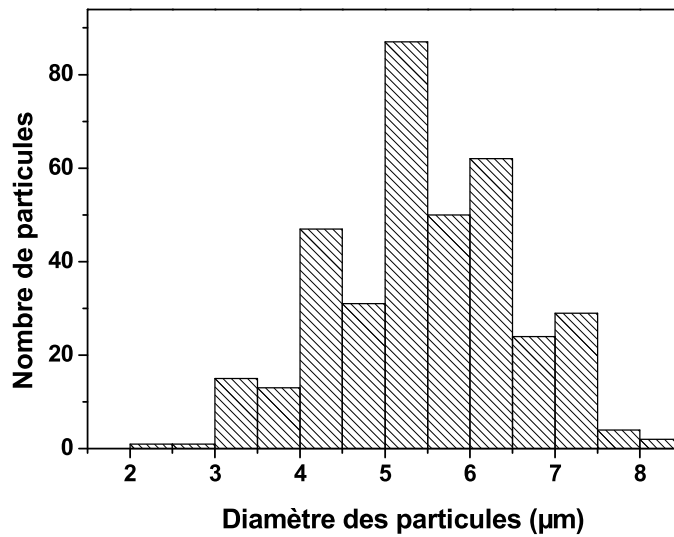


Figure II.4: Distribution en taille des particules obtenues par voie hydrothermale.

D'une manière générale, dans la littérature, il existe trois types de mécanismes permettant d'expliquer la formation de particules en solution<sup>[25]</sup>. Ces mécanismes sont représentés sur la Figure II.5.

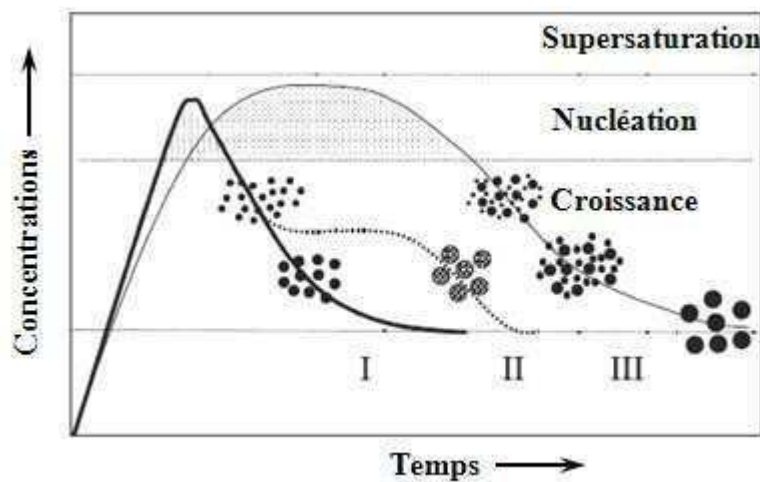


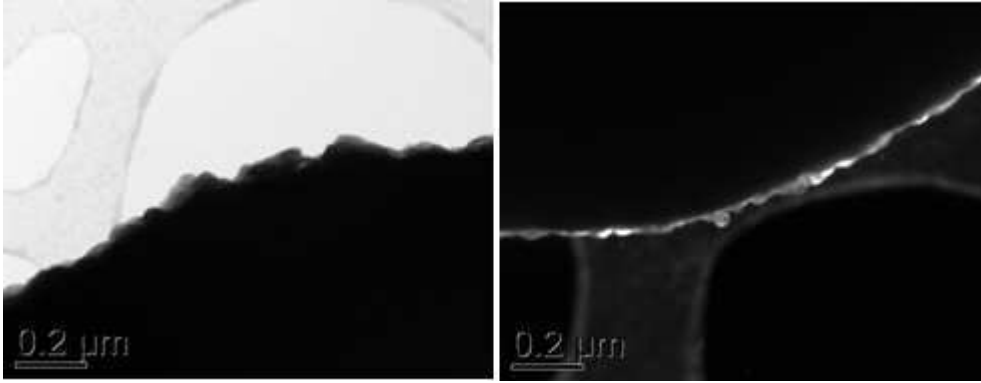
Figure II.5: Représentation des différents types de mécanismes de formation de particules en solution.

I : Modèle de La Mer et Denegar<sup>[26]</sup>: une étape de nucléation suivie d'une croissance uniforme par diffusion.

II : Modèle d'Ocana<sup>[27]</sup>: une étape de nucléation, puis de croissance, suivie d'une agrégation des petites particules.

III : Modèle de Sugimoto<sup>[28]</sup>: large domaine de nucléation et croissance par mûrissement d'Ostwald.

Dans notre cas, le type de mécanisme le plus probable est le mécanisme II représenté sur la *Figure II.5*. En effet, la faible dispersion en taille des particules signifie que les étapes de nucléation et de croissance des particules sont décorrélées. De plus, en examinant plus en détail la morphologie de ces particules (*Figure II.6*), il apparaît qu'elles sont constituées d'une agglomération de plus petites particules.



*Figure II.6: Morphologie des surfaces des particules obtenues au MET: a) en champ clair et b) en champ sombre.*

Toutefois, ce mécanisme n'explique pas la morphologie sphérique des particules obtenues. Dans la littérature, il a été démontré que la morphologie dépend de la vitesse de croissance. En particulier, la morphologie sphérique est obtenue lorsque la vitesse de croissance est faible<sup>[29]</sup>. Or, comme décrit dans le *paragraphe A.II-3*, l'une des spécificités de la synthèse hydrothermale est l'augmentation de la vitesse de réaction induite par les variations de propriétés (constante diélectrique) du solvant en fonction des conditions de température et de pression.

Pour clarifier cet effet, les relations entre la constante diélectrique du solvant et la vitesse de réaction sont étudiées plus en détail.

La contribution des forces électrostatiques à la vitesse de réaction entre deux espèces ioniques  $A^{zA}$  et  $B^{zB}$  en passant par la formation d'un complexe activé  $\{AB^{zAB}\}^*$  est donnée par la relation ci-dessous<sup>[30]</sup>.

$$A^{zA} + B^{zB} = \{AB^{zAB}\}^* \rightarrow AB^{zAB}$$

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{Ne^2}{2RT} \left( \frac{z_{AB}^2}{r_{AB}} - \left\{ \frac{z_{AB}^2}{r_{AB}} \right\}^* \right) \left( \frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_0} \right)$$

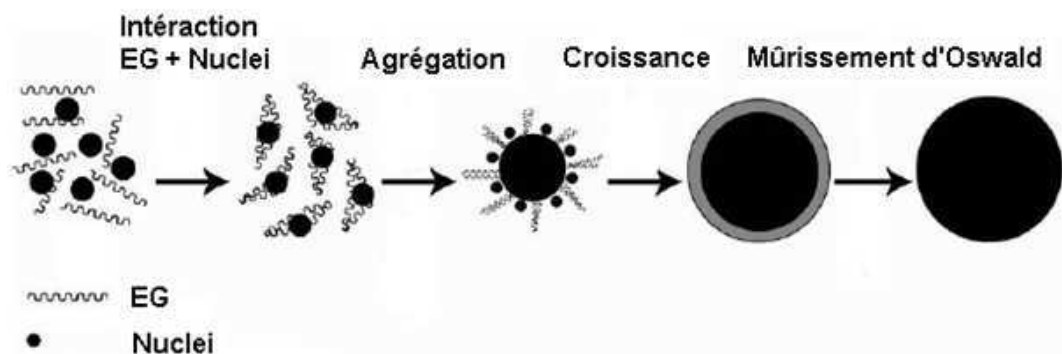


Avec " $k$  et  $k_0$ ", les constantes de vitesse et " $\varepsilon$  et  $\varepsilon_0$ " les constantes diélectriques, dans un solvant quelconque et dans un solvant de référence, respectivement. D'après cette équation, il apparaît donc que, plus la constante diélectrique est élevée, plus la vitesse de réaction entre les deux espèces ioniques est grande.

Dans notre cas, le solvant utilisé, l'éthylène glycol (EG), est un solvant organique, de faible constante diélectrique (37.7) par rapport à l'eau (80.1), par conséquent, la vitesse de croissance doit être relativement lente dans ce milieu. De plus, il est également connu que ce solvant peut jouer le rôle de complexant, ce qui permet de réduire davantage la vitesse de croissance<sup>[31]</sup>.

La morphologie sphérique des particules est donc attribuée à la faible vitesse de croissance des particules, si bien qu'aucune direction n'est privilégiée.

Le processus de formation des particules, prenant en compte toutes ces données, proposé par Yang<sup>[24]</sup>, est représenté sur la *Figure II.7*.



*Figure II.7: Représentation schématique du mécanisme de formation des particules d' $Y_2O_3$  par synthèse hydrothermale<sup>[24]</sup>.*

Notons que les particules conservent leur morphologie après recuit.

### c-2) Effet du temps

Des études portant sur les effets du temps sur la morphologie des particules ont été réalisées. En effet, la comparaison des résultats de deux synthèses différentes, effectuées dans les mêmes conditions, a montré un manque de reproductibilité. Ainsi, comme le montre la *Figure II.8*, les particules obtenues par une synthèse d'une durée de 24h, à 180°C sont polydisperses en taille et cette polydispersité peut être parfois très importante entre deux synthèses réalisées dans les mêmes conditions.

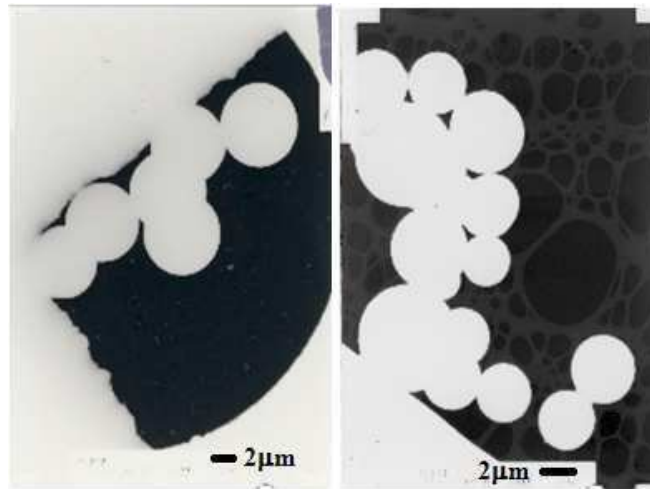


Figure II.8: Clichés MET de particules obtenues par voie hydrothermale à 180°C pendant 24h.

Afin d'expliquer cette polydispersité, considérons le mécanisme représenté sur la Figure II.9. Il apparaît que le mûrissement d'Oswald<sup>[32]</sup> est une étape déterminante sur la dispersion en taille des particules. En effet, cette étape conduit à la croissance des grosses particules au détriment des petites pour des raisons énergétiques.

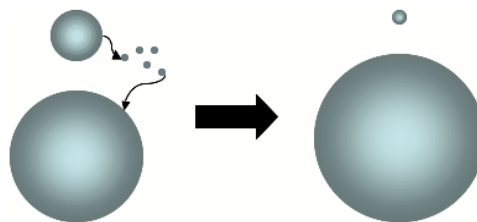


Figure II.9: Représentation schématique du mécanisme de mûrissement d'Ostwald.

Théoriquement, un tel mécanisme devrait donc conduire finalement à des particules monodisperses en taille. Afin de vérifier que ce processus est bien à l'origine de la polydispersité de nos particules, des synthèses ont été réalisées pour des temps plus importants (48h et 120h), les résultats sont représentés sur la Figure II.10. Il apparaît que les particules ainsi obtenues sont plus homogènes en taille et cela de façon reproductible. Ce résultat confirme également le mécanisme proposé sur la Figure II.7.

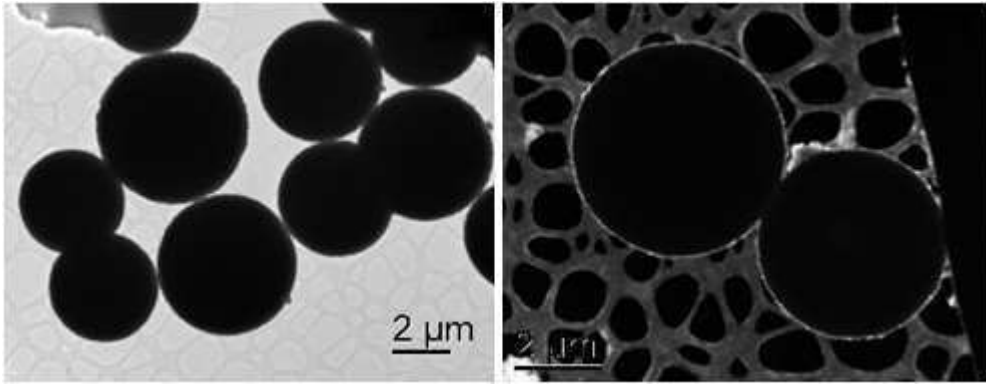


Figure II.10: Clichés MET de particules obtenues à 180°C après 24h et après 48h.

De plus, un agrandissement sur certaines particules a permis d'observer des résidus de nanoparticules, probablement issus de ce mécanisme (Figure II.11).

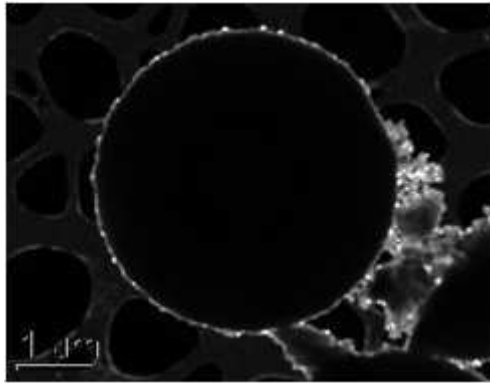


Figure II.11: Agrandissement (MET) d'une particule obtenue au bout de 120h.

Il apparaît donc que la polydispersité des particules provient du processus de mûrissement incomplet d'Oswald et que des temps de synthèse plus longs (au delà de 24h) permettent de corriger cet effet.

### c-3) Structures

#### *c-3.1) Échantillons non recuits*

Les poudres ainsi obtenues ont été caractérisées par DRX et le diffractogramme des particules non recuites indique que ces particules sont déjà cristallisées. Cependant, la phase correspondante n'est pas référencée dans les bases de données disponibles et une comparaison avec les pics théoriques pour une structure cubique d' $Y_2O_3$  nous permet de conclure qu'à ce stade, la phase oxyde n'est pas encore formée (Figure II.12).

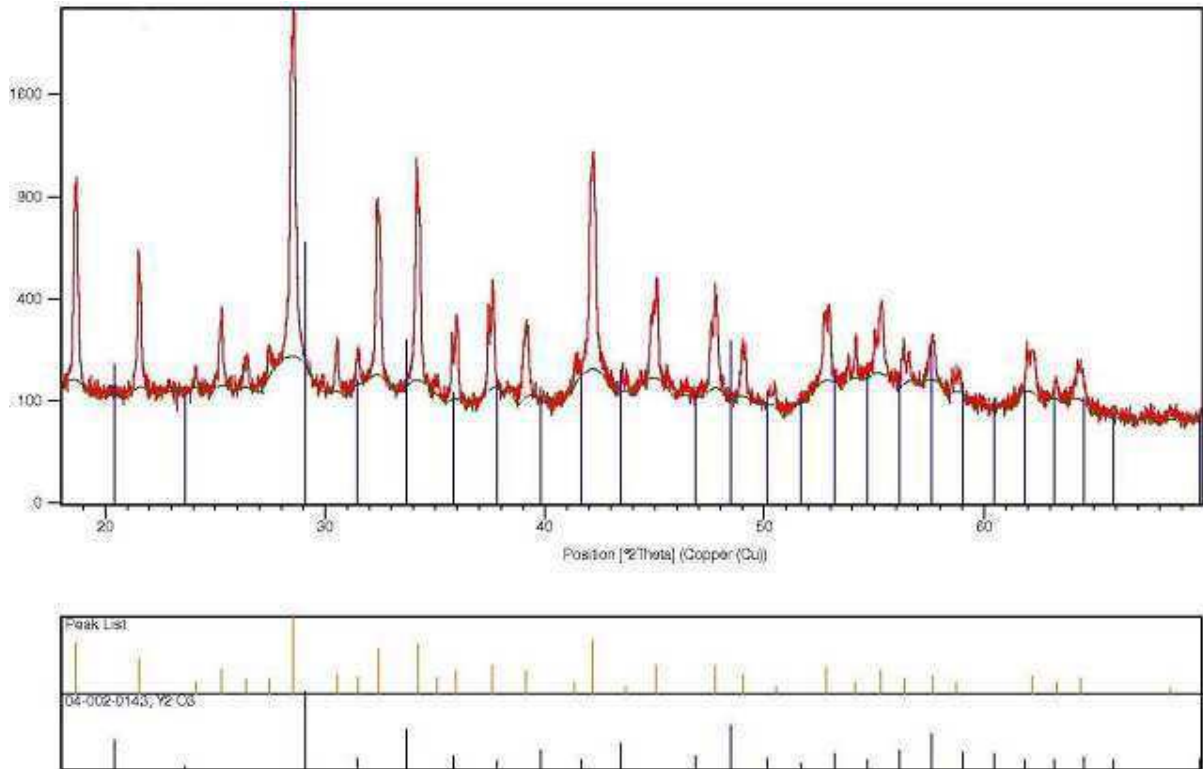


Figure II.12: Comparaison entre le diffractogramme des produits non recuits obtenus par synthèse hydrothermale et les pics attendus pour la structure cubique de  $Y_2O_3$ .

Afin d'identifier la nature des produits obtenus, des analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques (ATD/TG) ont été réalisées, dont les résultats sont représentés sur la Figure II.13.

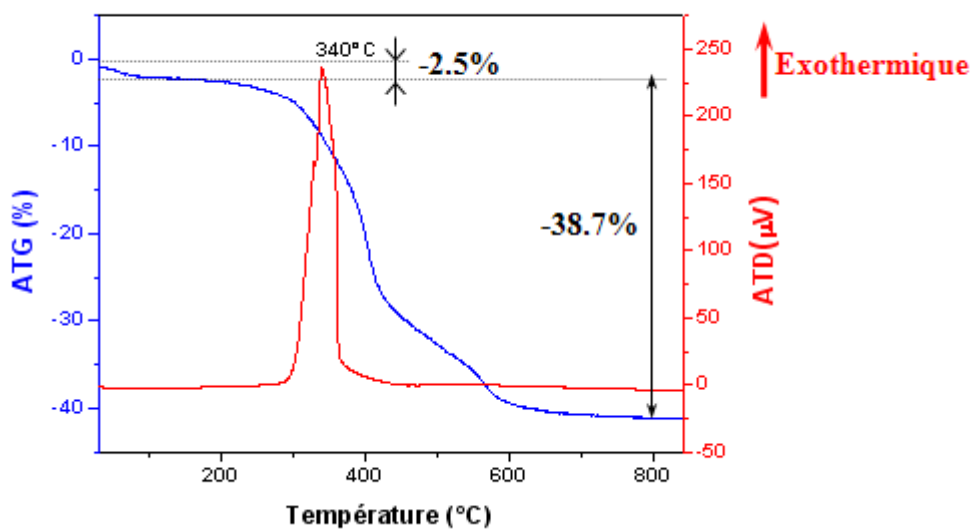
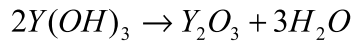
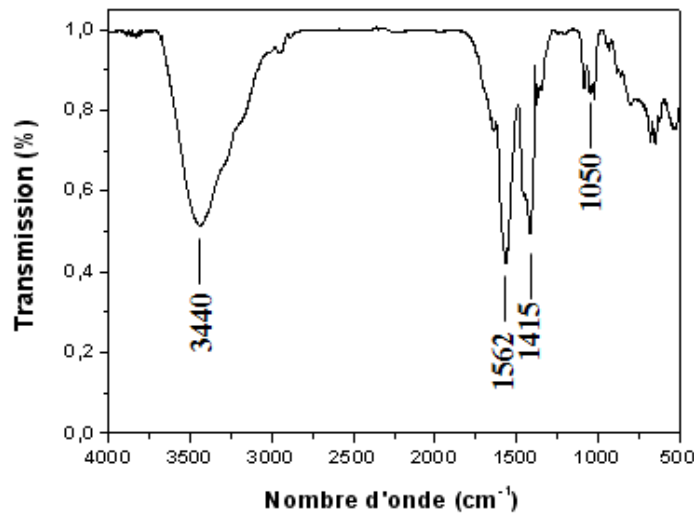


Figure II.13: Courbes ATD/TG des produits obtenus par synthèse hydrothermale.

L'analyse thermogravimétrique montre que des pertes de masses apparaissent dès le début de la montée en température. La perte de masse enregistrée jusqu'à 175°C est probablement due à l'évaporation de molécules d'eau adsorbées à la surface des particules. Entre 175 et 800°C, une perte de masse importante (de l'ordre de 38.7%) se poursuit, probablement due à la décomposition des composés organiques provenant de l'acétate de sodium et de l'éthylène glycol. En effet, cette valeur expérimentale est très éloignée de la perte de masse théorique de 19.31% attendue dans le cas des précurseurs de type hydroxydes.



Le spectre infra-rouge (IR) réalisé sur les particules non recuites est représenté sur la *Figure II.14*.



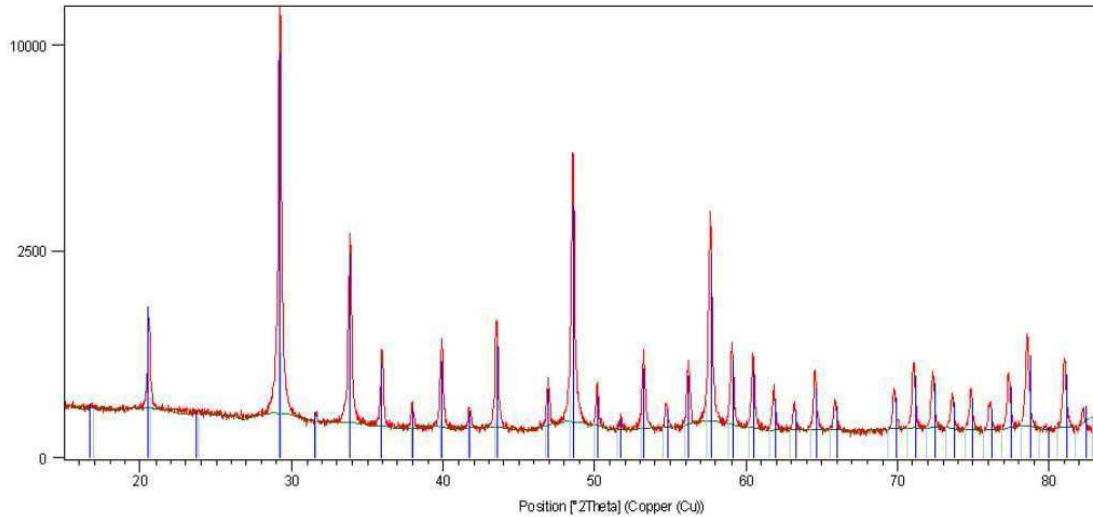
*Figure II.14: Spectre IR des particules obtenues par voie hydrothermale avant recuit.*

Ce spectre IR montre des bandes caractéristiques des vibrations des liaisons chimiques O-H ( $\nu_{OH^-} = 3440 \text{ cm}^{-1}$ ), O=CO<sup>-</sup> ( $\nu_{sCOO^-} = 1562 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{asCOO^-} = 1415 \text{ cm}^{-1}$ ) et Y-OH ( $\delta_{Y-OH} = 1050 \text{ cm}^{-1}$ ) qui peuvent être attribuées à l'acétate initial et à la présence de ligands hydroxydes.

A partir de ces données, le précurseur (avant recuit) a été identifié en tant que l'hydroxyde d'acétate d'yttrium ( $YCH_3COO(OH)_2$ ). En effet, pour ce dernier, la perte de masse théorique est de 37,9%, valeur très proche du résultat expérimental (38.7%).

c-3.2) Échantillons recuits

Après recuit à 900°C pendant deux heures, le cliché de diffraction X pour les particules obtenues, représenté sur la *Figure II.15*, est parfaitement indexé pour Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cristallisé avec une structure cubique correspondant au groupe d'espace  $Ia\bar{3}$  (fichier JCPDS N°01-071-0049).



*Figure II.15: Diffractogramme des particules recuites.*

A partir de ce diffractogramme, la taille des cristallites a pu être calculée grâce à la formule de Scherrer et une valeur moyenne de 80 nm a été obtenue.

**d) Bilan sur la synthèse hydrothermale**

Les différentes données décrites précédemment concernant l'élaboration de particules d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par voie hydrothermale sont résumées dans le *Tableau II.2* :

*Tableau II.2: Tableau récapitulatif des différentes données sur la synthèse hydrothermale.*

Température	Durée de synthèse	Solvant	Précurseur	Taille des particules	Taille des cristallites	Quantité de produits
180°C	24 à 48h	Éthylène glycol	(YCH <sub>3</sub> COO(OH) <sub>2</sub> )	~ 5 μm	80 nm	20 à 50mg

#### A.II-4) Synthèse par précipitation homogène

##### a) Rappel sur la condensation inorganique en solution aqueuse

En chimie inorganique, une réaction de condensation implique un donneur de charge susceptible d'attaquer un cation, et un groupe partant susceptible d'être éliminé. Les complexes de types "oxo" (ligand O) ou "aquo" (ligand H<sub>2</sub>O) ne peuvent donc pas faire intervenir des réactions de condensation car le premier ne possède pas de groupement "partant" et le second ne possède pas de groupement nucléophile (ou donneur de charge).

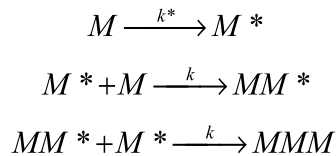
Les réactions de condensation par substitution font intervenir trois étapes distinctes :

Une étape d'initiation, qui consiste à former un complexe avec au moins un ligand hydroxyde (complexe hydroxo) car l'anion OH<sup>-</sup> peut jouer à la fois le rôle de nucléophile et de nucléofuge. Cette étape peut être catalysée par des acides, dans le cas des complexes "oxo" (ligand O<sup>2-</sup>) ou par des bases, dans le cas des complexes "aquo" (ligand H<sub>2</sub>O).

Une étape de propagation, pendant laquelle intervient la polymérisation des monomères. Les réactions peuvent se produire par formation de ponts OH<sup>-</sup> (réaction d'olation) soit par formation de ponts O<sup>2-</sup> (réaction d'oxolation).

Une étape de terminaison et la condensation qui peut se limiter soit à la formation d'oligomères soit aller jusqu'à la précipitation d'un solide, en fonction de la nature des précurseurs. Il est important de noter que seuls les complexes de charge nulle peuvent conduire à la formation de précipités.

Les différentes étapes de la synthèse peuvent être résumées par les relations suivantes:



$k^*$  : constante de vitesse de génération du précurseur de charge nulle

$k$  : constante de vitesse de polymérisation

Comme représenté sur la *Figure II.16*, pour qu'il y ait germination, il faut qu'une concentration critique  $C_{\min}$  en précurseurs de charges nulles soit atteinte.

Si la vitesse de polymérisation est supérieure à la vitesse de génération des précurseurs de charges nulles ( $k > k^*$ ), la germination abaisse brutalement la concentration de ces derniers et, lorsque la concentration en précurseurs s'approche de la concentration critique  $C_{min}$ , la formation de nouveaux germes n'a plus lieu <sup>[33][26]</sup>. Les deux étapes de germination et de croissance sont donc décorréliées et les particules ainsi obtenues sont monodisperses.

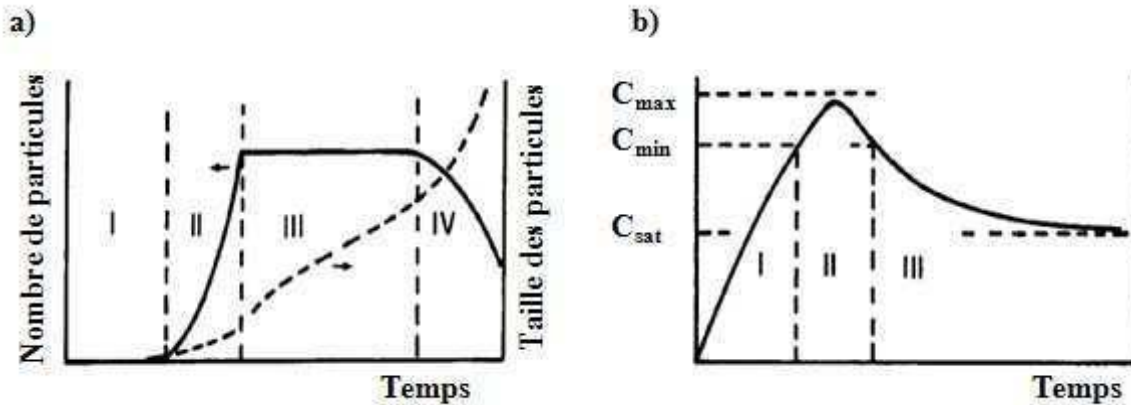


Figure II.16: Évolution a) du nombre et de la taille des particules, b) de la concentration en précurseurs en solution au cours du temps de synthèse.

Zone I:  $C_{précurseur} < C_{min}$

Zone II:  $C_{min} \leq C_{précurseur} \leq C_{max}$

Zone III:  $C_{max} \leq C_{précurseur} \leq C_{sat}$

Zone IV: Mûrissement d'Oswald

### b) Principe de la méthode de synthèse par précipitation homogène

Les réactions de condensation inorganique font généralement intervenir des acides ou de bases comme catalyseurs. Or, selon le mode d'introduction de ces catalyseurs, des gradients de pH peuvent exister au sein de la solution, ce qui peut se traduire par des réactivités locales différentes au voisinage immédiat de ces catalyseurs (par exemple au voisinage de la goutte dans le cas d'un titrage acido-basique).

Dans le cas de la précipitation homogène, les bases utilisées sont des bases "retard", générées in situ au cours de la réaction, ce qui supprime tout gradient de pH au sein de la solution (homogène en pH). Dans notre cas, comme nous le verrons plus loin, les catalyseurs, sont générés par activation thermique.



### c) Mode opératoire

La méthode de synthèse employée est issue de la littérature<sup>[34]</sup>. Les réactifs de départ ( $Y(NO_3)_3$ ,  $Er(NO_3)_3$ ,  $Yb(NO_3)_3$ ) sont dilués dans l'eau de manière à obtenir les solutions correspondantes, à la concentration de 0.01 M. Une solution aqueuse d'urée 2 M est également préparée. Ensuite 600 mL d'une solution de nitrates 0.01M, à la bonne composition sont mélangés à 200 mL de la solution d'urée 2 M pour former une solution mère. Puis 200 mL de cette solution sont prélevés et introduits dans un récipient en téflon fermé et portés à 85°C pendant 4h. Une suspension colloïdale est alors obtenue, le produit de réaction est récupéré par centrifugation. Après séchage à 100°C pendant 12h et recuit à 900°C pendant 2h, une poudre blanche est obtenue.

### d) Résultats et discussions

#### d-1) Morphologie

Comme pour la synthèse par voie hydrothermale, les particules synthétisées par cette méthode sont parfaitement sphériques, relativement monodisperses et non agglomérées comme le montrent les *Figure II.17* et *Figure II.18*. Cependant, les particules obtenues par précipitation homogène sont beaucoup plus petites (diamètre de l'ordre de 200 à 500nm, en fonction des conditions de synthèse) que les particules obtenues par voie hydrothermale (4 à 6,5  $\mu\text{m}$ ). Comme nous le verrons ultérieurement, ces particules présentent également une luminescence efficace.

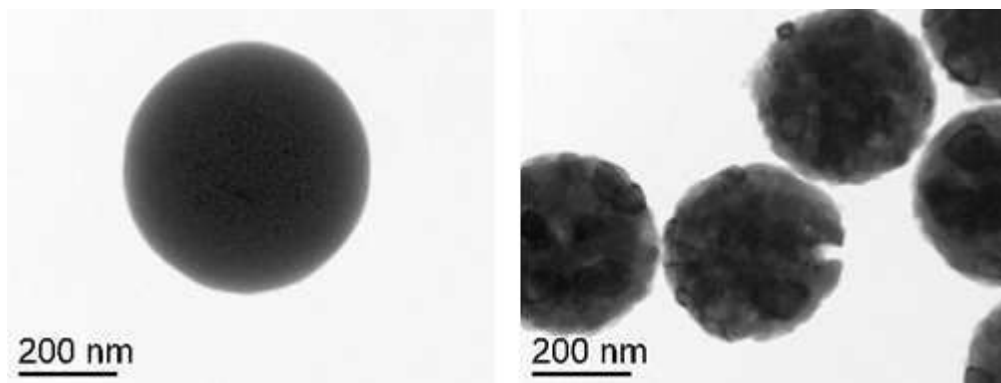


Figure II.17: Clichés MET des particules d' $Y_2O_3$  obtenues par précipitation homogène : a) avant recuit et b) après recuit.

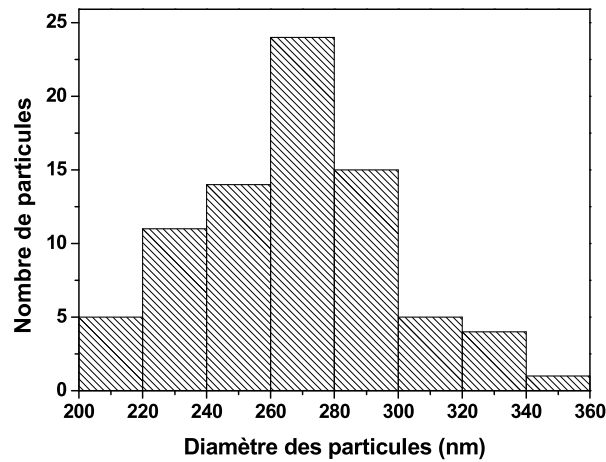


Figure II.18: Distribution en taille de particules obtenues par précipitation homogène (400mL/4h).

Les particules conservent la morphologie sphérique après recuit, mais elles présentent un diamètre inférieur. Cette contraction, nettement visible sur la *Figure II.17*, est attribuée à la cristallisation. Il est également possible d'observer que les particules recuites sont polycristallines et restent non agglomérées.

#### d-2) Structures

L'étude par diffraction des rayons X de ces matériaux a permis de montrer la nature amorphe des particules avant recuit. Après recuit, la phase obtenue est la phase cubique d' $Y_2O_3$  (*Figure II.19*).

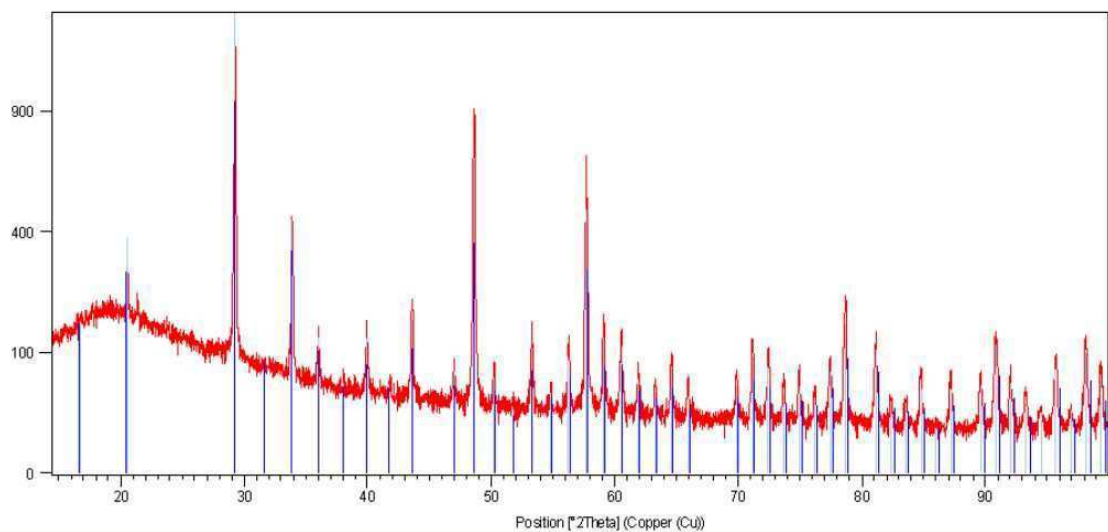
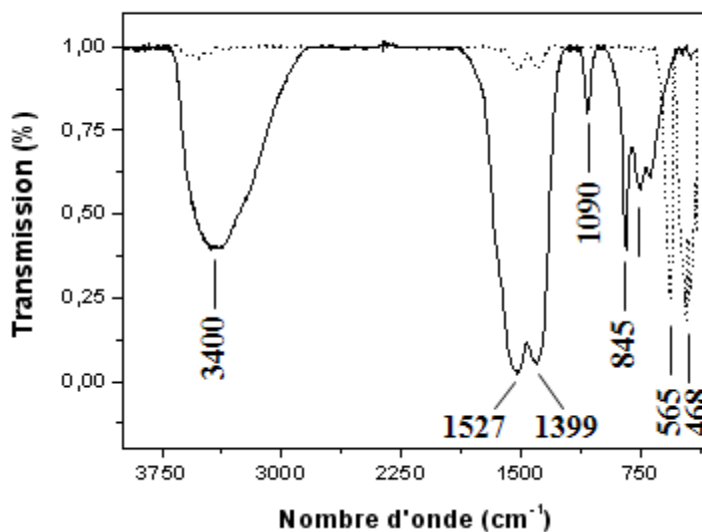


Figure II.19: Diffractogramme des particules d'oxyde d'yttrium obtenues par précipitation homogène (particules recuites à 900°C/2h).

Comme précédemment, ce diffractogramme est attribué à l'oxyde d'yttrium, cristallisé dans le système cubique avec le groupe d'espace  $Ia\bar{3}$  (fichier JCPDS N°04-010-3289). La taille des cristallites a également été déterminée grâce à la formule de Scherrer et une valeur moyenne de 58 nm a été obtenue.

Afin de déterminer la composition des échantillons, les spectres infrarouge des matériaux obtenus avant et après recuit ont été enregistrés et sont représentés sur la *Figure II.20*.



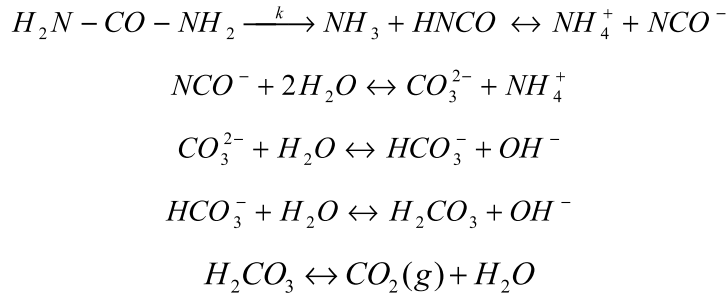
*Figure II.20: Spectres infrarouge des particules obtenues par précipitation homogène: non recuites (trait continu) et recuites à 900°C pendant 2h (pointillés).*

Sur le spectre de l'échantillon non recuit, la bande large centrée à 3400 cm<sup>-1</sup> correspond à la bande de vibration d'une liaison O-H ( $\nu_{O-H}$ ), le doublet observé à 1527 et 1399 cm<sup>-1</sup> peut être attribué à CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ou à NO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, les autres pics enregistrés à 1090, 845 et 750 cm<sup>-1</sup> sont eux attribués à CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Ces résultats démontrent une nature hydroxy-carbonate du précurseur. Après recuit (en pointillés), les deux pics observés (à 565 et 468 cm<sup>-1</sup>) correspondent aux bandes de vibration des liaisons Y-O de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

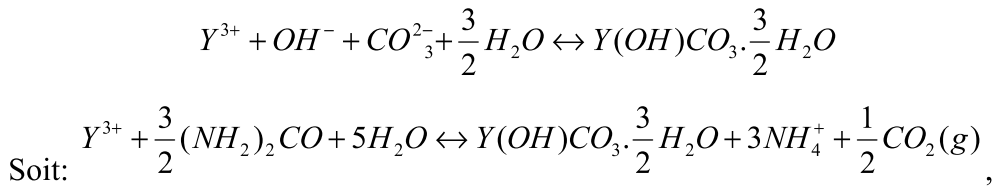
#### d-3) Mécanismes réactionnels

Le mécanisme de réaction conduisant à la formation des particules par précipitation homogène est décrit par la succession des étapes suivantes<sup>[35][36]</sup> :

### Décomposition de l'urée



Génération du monomère, puis polymérisation de ce dernier et précipitation



le monomère étant :  $Y(OH)CO_3 \cdot \frac{3}{2}H_2O$

Le mécanisme, tel qu'il est décomposé ci-dessus, permet d'expliquer la modification du pH observé lors de la synthèse ( $pH_{\text{initial}} = 6$  et  $pH_{\text{final}} = 8$ ). Notons que l'analyse des spectres infrarouge des produits de réaction (*Figure II.20*) confirme la présence des groupements fonctionnels  $CO_3^{2-}$  et  $OH^-$  dans la composition des particules avant recuit.

#### d-4) Effet de la température

Un paramètre clef pour cette méthode de synthèse est la température de synthèse (85°C dans notre cas). En effet, la température a pour rôle principal d'activer le catalyseur, l'urée dans cette étude. Sans chauffage, aucun précipité ne se forme. Après introduction de l'urée, deux étapes distinctes de la synthèse sont définies :

- avant le chauffage et sous agitation: aucune réaction ne se produit dans la solution, cette étape conduit à l'homogénéisation de la solution sous l'effet de l'agitation.

- pendant le chauffage, l'activation thermique de la base est opérante. Cette étape conduit à la formation des précurseurs de charge nulle et à la polymérisation des monomères jusqu'à la précipitation.

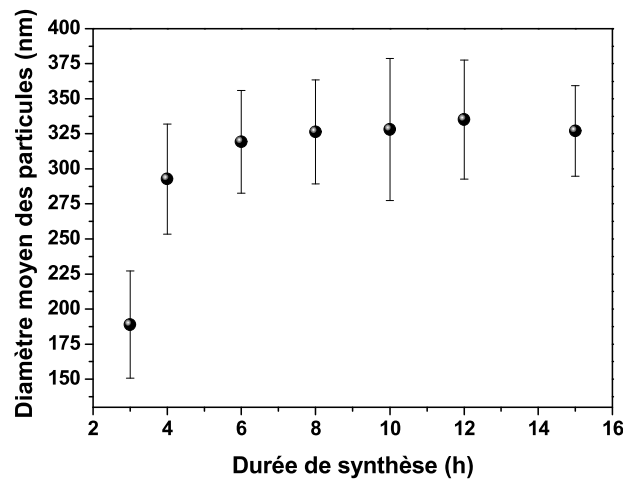
Plusieurs études montrant l'effet de la température sur la morphologie des particules obtenues par cette voie de synthèse ont été reportées dans la littérature. D'une manière

générale, une augmentation de la température modifie la taille et (ou) la morphologie des particules<sup>[37]</sup>. En effet, l'augmentation de la température accélère la vitesse de décomposition de l'urée et donc la vitesse de réaction<sup>[38]</sup>. Dans cette méthode de synthèse, l'étape limitante est donc la décomposition de l'urée.

#### d-5) Effet de la durée de synthèse

La synthèse de particules de différentes tailles, mais de même morphologie permet d'étudier les effets de taille sur les propriétés optiques des matériaux. Dans ce travail, la morphologie sphérique étant acquise, la corrélation entre les propriétés optiques et la taille des particules devrait permettre de conclure sur l'existence d'un effet prédominant, s'il y en a un.

Pour la synthèse par précipitation homogène, plusieurs paramètres, en particulier le temps, la température et les concentrations ([urée] / [réactifs de départ]) peuvent être ajustés afin de contrôler la taille des particules. Dans notre cas, le paramètre choisi a été la durée de la synthèse. Plusieurs synthèses de durées différentes ont donc été réalisées afin d'obtenir des particules de même morphologie mais de taille différente. Les résultats sont rassemblés sur la *Figure II.21*.



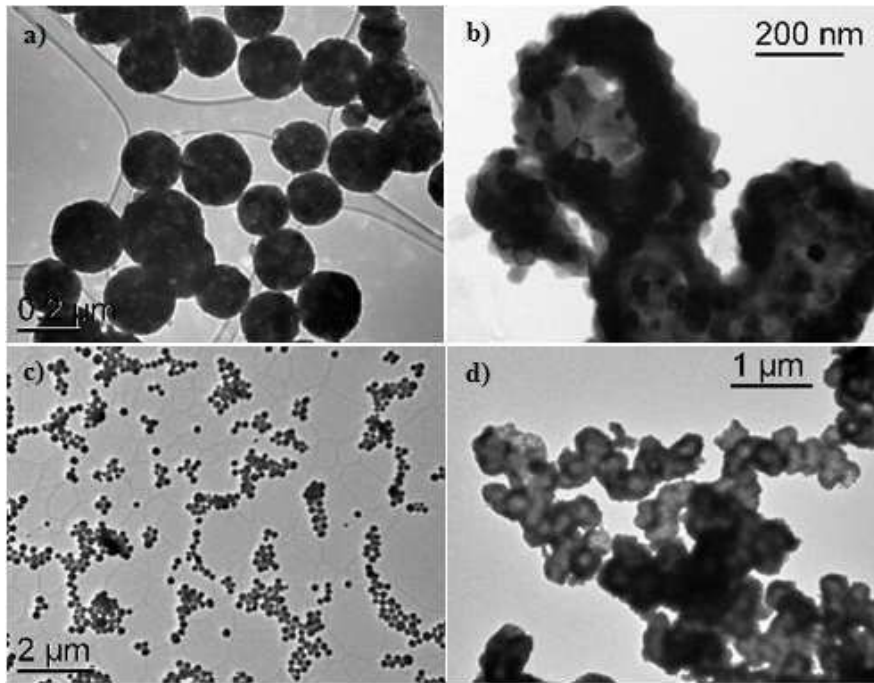
*Figure II.21: Évolution de la taille moyenne des particules en fonction de la durée de synthèse*

Il apparaît que la croissance de la taille des particules en fonction de la durée de la synthèse n'évolue pas indéfiniment. Au delà de 6h, la taille des particules n'évolue plus. Des synthèses à des temps inférieurs à 3 heures ont également été réalisées mais des problèmes

d'extraction des particules se sont posés, même par centrifugation à 12500 rpm, démontrant ainsi l'obtention de très petites particules.

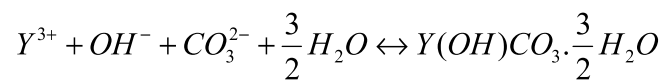
d-6) Effet de la pression

Pour la méthode de précipitation homogène, il est important de noter que la synthèse se fait généralement dans un récipient fermé, étanche. Afin d'étudier l'influence de la pression sur le résultat final, deux synthèses différentes ont été réalisées simultanément, l'une en récipient fermé, l'autre en récipient ouvert. Une solution de départ (nitrate + urée) a été préparée, répartie dans deux boîtes en téflon ayant la même contenance. Les produits obtenus ont été caractérisés par microscopie électronique à transmission (*Figure II.22*).

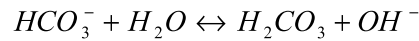


*Figure II.22: Particules obtenues en récipient fermé (a, c) et en récipient ouvert (b, d).*

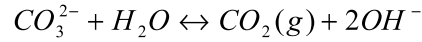
Comme la *Figure II.22* le démontre, la pression a une forte influence puisque la morphologie des particules varie en fonction du mode de préparation (boîte ouverte ou fermée). Afin d'expliquer ce résultat, il faut considérer le mécanisme de la réaction. L'équation bilan s'écrit :



Or nous avons vu dans le chapitre d-3) que l'ion carbonate  $(CO_3)^{2-}$  pouvait également être éliminé sous forme de  $CO_2(g)$  lors de la réaction.



Soit :



En supposant un équilibre entre ces deux mécanismes qui conduisent à la consommation de  $(CO_3)^{2-}$  (génération de  $Y(OH)CO_3 \cdot 3/2H_2O$  ou de  $CO_2(g)$ ), nous pouvons en déduire que tout facteur qui déplacerait l'équilibre vers la production de  $CO_2(g)$  nuirait à la formation de  $Y(OH)CO_3 \cdot 3/2H_2O$ , et donc à la formation des particules sphériques.

Dans le cas d'un récipient fermé, pour une température et une composition données, il existe une pression de vapeur saturante pour laquelle l'équilibre entre les deux phases  $(CO_3)^{2-}$  (en solution) et  $CO_2(g)$  est atteinte. Notons que la pression partielle en  $CO_2(g)$  ne peut pas excéder cette valeur. Dans ce cas, la génération du précurseur  $Y(OH)CO_3 \cdot 3/2H_2O$  sera alors favorisée.

Dans le cas de récipient ouvert, le  $CO_2(g)$  libéré est fortement dilué dans l'air, si bien que la pression d'équilibre ne peut pas être atteinte. Les anions  $(CO_3)^{2-}$  vont donc être principalement éliminés par production de  $CO_2(g)$  et la précipitation se fait à partir d'un monomère différent. La morphologie des particules étant fonction du type de précurseur, cela pourrait expliquer la différence observée entre les deux expériences.

### ***A.II-5) Enrobage de silice***

Comme nous le verrons ultérieurement dans ce chapitre, les effets de surface ont des effets néfastes pour les propriétés optiques des matériaux. Ces effets sont reliés à la présence en surface de centres optiquement actifs, plus ou moins couplés à des groupements -OH ou des groupements organiques résiduels. Un enrobage de silice des particules, afin de protéger les centres de surface des effets externes, a été réalisé afin de déterminer l'influence de la surface sur les propriétés optiques des particules.

**a) Mode opératoire**

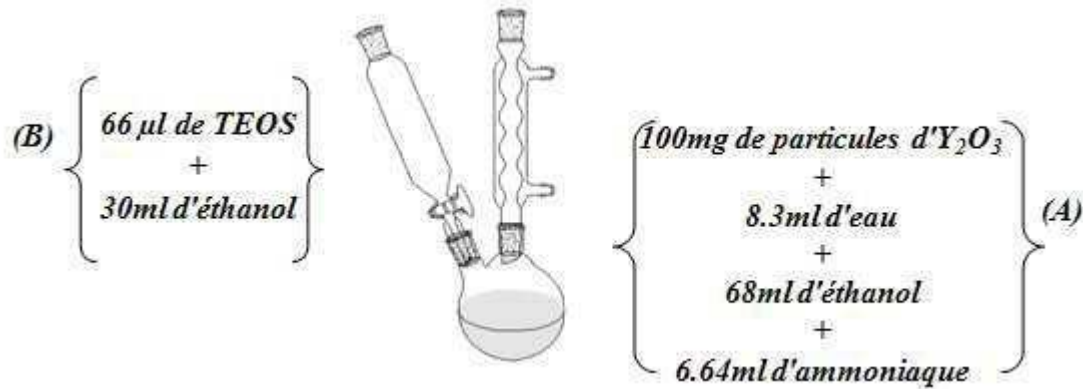


Figure II.23: Schéma du montage expérimental utilisé pour l'enrobage de silice.

Le mode opératoire utilisé pour cette synthèse a été tiré de la littérature<sup>[39]</sup>.

Dans un ballon bi- ou tri-col, tous les réactifs formant le mélange (A) (Figure II.23) sont mélangés et passés aux ultrasons pendant 5 minutes. Une suspension colloïdale de particules d'oxyde est alors obtenue. A ce stade, seules les particules synthétisées par précipitation homogène permettent d'obtenir une suspension stable, condition nécessaire pour que les particules soient uniformément enrobées de silice et non agglomérées.

La solution (B) est préparée indépendamment de la solution (A) et est introduite dans une ampoule à brome. Elle est alors ajoutée goutte à goutte dans la solution (A). La solution résultante est laissée à reflux (température du bain à 40°C) pendant une nuit. Une suspension de couleur blanche est alors obtenue. Les particules sont ensuite extraites de cette suspension par centrifugation. Après trois lavages successifs à l'éthanol, séchage à 100°C pendant 24 h puis à 250°C pendant 2h, le produit final se présente sous forme d'une poudre blanche.

**b) Caractérisation physico-chimique**

Les produits ont été caractérisés essentiellement au MET, les résultats sont représentés sur la Figure II.24.



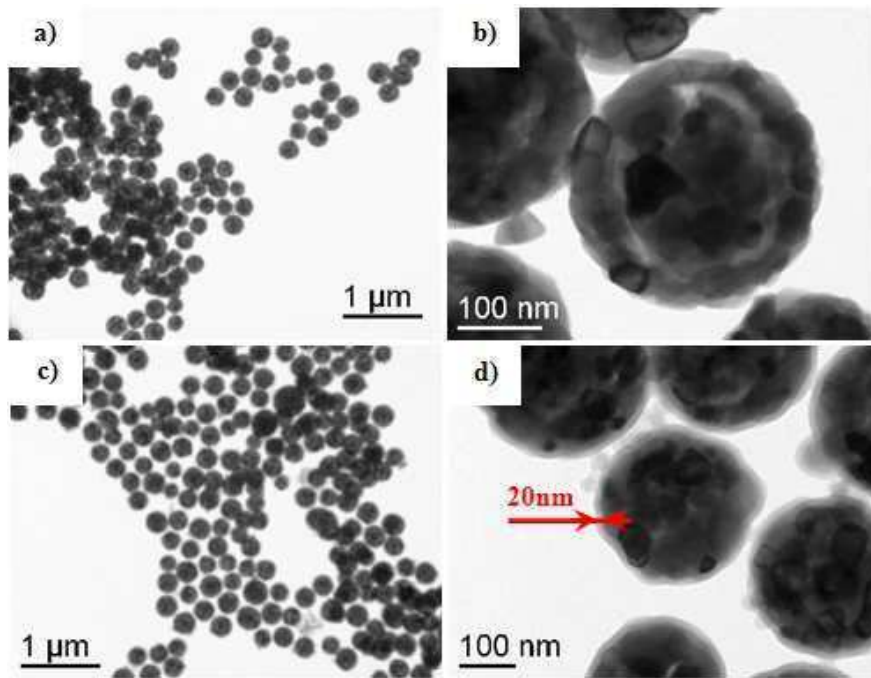


Figure II.24: Images MET des particules a, b) avant et c, d) après enrobage de silice.

Les particules obtenues sont uniformément enrobées d'une coquille de silice d'une épaisseur d'environ 20 nm clairement visible sur la Figure II.24d. Il est également très important de noter que les particules restent dispersées même après enrobage.

Cette expérience étant destinée à étudier l'influence des effets de surface sur les propriétés optiques, les résultats seront donc discutés plus en détails dans la deuxième partie de ce chapitre.

### A.III- Conclusion sur les synthèses

Plusieurs méthodes de synthèse ont été mises en œuvre pour l'élaboration de particules d'oxydes d'yttrium dispersées et à morphologie contrôlée. Seules la synthèse hydrothermale et la synthèse par précipitation homogène ont permis d'obtenir des particules dispersées et ayant la morphologie sphérique recherchée. La principale différence entre les résultats obtenus par ces deux méthodes se situe au niveau de la taille des particules ( $\sim 5 \mu\text{m}$  pour particules obtenues par synthèse hydrothermale et 200-400 nm pour celles obtenues par précipitation homogène).

L'analyse des résultats des caractérisations réalisées a permis d'identifier la nature des précurseurs en solution, qui sont :  $YCH_3COO(OH)_2$  pour la synthèse hydrothermale et  $Y(OH)CO_3 \cdot 3/2H_2O$  pour la synthèse par précipitation homogène.

Les mécanismes de croissance, pour ces deux méthodes ont été discutés et sont différents. Pour la synthèse hydrothermale, le mécanisme de croissance le plus probable conduisant aux microparticules consiste en l'agrégation de plus petites particules. Pour la synthèse par précipitation homogène, le mécanisme de croissance semble suivre le modèle de La Mer, c'est-à-dire une croissance par diffusion après l'étape de nucléation.

Une étude portant sur l'effet des différents paramètres a permis de démontrer que les conditions de synthèse jouent un rôle très important car la nature du précurseur formé, et par la suite, la morphologie des particules obtenues en dépend.

Le *Tableau II.3* résume les caractéristiques des particules en fonction de la voie de synthèse mise en œuvre.

*Tableau II.3: Bilan sur les synthèses de particules sphériques d' $Y_2O_3$*

Méthode de synthèse	T (°C)	Durée de synthèse	Précurseur	Taille des particules	Taille des cristallites	Quantité de produits
Synthèse hydrothermale	180	24 à 48h	$YCH_3COO(OH)_2$	~ 5 $\mu$ m	80 nm	20 à 50mg
Précipitation homogène	85	4h ou plus	$Y(OH)CO_3 \cdot \frac{3}{2} H_2O$	200-500 nm	58 nm	40-80mg



## **Partie B : Caractérisation spectroscopique des matériaux**



## B.I- Introduction

De nombreux travaux dédiés à l'étude du processus d'up-conversion ont été reportés dans la littérature. Pour cette raison, l'objectif défini pour ce travail a été d'évaluer l'effet de la structuration de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur les propriétés optiques en particulier sur le rendement d'up-conversion et non pas d'étudier le processus d'up-conversion proprement dit. La caractérisation spectroscopique des particules a donc été orientée vers l'extraction des paramètres importants pour la comparaison entre les particules synthétisées par les différentes voies de synthèse afin de pouvoir comparer leurs performances.

L'extraction de paramètres quantitatifs pour des milieux dispersés est problématique en raison des diffusions multiples, cependant, afin de procéder à des mesures relatives, toutes les mesures sont effectuées sur des pastilles élaborées dans les mêmes conditions (même masses de produits, même pression ( $P = 9\text{kBar}$  (3.5 t)). Du fait de la faible quantité de produit obtenu lors des synthèses (typiquement 50 mg), les pastilles sont composées de 80% d'oxyde d'yttrium commercial non dopé (de pureté 4N) et de 20 % de particules sphériques dopées. Les échantillons présentent donc tous les mêmes états de surface, la même géométrie et la même quantité de matière active. Nous admettons donc que la pénétration du faisceau est identique d'une pastille à l'autre.

Il est important de souligner que si de nombreuses publications récentes portent sur l'étude des propriétés d'up-conversion dans Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous forme de particules, les travaux restent très descriptifs et se focalisent principalement sur l'aspect des propriétés statiques<sup>[40][41]</sup>. De plus, des études spectroscopiques plus fondamentales n'ont jamais été réalisées sur le matériau monocristallin en raison des très grandes difficultés à synthétiser ce matériau hautement réfractaire sous forme monocristalline. Par conséquent, exceptée la publication de W.F. Krupke *et al* sur les propriétés radiatives de l'ion Er<sup>3+</sup> dans ce matériau<sup>[42] [43]</sup>, aucune donnée quantitative n'est accessible au contraire des matériaux fluorés.

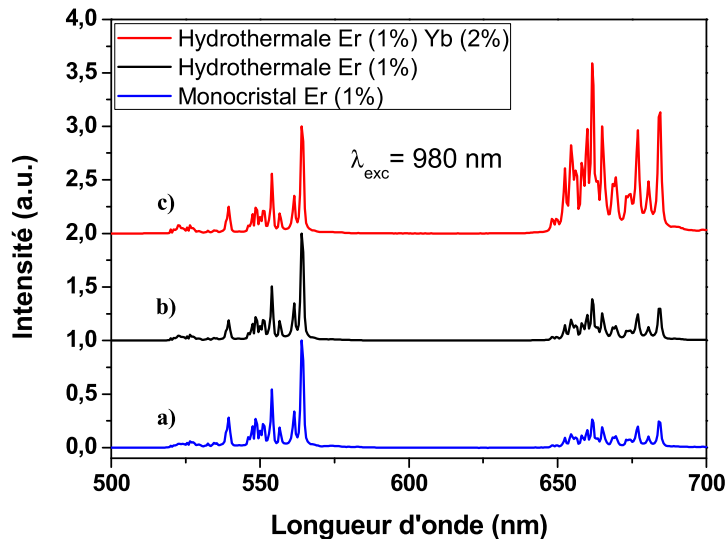
Bien que les processus d'up-conversion entre l'ytterbium et l'erbium soient parfaitement connus, il est nécessaire de les étudier afin de définir les concentrations optimales pour Yb<sup>3+</sup> et Er<sup>3+</sup> pour les particules de taille définie par les deux voies de synthèse utilisées, micrométrique pour la synthèse hydrothermale, nanométrique pour la précipitation homogène. L'effet de taille sur l'intensité d'up-conversion sera détaillé pour les particules obtenues par précipitation homogène. L'effet de l'enrobage par une coquille SiO<sub>2</sub> sur les

propriétés radiatives sera également étudié. Enfin, la comparaison entre les deux types de particules sera présentée.

## B.II- Caractérisation spectroscopique des microparticules d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenues par voie hydrothermale

### B.II-1) Spectres de luminescence de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Er<sup>3+</sup> (Yb<sup>3+</sup>)

Le spectre de luminescence de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Er (1%) et de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Er (1%) Yb (2%) excité par up-conversion à 980 nm est représenté sur la *Figure II.25* en comparaison avec la luminescence de l'ion Er<sup>3+</sup> dans un monocristal de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopé à 1% Er<sup>3+</sup>. Les spectres ont été enregistrés dans les mêmes conditions, seules les transitions observées dans le domaine du visible sont représentées.



*Figure II.25: Spectre d'up conversion de Er<sup>3+</sup> dans Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : (a) monocristal, (b) particules synthétisées par voie hydrothermale, (c) particules synthétisées par voie hydrothermale co-dopées Er<sup>3+</sup> (1 at.%) – Yb<sup>3+</sup> (1 at.%)*

Les spectres enregistrés sont identiques et bien caractéristiques de l'émission de l'ion Er<sup>3+</sup>. Le multiplet observé autour de 550nm est attribué aux transitions à partir des niveaux <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> et <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>, en équilibre thermique à température ambiante, vers le niveau fondamental <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>. Le second multiplet, entre 650 et 700nm, correspond à la transition de l'état <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> vers le niveau fondamental. Une autre remarque importante concerne la multiplicité, l'éclatement et la largeur des raies enregistrées pour les particules qui sont très similaires à celles observées

pour le cristal. Notons que l'allure des spectres (spectres bien résolus) nous donne une indication sur la cristallinité de nos matériaux<sup>[44]</sup> et que la multiplicité des pics provient des éclatements des niveaux sous l'effet du champ cristallin<sup>[45]</sup>. A partir de ces résultats, il est donc déjà possible de conclure que l'état de cristallisation des particules est voisin de celui du monocristal.

- L'émission des niveaux <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> et <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> vers le niveau fondamental domine le spectre pour les matériaux simplement dopés Er<sup>3+</sup>.

- Pour les matériaux co-dopés Er<sup>3+</sup> - Yb<sup>3+</sup>, l'émission dans le rouge est plus intense que celle issue des niveaux <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> et <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> en accord avec les tous premiers résultats publiés par J. P. Wittke *et al.* <sup>[46]</sup>. En effet Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, contrairement aux autres matériaux co-dopés Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> a été reconnu dès 1972 comme un des seuls luminophores "rouge" excité par up-conversion. Cependant, en fonction de la taille des particules, il est possible de gérer le rapport entre les émissions "verte" et "rouge"<sup>[47]</sup>.

Une étude en fonction de la puissance d'excitation a été réalisée sur ces matériaux afin de déterminer le nombre de photons mis en jeu dans le processus et comme la *Figure II.26* le montre, sous excitation à 980nm, les deux transitions observées proviennent de processus à 2 photons.

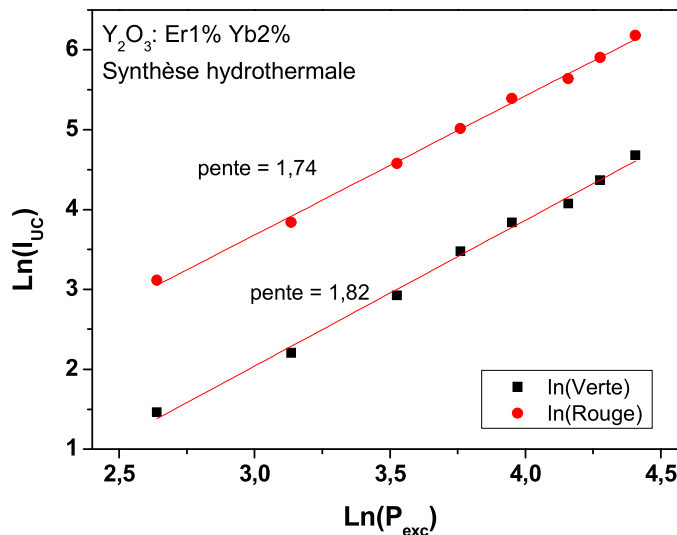


Figure II.26: Évolution des intensités de luminescence en fonction de la puissance incidente.



Les spectres présentés dans la suite du manuscrit sont enregistrés avec une résolution plus faible que celle des spectres représentés sur la *Figure II.25* puisque notre objectif n'est pas de réaliser une étude de spectroscopie fine mais de se focaliser sur les intensités.

### ***B.II-2) Description du montage expérimental***

Afin de pouvoir réaliser une comparaison entre les intensités de luminescence de différents échantillons, il est important que le montage expérimental le permette. Autrement dit, il faut que les conditions de mesures soient toujours les mêmes. Pour cela, un montage utilisant une sphère intégrante a été utilisé. L'avantage de ce montage étant de collecter la luminescence de l'échantillon dans tout l'angle solide. Par contre, l'inconvénient majeur de ce montage est la mauvaise résolution des spectres enregistrés, lié à la nature du détecteur utilisé. Le type de montage utilisé est représenté sur la *Figure II.27*. L'échantillon, sous forme de pastille, est placé dans la sphère. Un miroir est placé sur la face arrière de l'échantillon de manière à collecter toute la luminescence de l'échantillon dans la sphère, au moyen d'une fibre optique. Le spectromètre utilisé est un spectromètre AvaSpec-2048-TEC.

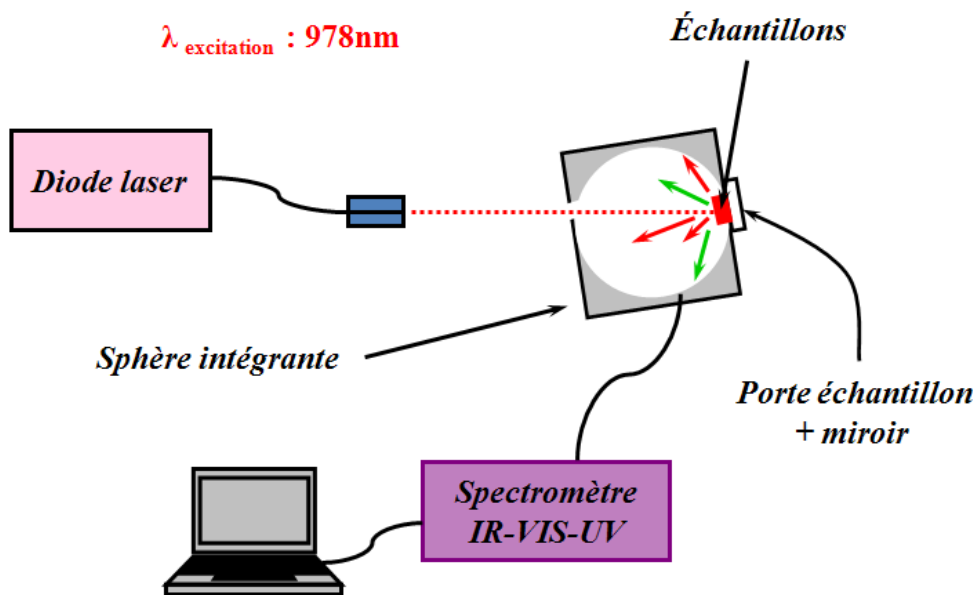


Figure II.27 : Schéma du montage utilisé pour la caractérisation des particules d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### ***B.II-3) Effet de la composition sur les intensités de transition***

Comme nous l'avons décrit dans le *Chapitre I*, l'Absorption dans l'Etat Excité (ESA) et l'Addition de Photons par Transfert d'Énergie (APTE) sont les deux processus prédominants à l'origine de l'up-conversion pour le couple Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>, la probabilité de l'APTE étant plus

importante que celle de l'ESA. Si l'ESA est indépendante de la concentration en ions  $\text{Er}^{3+}$ , l'efficacité de l'up-conversion par APTE est très fortement dépendante des concentrations  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$ . Nous avons donc déterminé tout d'abord la concentration en ions  $\text{Er}^{3+}$  pour des interactions  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$  minimales qui entraînent le "quenching" du niveau  $^4\text{S}_{3/2}$  principal responsable de l'émission dans le visible, la concentration en ions  $\text{Yb}^{3+}$  est ensuite déterminée pour une conversion infrarouge visible optimale.

#### a) Optimisation de la concentration en ions $\text{Er}^{3+}$

La luminescence issue des niveaux thermalisés  $^2\text{H}_{11/2}$  -  $^4\text{S}_{3/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ) jouant un rôle primordial, que ce soit pour une excitation Stokes ou anti-Stokes, est très sensible à la concentration. En effet, ces niveaux sont responsables de la luminescence verte et participent à la population du niveau  $^4\text{F}_{9/2}$  dont la désexcitation vers le niveau fondamental ( $^4\text{I}_{15/2}$ ) est observée par la luminescence rouge observée entre 650 et 700 nm.

D'après le schéma des niveaux d'énergie de  $\text{Er}^{3+}$ , représenté sur la *Figure II.28*, les résonances énergétiques autorisent une relaxation croisée qui conduit à la dépopulation du niveau  $^4\text{S}_{3/2}$  au profit du niveau  $^4\text{I}_{11/2}$  selon  $(^4\text{S}_{3/2}, ^4\text{I}_{15/2}) \rightarrow (^4\text{I}_{11/2}, ^4\text{I}_{11/2})$ . Quelle que soit l'excitation (Stokes ou anti-Stokes), cette relaxation croisée se traduit par une extinction de la luminescence observée dans le vert. Il faut signaler, par ailleurs, que le niveau  $^4\text{S}_{3/2}$  peut se désexciter radiativement sur le niveau  $^4\text{I}_{13/2}$  en donnant une luminescence observée vers 800 nm, non représentée. Ce processus radiatif a une probabilité non négligeable devant l'émission du niveau  $^4\text{S}_{3/2}$  vers le niveau fondamental puisque le taux de branchement ( $\beta$ )  $^4\text{S}_{3/2}$ - $^4\text{I}_{13/2}$  est égal à 0.27, non négligeable devant  $\beta = 0.66$  pour  $^4\text{S}_{3/2}$ - $^4\text{I}_{15/2}$ . De plus, selon la concentration et l'ordre de grandeur de l'interaction  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$ , il est possible d'avoir la relaxation croisée suivante :  $(^4\text{S}_{3/2}, ^4\text{I}_{15/2}) \rightarrow (^4\text{I}_{13/2}, ^4\text{F}_{9/2})$  qui contribue à dépeupler le niveau  $^4\text{S}_{3/2}$ .

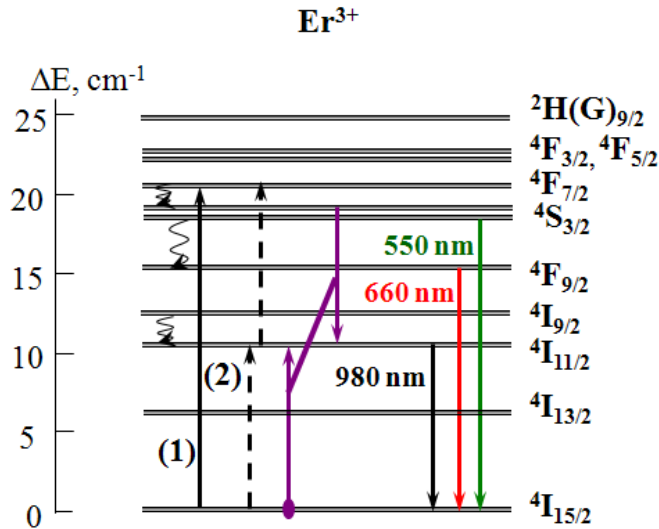


Figure II.28: Quenching du niveau  $^4S_{3/2}$  (1) excitation Stokes, (2) excitation anti-Stokes. (rappel :  $10\ 000\ \text{cm}^{-1}$  correspond à une longueur d'onde de 1000 nm)

L'environnement des ions  $\text{Er}^{3+}$  est le même quelle que soit la concentration, par conséquent les spectres sont tous identiques et ne sont donc pas représentés. Par contre, l'intensité des transitions  $(^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}) \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  varie en fonction de l'introduction du dopant comme on peut le voir sur la Figure II.29. Les émissions émanant des niveaux  $(^2H_{11/2}, ^4S_{3/2})$  et  $^4F_{9/2}$  évoluent de la même façon. L'intensité de fluorescence visible augmente jusqu'à  $[\text{Er}^{3+}] = 2\%$ , puis diminue. **La concentration optimale en  $\text{Er}^{3+} = 2\%$  a donc été fixée.**

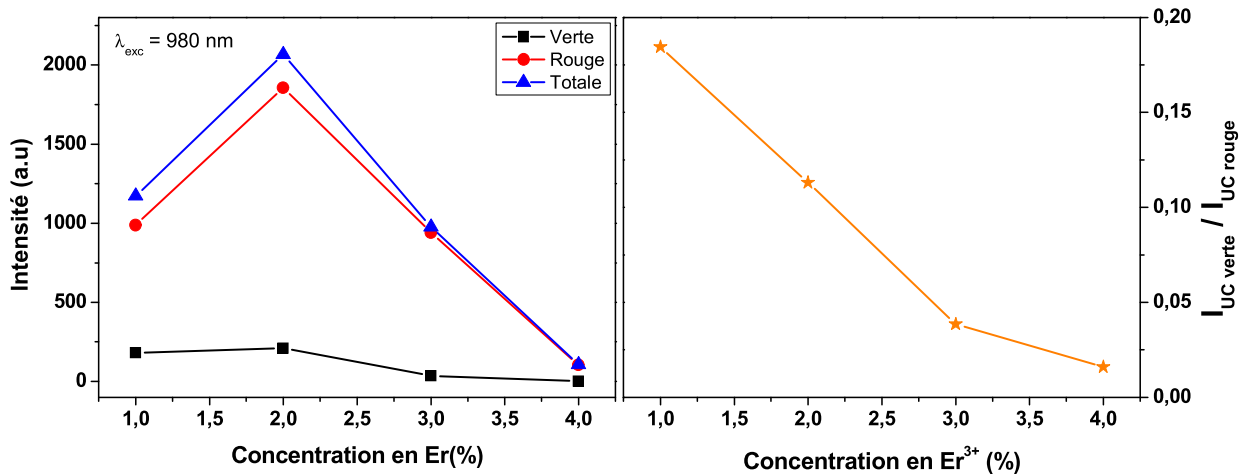


Figure II.29: a) Variation de l'intensité de  $(^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}) \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  en fonction de la concentration en  $\text{Er}^{3+}$ ; - b) évolution du rapport d'intensité  $I_{UC\ verte} / I_{UC\ rouge}$ .

### b) Optimisation de la concentration en ions Yb<sup>3+</sup>

La présence d'ions Yb<sup>3+</sup> dans le système introduit plusieurs modifications au schéma précédent.

Au niveau de l'excitation, le transfert  ${}^2F_{5/2}$  (Yb<sup>3+</sup>) vers le niveau  ${}^4I_{11/2}$  (Er<sup>3+</sup>) par interaction multipolaire contribue à augmenter la population des ions Er<sup>3+</sup> dans le niveau  ${}^4I_{11/2}$ . En effet, l'intérêt du co-dopage avec Yb<sup>3+</sup> réside principalement dans la section efficace d'absorption  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  (Yb<sup>3+</sup>) qui est un ordre de grandeur supérieure à celle de  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  (Er<sup>3+</sup>). L'état  ${}^4I_{11/2}$  (Er<sup>3+</sup>) étant métastable, un second transfert d'énergie se produit entre Er<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup> selon le processus suivant ( ${}^2F_{5/2}, {}^4I_{11/2}$ )  $\rightarrow$  ( ${}^2F_{7/2}, {}^4S_{3/2}$ ) schématisé sur la Figure II.30 et notée (1). En ce qui concerne le niveau  ${}^4F_{9/2}$ , une voie de population supplémentaire à la population par relaxation multiphonon  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ , schématisée sur la Figure II.30 et notée (2), apparaît par co-dopage avec les ions Yb<sup>3+</sup>.

Au niveau de la désexcitation, le niveau  ${}^4S_{3/2}$  (Er<sup>3+</sup>) peut être dépeuplé par suite d'une interaction avec un ion Yb<sup>3+</sup> selon le processus ( ${}^4S_{3/2}, {}^2F_{5/2}$ )  $\rightarrow$  ( ${}^4I_{11/2}, {}^2F_{7/2}$ ) représenté par le processus noté (3) sur la Figure II.30. Quant au niveau  ${}^4F_{9/2}$  une voie de population supplémentaire par rapport aux matériaux simplement dopés Er<sup>3+</sup> apparaît. En effet, le niveau  ${}^4I_{11/2}$  peut relaxer vers le niveau  ${}^4I_{13/2}$  à partir duquel l'absorption de photons à 980 nm permet d'atteindre le niveau  ${}^4F_{9/2}$ .

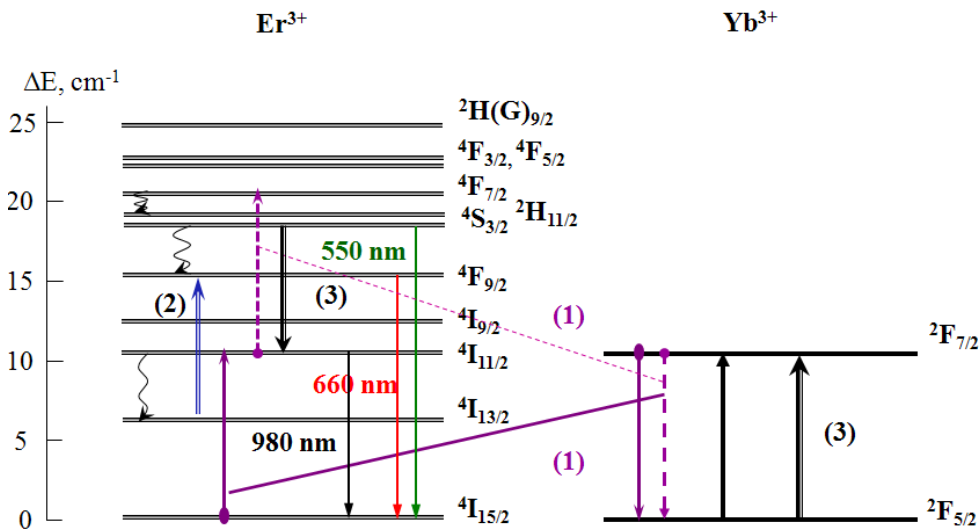


Figure II.30: Différents processus intervenant dans un système co-dopé Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> : (1) transfert d'énergie ( ${}^2F_{5/2}, {}^4I_{11/2}$ )  $\rightarrow$  ( ${}^2F_{7/2}, {}^4S_{3/2}$ ), (2) deuxième voie de population de  ${}^4F_{9/2}$  en plus de la relaxation non radiative  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$  et (3) dépeuplement du niveau  ${}^4S_{3/2}$  par le processus ( ${}^4S_{3/2}, {}^2F_{5/2}$ )  $\rightarrow$  ( ${}^4I_{11/2}, {}^2F_{7/2}$ ).

Pour cette étude, la concentration en ion  $Er^{3+}$  a été fixée à 2% en fonction du résultat obtenu précédemment, la concentration en  $Yb^{3+}$  variant de 0% à 6%. Les spectres obtenus par up-conversion enregistrés pour les différents matériaux sont représentés sur la *Figure II.31*.

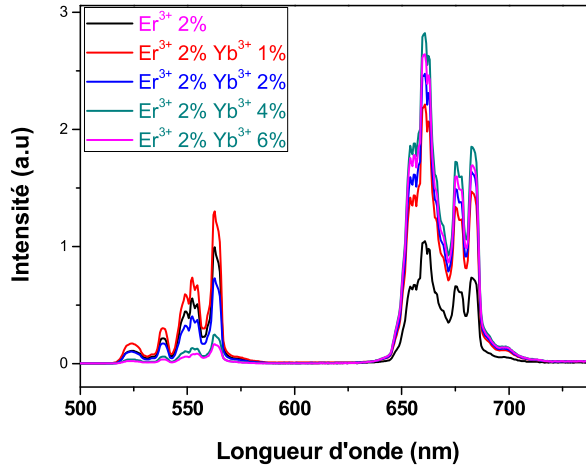


Figure II.31: Évolution du spectre d'up-conversion en fonction de la concentration en  $Yb^{3+}$ .

La variation de l'intensité des transitions  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , et  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , obtenue par intégration du spectre, en fonction de la concentration en ions  $Yb^{3+}$  est représentée sur la *Figure II.32*

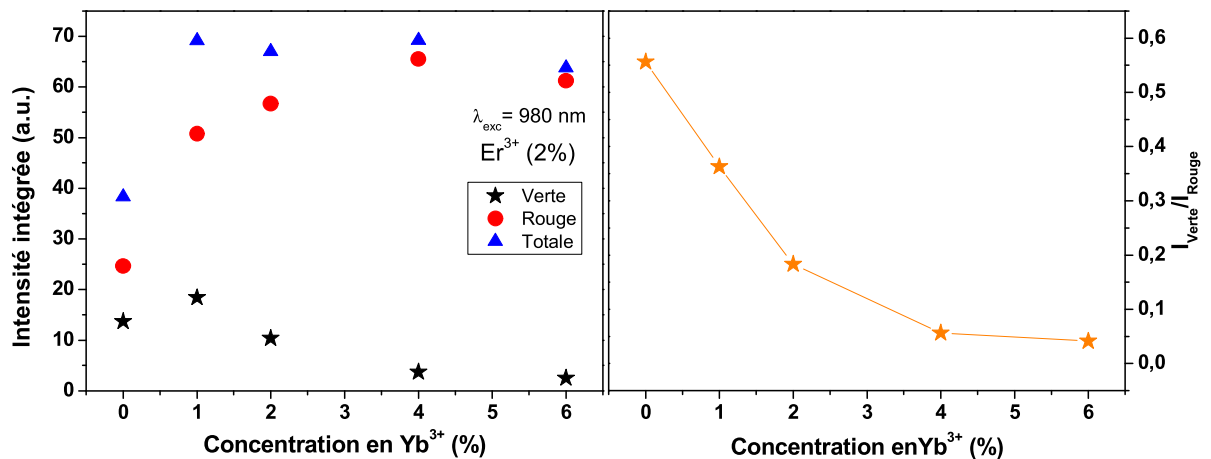


Figure II.32: Luminescence de  $Y_2O_3: Er^{3+}$  (2%) excitée par up-conversion à 980 nm en fonction de la concentration en  $Yb^{3+}$  : a) Variation de l'intensité des émissions dans le visible, b) évolution du rapport d'intensité  $I_{UC\ verte}/I_{UC\ rouge}$ .

L'introduction d'ions  $Yb^{3+}$  dans le matériau se traduit par l'augmentation de la luminescence des ions  $Er^{3+}$ . Ce résultat s'explique par une meilleure absorption de l'excitation

infrarouge car la section efficace d'absorption de la transition  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$  ( $Yb^{3+}$ ) est un ordre de grandeur supérieure à celle de  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  ( $Er^{3+}$ ).

Augmentant la concentration en ions  $Yb^{3+}$  de 1 à 4%, l'intensité de la luminescence issue du niveau  $^4S_{3/2}$  diminue alors que la luminescence rouge provenant du niveau  $^4F_{9/2}$  augmente. Au delà d'une concentration de 4% en ions  $Yb^{3+}$ , la luminescence rouge sature puis diminue légèrement. Les mêmes tendances sont observées sur les échantillons dopés à 3% en  $Er^{3+}$  (Figure II.33). Comme on peut le voir sur la Figure II.34, une différence est cependant observée au niveau de la concentration critique à partir de laquelle l'intensité du niveau  $^4F_{9/2}$  diminue.

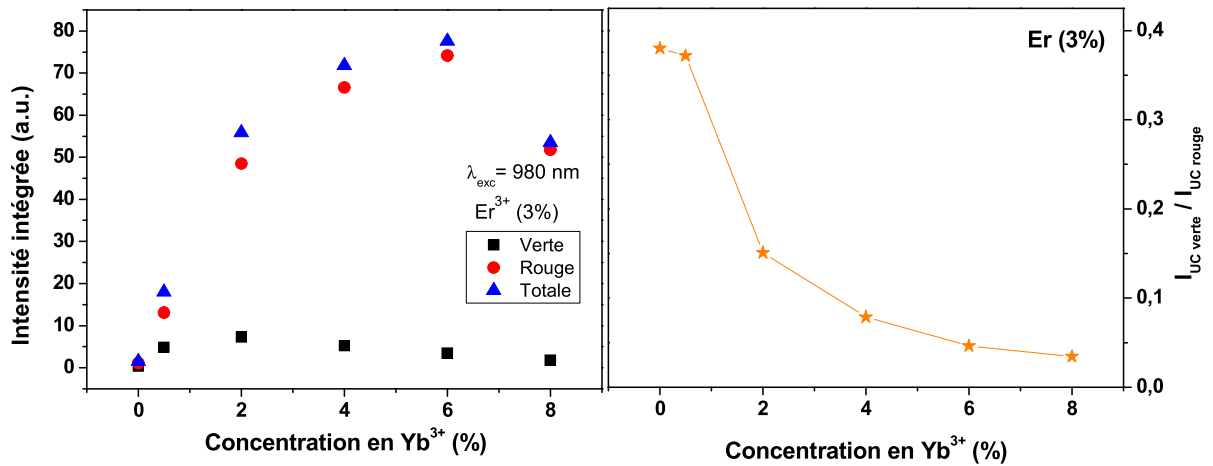


Figure II.33: Luminescence de  $Y_2O_3: Er^{3+} (3\%)$  excitée par up-conversion à 980 nm en fonction de la concentration en  $Yb^{3+}$  : a) Variation de l'intensité des émissions dans le visible; b) évolution du rapport d'intensité  $I_{UC\ verte} / I_{UC\ rouge}$ .

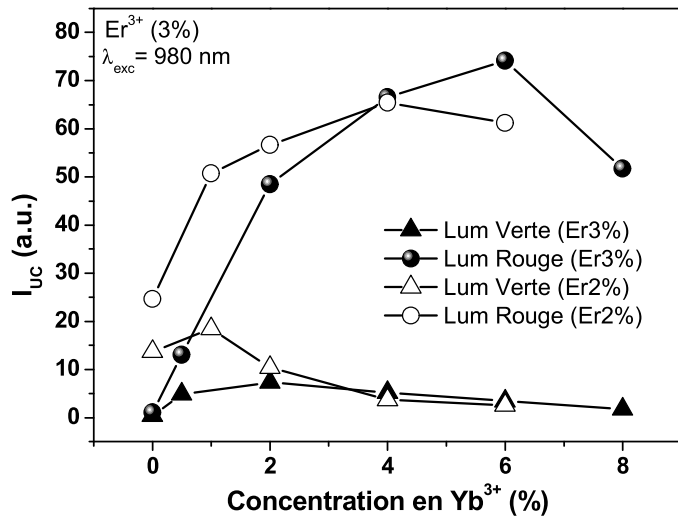


Figure II.34: Évolution des propriétés d'up-conversion en fonction de la concentration en Yb<sup>3+</sup> pour deux concentrations différentes en Er<sup>3+</sup>. Les symboles pleins représentent les échantillons dopés (3%) Er<sup>3+</sup> et les symboles creux représentent les échantillons dopés (2%) Er<sup>3+</sup>.

Les particules étant compactées dans les mêmes conditions, les résultats obtenus sur les différents échantillons peuvent être comparés.

La transition issue du niveau  $^4S_{3/2}$  est plus intense pour les particules dopées à 2%. Comme nous l'avons précédemment souligné, le niveau  $^4S_{3/2}$  est très sensible aux effets de concentration, par conséquent, la relaxation croisée ( $^4S_{3/2}, ^4I_{15/2}$ )  $\rightarrow$  ( $^4I_{11/2}, ^4I_{11/2}$ ) entre ions Er<sup>3+</sup> est plus efficace dans le matériau dopé à 3% d'une part, et, d'autre part, l'interaction (Er<sup>3+</sup> – Yb<sup>3+</sup>) conduisant à la relaxation croisée ( $^4S_{3/2}, ^2F_{7/2}$ )  $\rightarrow$  ( $^4I_{11/2}, ^2F_{5/2}$ ) contribue également à la dépopulation du niveau  $^4S_{3/2}$ , contribution qui augmente avec la concentration en ions Yb<sup>3+</sup>. Ces considérations expliquent pourquoi la luminescence du niveau  $^4S_{3/2}$  est plus importante pour le dopage à 2% que pour le dopage à 3% et permettent de comprendre l'effet du dopage en Yb<sup>3+</sup> sur le quenching du niveau  $^4S_{3/2}$ .

La variation d'intensité du niveau  $^4F_{9/2}$  est plus complexe à analyser. Pour les faibles concentrations en Yb<sup>3+</sup>, l'émission du niveau  $^4F_{9/2}$  est plus intense pour l'échantillon le moins dopé (2%). Dans ce domaine de concentration, il semble que la relaxation multiphonon du niveau  $^4S_{3/2}$  vers le niveau  $^4F_{9/2}$  soit la principale cause de la population de ce dernier. L'intensité de luminescence rouge est donc plus importante pour les particules dopées à 2% où le quenching de  $^4S_{3/2}$  est moins important. Lorsque les concentrations en Er<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup> augmentent, d'une part, le couplage entre les ions Er<sup>3+</sup> s'intensifie provoquant une

désexcitation du niveau  $^4S_{3/2}$  au profit du multiplet  $^4I_{11/2}$ , d'autre part, le couplage  $\text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$  contribue à peupler le niveau  $^4I_{11/2}$  par suite de la relaxation croisée :  $(^4S_{3/2}, ^2F_{7/2}) \rightarrow (^4I_{11/2}, ^2F_{5/2})$ . La population du niveau  $^4I_{11/2}$  est donc favorisée par l'augmentation des concentrations en dopants. Ce niveau est métastable et possède donc une durée de vie longue, comme nous le verrons ultérieurement, l'absorption à partir de celui-ci des photons à 980 nm permet de peupler le niveau  $^4F_{9/2}$ . Par conséquent, la dépopulation du niveau  $^4S_{3/2}$  s'effectue en partie au profit de  $^4F_{9/2}$  ce qui explique l'importance de la luminescence rouge par rapport à la luminescence verte dans ce matériau et la différence observée entre les concentrations critiques en ions  $\text{Yb}^{3+}$ .

Si les propriétés statiques de luminescence nous renseignent sur les processus en vigueur, l'étude la dynamique des différents états impliqués peut nous apporter des études plus fines sur les processus d'extinction de luminescence et de population des différents niveaux.

#### ***B.II-4) Effet de la composition sur la dynamique de fluorescence***

La durée de vie des différents niveaux a été mesurée pour les particules dopées  $\text{Er}^{3+}$  et co-dopées  $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ . Pour cette étude, les niveaux ont été peuplés par une excitation Stokes.

##### ***a) Niveau $^4S_{3/2}$***

Le déclin du niveau  $^4S_{3/2}$ , mesuré pour les particules simplement dopées  $\text{Er}^{3+}$ , est représenté sur la *Figure II.35*, l'excitation étant dans le niveau  $^4F_{7/2}$  à 490 nm. La courbe expérimentale obtenue pour la plus faible concentration en ions  $\text{Er}^{3+}$  (1%) présente un faible écart à une loi exponentielle aux temps courts. L'écart à la loi exponentielle s'accroît et la constante de temps de la partie asymptotique du déclin (aux temps longs) diminue lorsque la concentration  $\text{Er}^{3+}$  augmente. Le comportement du niveau  $^4S_{3/2}$  observé pour les particules co-dopées (*Figure II.36*) est pratiquement identique en fonction de la concentration en ions  $\text{Yb}^{3+}$ , la concentration  $\text{Er}^{3+}$  étant fixée à 3%.



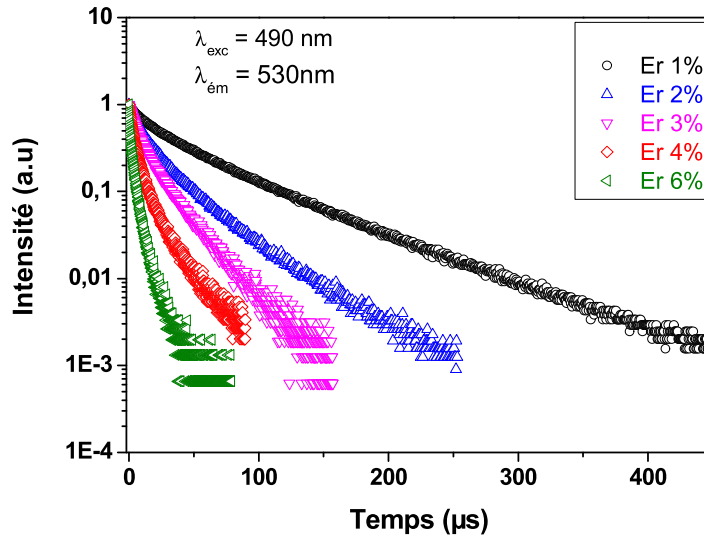


Figure II.35: Déclin du niveau  $^4S_{3/2}$  excité dans le niveau  $^4F_{7/2}$  en fonction de la concentration en ions  $Er^{3+}$ .

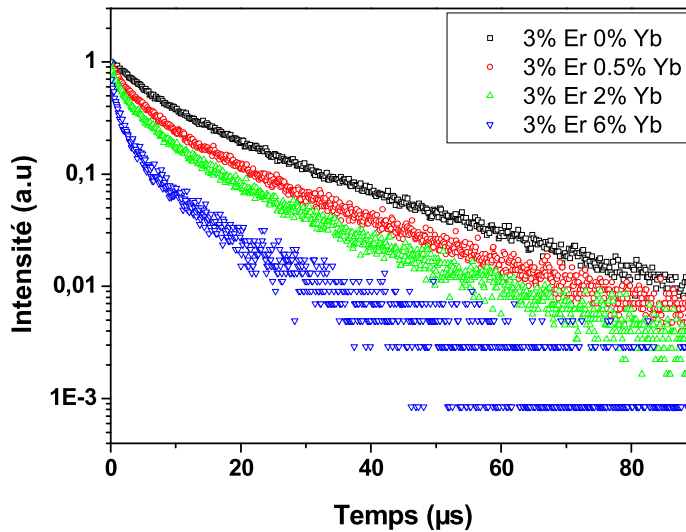


Figure II.36: Déclin du niveau  $^4S_{3/2}$  excité dans le niveau  $^4F_{7/2}$  en fonction de la concentration en ions  $Yb^{3+}$ , la concentration  $Er^{3+}$  étant fixée à 3%.

Les courbes expérimentales ne peuvent pas être décomposées en une somme de plusieurs exponentielles, par conséquent il faut considérer les transferts d'énergie  $Er^{3+}-Er^{3+}$  et/ou  $Er^{3+}-Yb^{3+}$  pour expliquer les résultats expérimentaux. Les particules, synthétisées par la voie hydrothermale, étant micrométriques, les modèles classiques décrivant les transferts d'énergie s'appliquent. Trois cas limites, largement décrits dans la littérature, peuvent être

distingués pour décrire le déclin d'un sensibilisateur (S) en présence d'ions accepteurs (A) : (i) la relaxation directe, (ii) la diffusion limitée, (iii) la diffusion rapide.

(i) Dans le cas de la relaxation directe, modélisée par Inokuti et Hyrayama<sup>[48]</sup>, l'interaction entre les sensibilisateurs et les accepteurs génère un écart à la loi exponentielle aux temps courts, les ions sensibilisateurs isolés se désexcitent avec leur durée de vie intrinsèque. Lorsque la concentration des accepteurs augmente, la contribution due aux interactions S-A devient importante au début du déclin mais la partie asymptotique (aux temps longs) reste exponentielle, la constante de temps étant  $\tau_0$ , la durée de vie intrinsèque des sensibilisateurs.

(ii) Le cas intermédiaire, modélisé par Yokota et Tanimoto<sup>[49]</sup>, implique une diffusion dans le système des ions sensibilisateurs et une interaction S-A qui limite ce processus de diffusion. L'expression complète pour le déclin du sensibilisateur est très complexe mais M. Weber<sup>[50]</sup> a donné une forme simple pour décrire la partie exponentielle du déclin aux temps longs:

$$I(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_S} - \frac{t}{\tau_D}\right) \quad (1)$$

Pour une interaction S-A de type dipôle-dipôle, la constante de temps de la partie asymptotique du déclin est alors égale à :

$$\tau_D^{-1} = V \cdot N_S \cdot N_A \quad (2)$$

où  $V = 8\pi C^{1/4} C_{SA}^{3/4}$  (avec  $C$  la constante de transfert S-S et  $C_{SA}$  la constante de transfert S-A),  $N_S$  et  $N_A$  la concentration des sensibilisateurs et des accepteurs respectivement.

(iii) Pour une diffusion rapide entre les sensibilisateurs, le déclin est exponentiel, la constante de temps étant principalement déterminée par la constante de diffusion.

Que ce soit pour les particules simplement dopées  $\text{Er}^{3+}$  ou les particules co-dopées, l'évolution de la dépendance temporelle de l'intensité de luminescence du niveau  $^4\text{S}_{3/2}$  en fonction de la concentration en  $\text{Er}^{3+}$  ou en  $\text{Yb}^{3+}$ , ne peut s'expliquer que dans le cas d'une diffusion limitée. La vitesse d'extinction  $W = (\tau_0)^{-1} + (\tau_D)^{-1}$  est représentée sur les *Figure II.37* et *Figure II.38* pour les particules simplement dopées  $\text{Er}^{3+}$  et co-dopées Er, Yb respectivement.

Dans le cas des particules dopées  $\text{Er}^{3+}$ , la variation de  $W$  est bien décrite par une loi quadratique en fonction de la concentration (Figure II.37). En effet, dans ce cas, les ions  $\text{Er}^{3+}$  jouent à la fois le rôle de sensibilisateur et d'accepteur, par conséquent  $N_S$  et  $N_A$  sont proportionnelles à  $N_{\text{Er}}$ ,  $W_D$  est alors proportionnel à  $(N_{\text{Er}})^2$  en accord avec l'équation (2). L'ajustement des données expérimentales à l'équation (1) permet également d'évaluer la durée de vie intrinsèque ( $\tau_0$ ) du niveau  ${}^4S_{3/2}$  à 99.4  $\mu\text{s}$ . L'extinction de la luminescence provenant du niveau  ${}^4S_{3/2}$  semble donc bien due à une interaction  $\text{Er}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ .

Pour les particules co-dopées  $\text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ ,  $W$  varie linéairement avec la concentration en ions  $\text{Yb}^{3+}$  (Figure II.37). Ce résultat démontre, en fonction de l'équation (2), que l'ytterbium joue le rôle d'accepteur dans ce cas. Le quenching du niveau  ${}^4S_{3/2}$  est dû à une relaxation entre  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  comme nous l'avons proposé pour expliquer la variation de l'intensité de luminescence en fonction de la concentration.

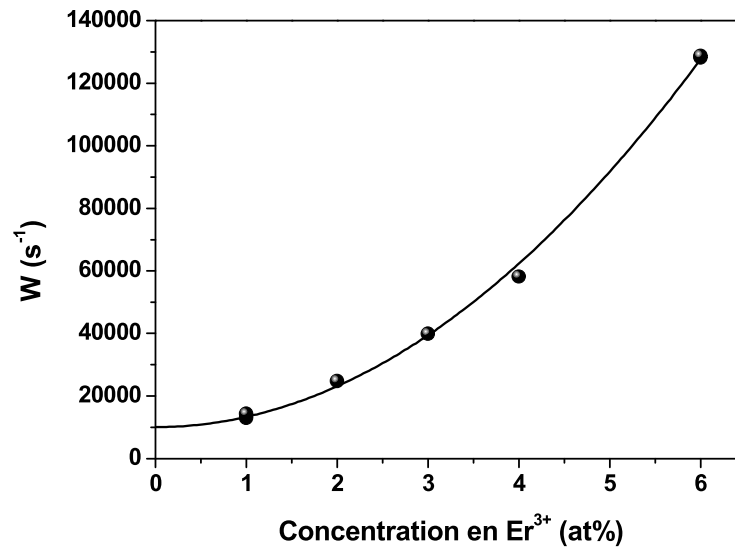


Figure II.37: Variation de  $W$  en fonction de la concentration en ions  $\text{Er}^{3+}$ . (Points expérimentaux et fit selon une loi quadratique)

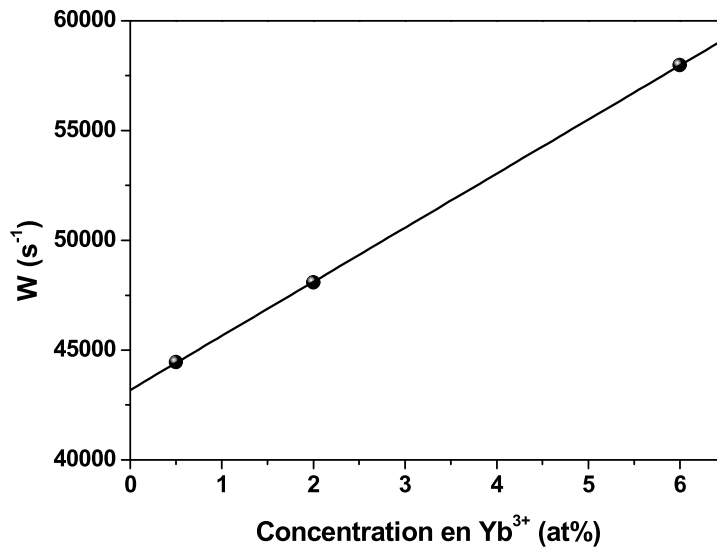


Figure II.38: Variation de  $W$  en fonction de la concentration en ions  $Yb^{3+}$ . (Points expérimentaux et fit selon une loi linéaire).

**b) Niveau  $^4F_{9/2}$**

Le déclin du niveau  $^4F_{9/2}$  a également été mesuré dans les mêmes conditions d'excitation que le niveau  $^4S_{3/2}$ . Les résultats obtenus pour les particules dopées  $Er^{3+}$  sont rassemblés dans la Figure II.39. Ces résultats sont complexes comme la Figure II.39 le montre. Il semble que le cas le plus simple corresponde à l'échantillon le moins dopé en  $Er^{3+}$  (1%).

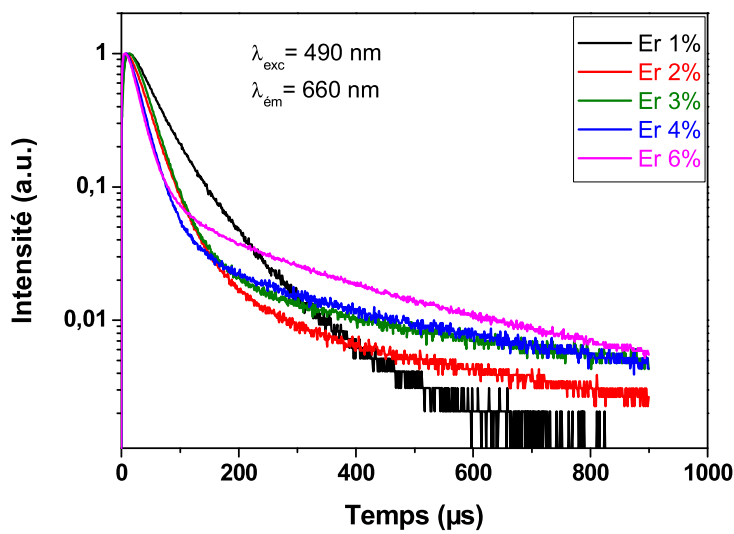
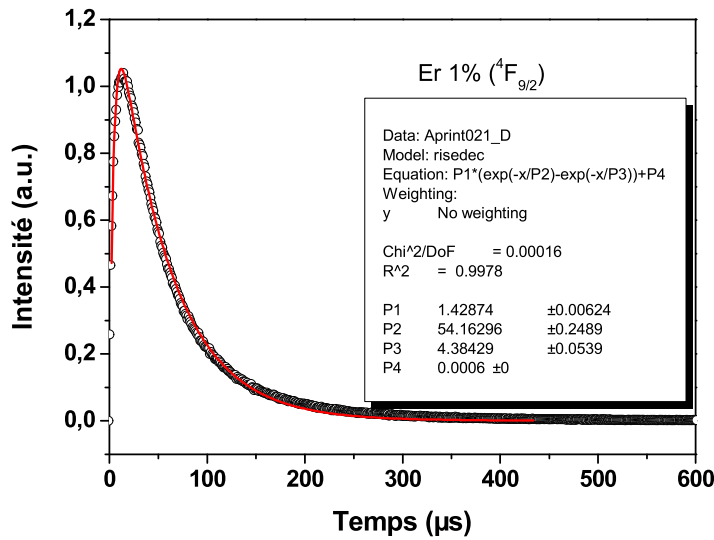


Figure II.39: Déclin expérimental du niveau  $^4F_{9/2}$  ( $Er^{3+}$ ) mesuré avec les particules dopées  $Er^{3+}$  (excitation à 490 nm).

Dans le schéma d'excitation utilisé, la population du niveau  ${}^4F_{9/2}$  s'effectue principalement par relaxation multiphonon à partir du niveau  ${}^4S_{3/2}$ . Pour la plus faible concentration en ions  $\text{Er}^{3+}$  étudiée, la courbe  $I(t)$  expérimentale, représenté sur la *Figure II.40*, est bien décrite par une équation du type :

$$I(t) = A \left[ \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right] \quad (3)$$



*Figure II.40: Déclin du niveau  ${}^4F_{9/2}$  pour les particules dopées à 1% en ions  $\text{Er}^{3+}$ . (La courbe théorique est obtenue par ajustement des résultats expérimentaux avec l'équation (3)).*

Le temps de déclin  $\tau_2$  ( $55\mu\text{s}$ ) est en bon accord avec la valeur trouvée pour le niveau  ${}^4S_{3/2}$  avec cette concentration, le temps de montée  $\tau_1$  de  $4.4\mu\text{s}$  correspond, en fait, au temps de déclin du niveau  ${}^4F_{9/2}$ . En effet, la durée de vie de  ${}^4F_{9/2}$  est généralement inférieure à celle de  ${}^4S_{3/2}$  et, dans ce cas, il y a inversion entre le temps de déclin et le temps de montée.

Lorsque la concentration en ions  $\text{Er}^{3+}$  augmente, l'intensité de luminescence décroît plus lentement. Cet effet peut être attribué à la contribution d'un autre processus à la population du niveau  ${}^4F_{9/2}$ . Afin de valider cette hypothèse, le déclin du niveau  ${}^4F_{9/2}$  a été enregistré en fonction de la puissance d'excitation pour les particules les plus dopées en  $\text{Er}^{3+}$  (6%) (*Figure II.41*).

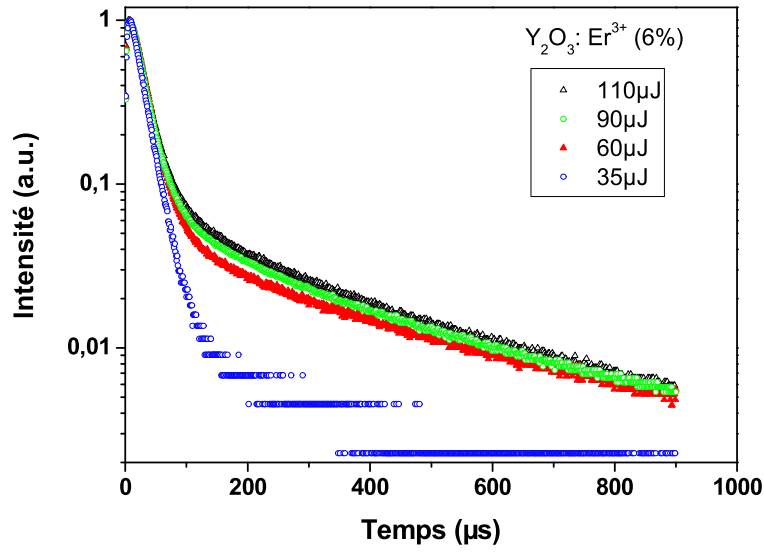


Figure II.41: Déclin du niveau  ${}^4F_{9/2}$  enregistré en fonction de la puissance d'excitation à 490 nm pour les particules d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopées à 6% en ions Er<sup>3+</sup>.

Les résultats rassemblés dans la Figure II.41, montrent clairement l'influence du nombre d'ions excités dans le niveau  ${}^4S_{3/2}$  sur la population de  ${}^4F_{9/2}$ . Le déclin obtenu pour la puissance maximale d'excitation utilisée (110 µJ) a été ajusté en considérant la contribution d'un second processus à la population du niveau étudié. Dans ces conditions,  $I(t)$  s'écrit :

$$I(t) = A \left[ \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right] + B \left[ \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_4}\right) \right] \quad (4)$$

Le résultat de l'ajustement des données expérimentales à l'équation (4) est représenté sur la Figure II.42.

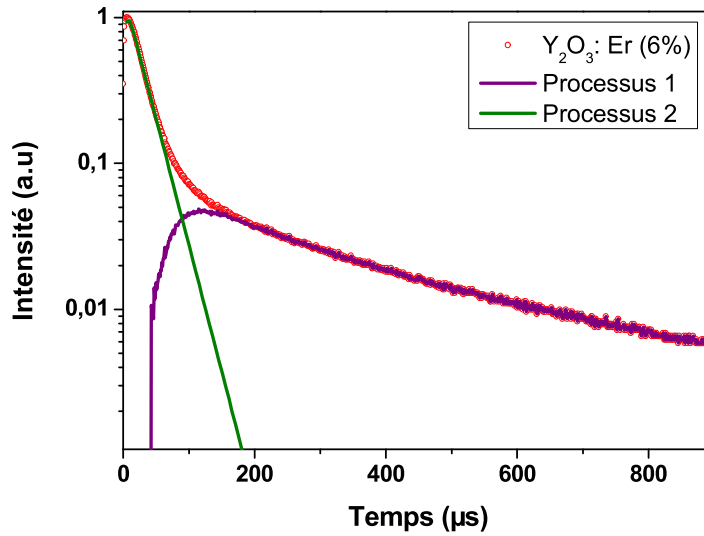


Figure II.42: Ajustement du déclin du niveau  ${}^4F_{9/2}$  par l'équation (4) pour l'échantillon dopé  $Er^{3+}$  6%.

Le second processus correspond à un temps de montée de l'ordre de  $15 \mu s$  et un temps de déclin égal à  $383 \mu s$ . Ces valeurs sont cohérentes avec la contribution d'un processus de population du niveau  ${}^4F_{9/2}$  mettant en jeu le niveau  ${}^4S_{3/2}$  et les niveaux inférieurs comme par exemple  ${}^4I_{11/2}$  et  ${}^4I_{13/2}$  de durées de vie beaucoup plus longues. Il pourrait être dû à la relaxation croisée ( ${}^4S_{3/2}, {}^4I_{15/2}$ )  $\rightarrow$  ( ${}^4I_{13/2}, {}^4F_{9/2}$ ) évoquée précédemment. Dans ce travail, nous n'avons pas étudié en détail les transferts d'énergie et la résolution des équations de population puisque notre objectif n'est pas l'étude fine des propriétés spectroscopiques des ions  $Er^{3+}$  dans  $Y_2O_3$ . Cependant ces résultats confortent les hypothèses avancées pour expliquer les différences d'intensité observées pour les émissions issues du niveau  ${}^4S_{3/2}$  donnant la luminescence verte et celle du niveau  ${}^4F_{9/2}$  donnant la luminescence rouge, beaucoup plus intense dans notre matériau.

Le déclin du niveau  ${}^4F_{9/2}$  dans les particules co-dopées  $Er^{3+}-Yb^{3+}$  présente la même complexité comme il est possible de le constater sur le *Figure II.43*. Il apparaît que l'introduction d'ions  $Yb^{3+}$  dans le réseau modifie les processus de population du niveau  ${}^4F_{9/2}$ .

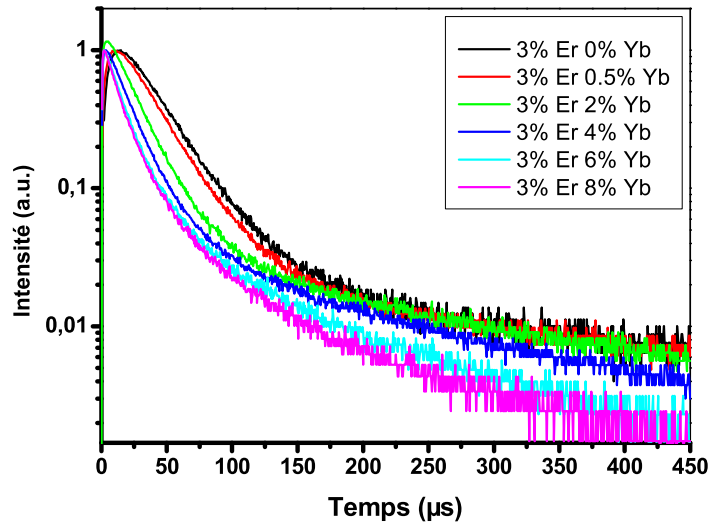


Figure II.43: Déclin du niveau  ${}^4F_{9/2}$ , excité à 490 nm, mesuré pour les particules co-dopées  $Er^{3+} - Yb^{3+}$ .

### c) Niveau ${}^4I_{11/2}$

Le déclin du niveau  ${}^4I_{11/2}$ , excité dans le niveau  ${}^4I_{9/2}$  à 796 nm, est représenté sur la Figure II.44 et la Figure II.45 pour les particules dopées  $Er^{3+}$  et co-dopées  $Er^{3+} - Yb^{3+}$  respectivement.

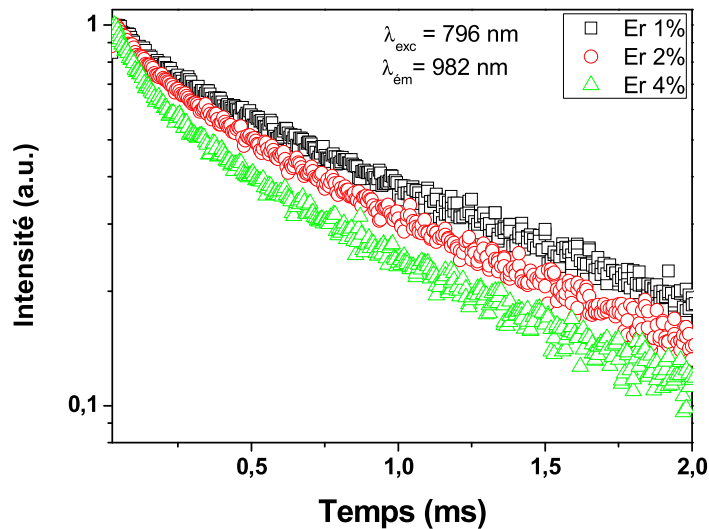


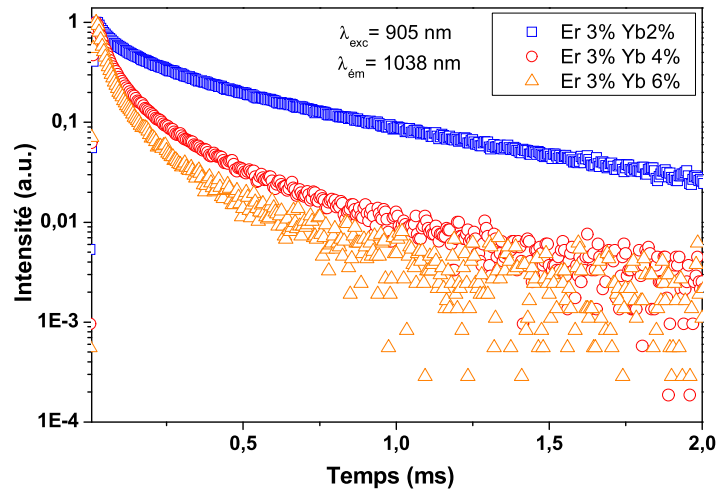
Figure II.44: Déclin du niveau  ${}^4I_{11/2}$ , excité à 796 nm, mesuré pour les particules dopées  $Er^{3+}$ .

Comme pour le cas du niveau  ${}^4S_{3/2}$ , le déclin, ne résulte pas d'une somme d'exponentielles, mais révèle l'intervention de processus de transferts d'énergie entre ions  $Er^{3+}$ .



La constante de temps évaluée dans la partie asymptotique du déclin varie peu avec la concentration en ions Er<sup>3+</sup> puisqu'elle passe de 1.58 ms à 924 μs pour [Er<sup>3+</sup>]=1% et 5% respectivement.

Les résultats obtenus pour les particules co-dopées Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> sont très différents comme il est possible de le constater sur la *Figure II.45*. Dans ce cas, il est clair que des interactions fortes se produisent entre les ions Er<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup>, la quasi-parfaite résonance énergétique entre le niveau <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> (Er<sup>3+</sup>) et le niveau excité <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> des ions Yb<sup>3+</sup> favorise un équilibre thermique entre ces deux niveaux. Sans exploiter complètement l'ensemble de ces résultats en modélisant toutes les courbes de déclin, l'intérêt est de pouvoir démontrer la présence de fortes interactions entre les ions Er<sup>3+</sup> pour les particules simplement dopées et entre les ions Er<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup> pour les particules co-dopées.



*Figure II.45: Déclin du niveau <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>, excité à 905 nm, mesuré pour les particules co-dopées Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>.*

#### d) Niveau <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>

Le déclin du niveau <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> a été mesuré avec une excitation dans le niveau <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> à 980 nm. Le temps de vie du niveau <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> est estimé à 5.6 ms pour Er<sup>3+</sup> dans les particules dopées à 1%. Cette valeur est inférieure à celle mesurée (7.7 ms) pour Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous forme de céramique transparente (Er 1%). Comme on peut le voir sur la *Figure II.46*, la constante de temps du déclin varie très peu avec la concentration en ions Er<sup>3+</sup>. Cependant, le profil du déclin au temps courts est très fortement dépendant de la concentration. Pour les faibles concentrations, le niveau <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> est peuplé à partir du niveau excité <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> par relaxation multiphonon, comme semble le montrer les courbes expérimentales I(t) pour [Er<sup>3+</sup>] = 1 et 2%. Au-delà de cette concentration, il faut évoquer une interaction entre deux ions Er<sup>3+</sup>. Le niveau <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> est alors

peuplé par une relaxation croisée ( ${}^4I_{9/2}, {}^4I_{15/2}$ )  $\rightarrow$  ( ${}^4I_{13/2}, {}^4I_{13/2}$ ) ce qui pourrait expliquer le changement brusque des courbes  $I(t)$  entre les faibles concentrations et les fortes concentrations en ions  $\text{Er}^{3+}$ . Un couplage fort entre ces deux niveaux a été démontré<sup>[51][52]</sup> et utilisé pour expliquer la forte intensité de l'émission rouge dans  $\text{Y}_2\text{O}_3$  co-dopé Er-Yb<sup>[53]</sup>.

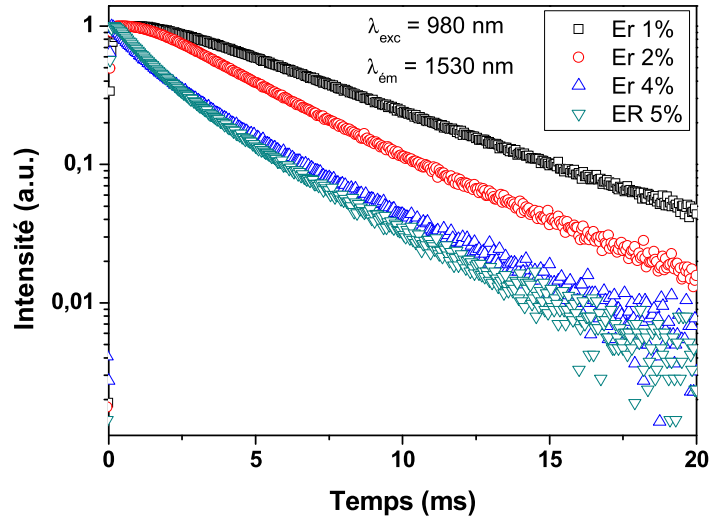


Figure II.46: Déclin du niveau  ${}^4I_{13/2}$ , excité à 980 nm dans particules dopées  $\text{Er}^{3+}$ .

Les courbes de déclin mesurées pour les particules co-dopées  $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ , représentées sur la Figure II.47, évoluent de la même façon avec la concentration croissante de  $\text{Yb}^{3+}$ . Dans ce cas, la même interprétation est possible mais avec un couplage fort entre le niveau  ${}^4I_{13/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ) et le niveau  ${}^2F_{7/2}$  ( $\text{Yb}^{3+}$ ) excité.

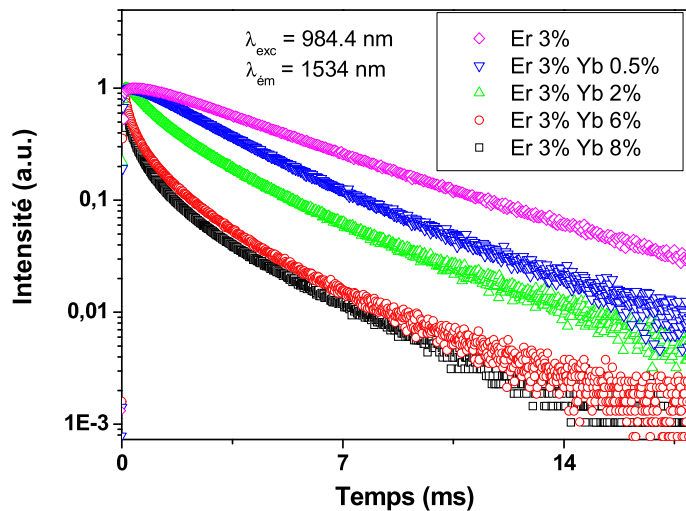


Figure II.47: Déclin du niveau  ${}^4I_{13/2}$ , excité à 980 nm dans les particules co-dopées  $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ .

Il est important de souligner que, dans les deux cas, ce processus, après absorption des photons à 980nm utilisés pour l'excitation, permet de peupler directement le niveau  $^4F_{9/2}$ .

En conclusion de cette étude menée sur les particules synthétisées par voie hydrothermale, les propriétés optiques peuvent être décrites en utilisant les modèles classiques des transferts d'énergie. En l'absence d'interaction soit entre les ions  $Er^{3+}$  soit entre les ions  $Er^{3+}$  et  $Yb^{3+}$ , l'ordre de grandeur des temps de vie des différents niveaux est cohérent avec ceux mesurés pour les matériaux massifs. L'ensemble des résultats obtenus par l'étude de la dynamique de luminescence converge vers une population importante du niveau  $^4F_{9/2}$  comparée à celle du niveau  $^4S_{3/2}$  sujette à une très forte extinction par concentration, expliquant l'intensité importante de l'émission rouge comparée à celle de l'émission verte issue du niveau  $^4S_{3/2}$ .

### **B.III- Caractérisation spectroscopique des particules obtenues par précipitation homogène**

#### ***B.III-1) Spectres de luminescence de $Er^{3+}$***

De la même manière que pour les particules obtenues par voie hydrothermale, Le spectre d'up-conversion caractéristique, sous excitation à 980 nm, obtenu pour les particules sub-micrométriques synthétisées par précipitation homogène a été comparé avec celui d'un monocristal (*Figure II.48*). Les émissions caractéristiques de l'ion  $Er^{3+}$  sont enregistrées, émissions à partir des niveaux ( $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ) et  $^4F_{9/2}$  vers le niveau fondamental.

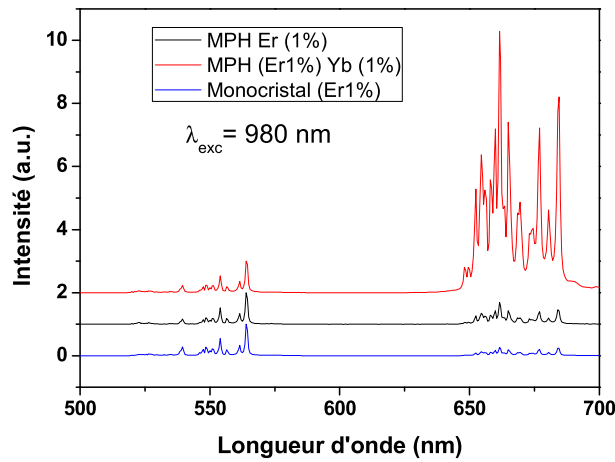


Figure II.48: Comparaison du spectre d'up-conversion caractéristique des particules synthétisées par précipitation homogène avec celui d'un monocristal.

Deux remarques importantes émanent de ce spectre. Tout d'abord, l'intensité de l'émission du niveau  $^4F_{9/2}$  est beaucoup plus importante que celle de l'émission issue des niveaux ( $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ). Ensuite, les raies sont fines, ce qui traduit une bonne cristallisation du matériau. Des mesures en fonction de la puissance d'excitation ont également été réalisées avec ces particules (Figure II.49) et d'une manière générale, le comportement observé est analogue à celui des particules obtenues par voie hydrothermale (voir paragraphe B.II-1).

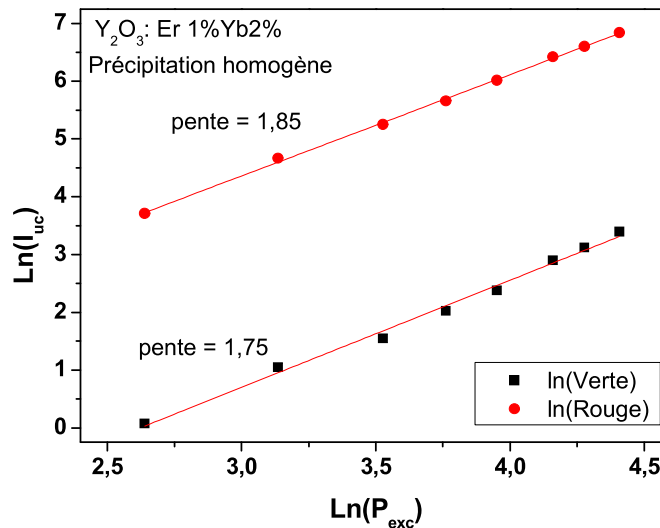


Figure II.49: Variation des intensités correspondant à chaque transition en fonction de la puissance incidente.

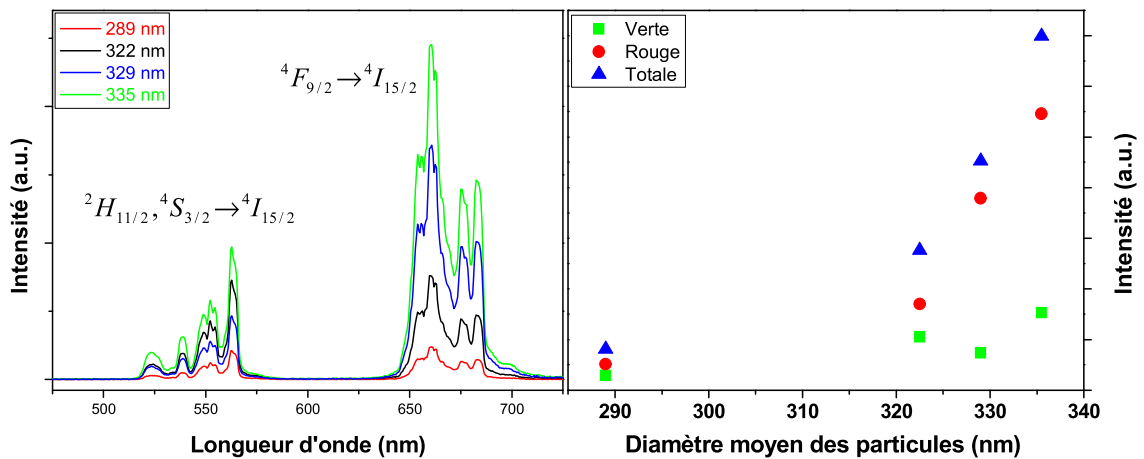
Comme nous l'avons souligné précédemment, la réduction de taille du matériau massif à des particules ne modifie pas les processus mis en jeu pour l'up-conversion. Par contre, l'effet le plus important est notable au niveau de la dynamique de fluorescence, ce qui peut favoriser un processus particulier. Par conséquent, dans cette partie de l'étude nous nous sommes donc principalement focalisés sur l'effet de taille sur les propriétés de l'up-conversion puisque la méthode de précipitation homogène permet de contrôler, dans une certaine gamme, le diamètre des particules.

### B.III-2) Effets de taille sur les propriétés de fluorescence

Les propriétés optiques de particules de différentes tailles mais de même concentration ( $Y_2O_3$ : Er (1%), Yb (2%)), ont été comparées, les résultats sont rassemblés sur la *Figure II.50*. Comme précédemment, les mesures sont effectuées sur des pastilles réalisées dans les mêmes conditions (masse de particules, pression), ce qui autorise une analyse semi-quantitative des résultats acquis.

#### a) Intensité de luminescence

Pour la luminescence excitée par up-conversion, la taille des particules a une influence plus importante sur l'émission du niveau  $^4F_{9/2}$  comme le montre la *Figure II.50*.



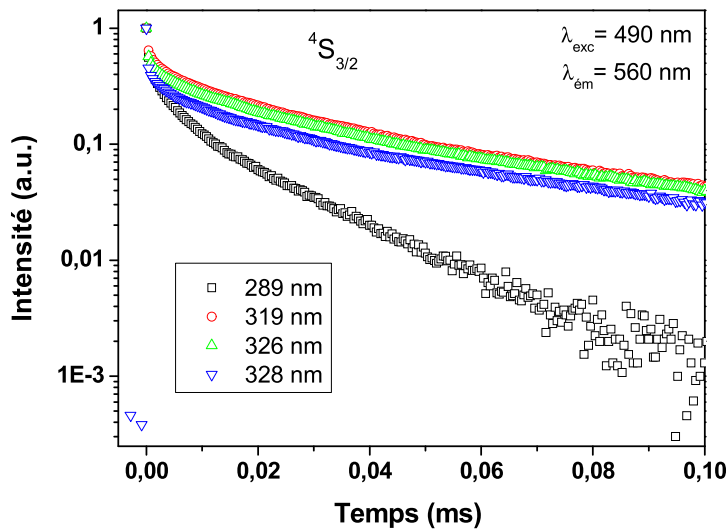
*Figure II.50: Évolution des intensités relatives de luminescence en up-conversion d'échantillons  $Y_2O_3$ : Er (1%), Yb (2%) obtenus par précipitation homogène en fonction de la taille des particules.*

D'une manière générale, l'intensité de luminescence, pour les deux types de transitions, augmente avec la taille des particules. Toutefois, la *Figure II.50* montre que taille des

particules a une influence plus importante sur l'émission du niveau  $^4F_{9/2}$ . Pour comprendre cet effet, des mesures de déclin de fluorescence ont également été réalisées sur ces matériaux.

### b) Dynamique de luminescence

Le déclin de fluorescence du niveau  $^4S_{3/2}$ , excité dans le niveau  $^4F_{7/2}$ , enregistré pour les particules de même composition mais de taille différente est représenté sur la *Figure II.51*.



*Figure II.51: Déclin du niveau  $^4S_{3/2}$ , excité à 490 nm dans le niveau  $^4F_{7/2}$ , des particules co-dopées ( $Y_{1.94}O_3: Er_{0.02}, Yb_{0.04}$ ) obtenues par précipitation homogène à des durées de synthèse différentes.*

La durée de synthèse a une grande influence sur le diamètre des particules synthétisées comme nous l'avons démontré au paragraphe A.II-4, principalement entre 3 heures et 6 heures. L'évolution des courbes expérimentales peut être corrélée à l'effet de taille (ou à la présence de groupements résiduels à forte énergie de vibration, qui dépend du rapport surface/volume) puisque l'effet de taille sur le déclin est très important entre  $289 \pm 39 \text{ nm}$  (4 heures) et  $319 \pm 37 \text{ nm}$  (6 heures), les courbes sont ensuite identiques. Notons qu'au-delà de 6h, l'évolution de la taille des particules est faible ( $326 \pm 37 \text{ nm}$  (8h) et  $328 \pm 51 \text{ nm}$  (10h)).

Le déclin de fluorescence des autres niveaux impliqués dans les processus de transfert d'énergie à l'origine de l'up-conversion évolue de la même façon que le niveau  $^4S_{3/2}$  en fonction de la taille des particules comme on peut le voir sur la *Figure II.52*.

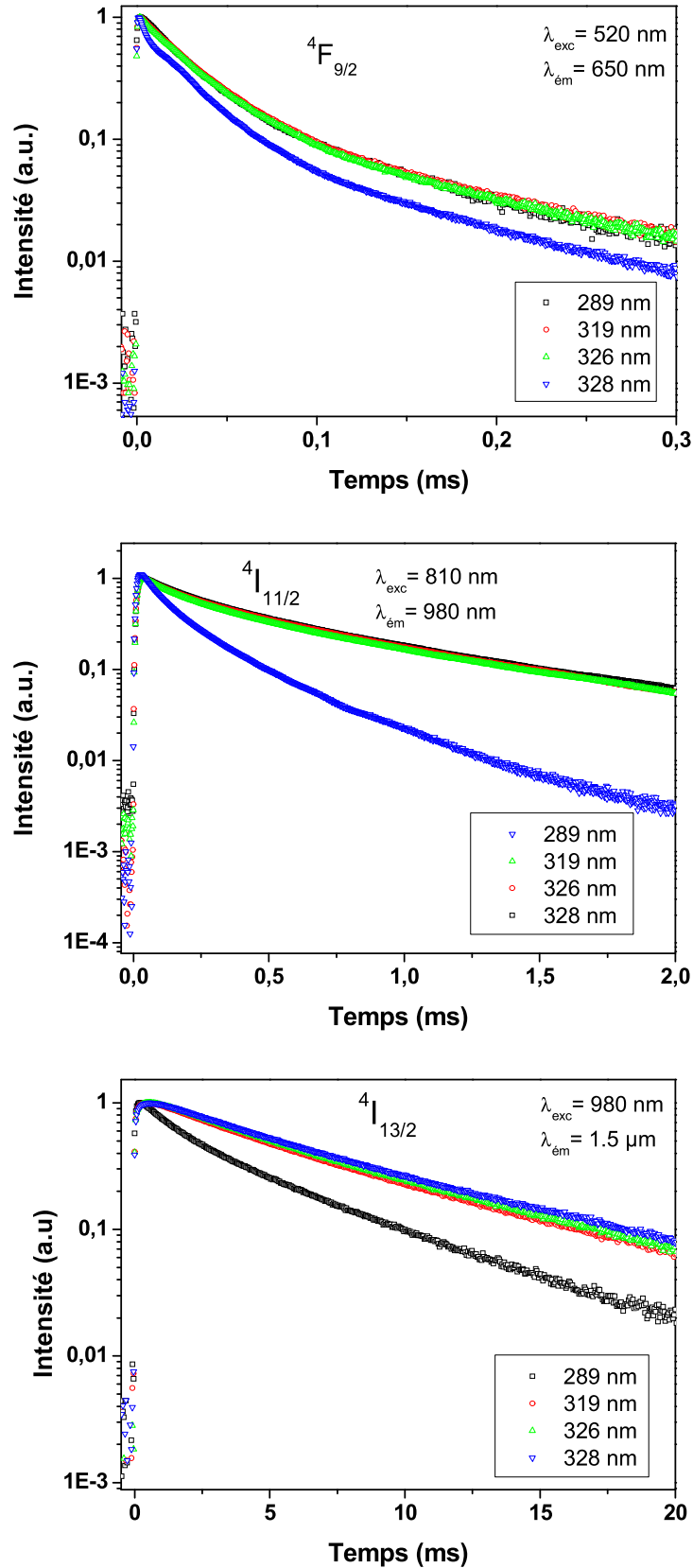


Figure II.52: Declins de fluorescence des niveaux  $^4F_{9/2}$  (excitation 520 nm),  $^4I_{9/2}$  (excitation 810nm) et  $^4I_{13/2}$  (excitation 980nm) impliqués dans les processus de transfert d'énergie à l'origine de l'up-conversion.

Les variations d'intensité observée peuvent être attribuées aux effets de surface<sup>[54]</sup>. En effet, la surface spécifique des matériaux est inversement proportionnelle à leur taille, par conséquent, les effets de surface sont d'autant plus importants que les particules sont petites. Afin de vérifier cette deuxième hypothèse, un enrobage de silice des particules a été réalisé, les détails de la synthèse sont décrits dans le paragraphe A.II-5. Une comparaison des propriétés optiques des particules avant et après enrobage est représentée sur la Figure II.53.

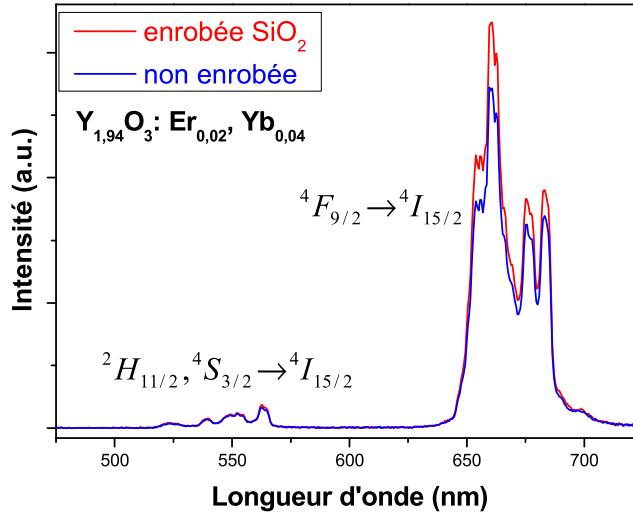


Figure II.53: Mise en évidence des effets de surfaces sur les propriétés optiques d'un échantillon  $Y_2O_3:Er(1\%),Yb(2\%)$ .

Les données collectées à partir de la Figure II.53 sont résumées dans le Tableau II.4.

Tableau II.4: Propriétés spectroscopiques des échantillons avant et après enrobage de silice.

	${}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (a.u)	${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (a.u)	Luminescence totale (a.u.)	$I_{Verte}/I_{Rouge}$
$Y_2O_3:Er(1\%),$ $Yb(2\%)$	3,1	62,6	65,8	0,051
$Y_2O_3:Er(1\%),$ $Yb(2\%)@SiO_2$	3,4	72,2	75,6	0,047
Gain	+ 9%	+ 15%	+ 15%	- 6%

$I_{vert}$  correspond à l'émission  ${}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$

$I_{rouge}$  correspond à l'émission  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$



$$I_{tot} = I_{vert} + I_{rouge}$$

D'après ces valeurs, il apparaît qu'après enrobage de silice, les intensités de luminescence augmentent et le rapport entre les transitions varie. En effet, le rapport entre la luminescence verte ( $^2H_{11/2}, ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) et la luminescence rouge ( $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) diminue. L'enrobage de silice se traduit par une augmentation relative de l'émission rouge. Après enrobage de silice, des liaisons Y-O-Si sont formées à la surface des particules. Or l'énergie de vibration d'une liaison Si-O est approximativement autour de  $1100 \text{ cm}^{-1}$  et la différence entre les niveaux d'énergies  $^4S_{3/2}$  et  $^4F_{9/2}$  est de l'ordre de  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . Cela signifie que les transferts non radiatifs entre ces deux niveaux nécessitent la libération de moins de 3 phonons, comparé aux 5 phonons impliqués dans le cas où les particules ne sont pas enrobées ( $\hbar\omega < 600 \text{ cm}^{-1}$ ). La probabilité de relaxation non radiative entre ces deux niveaux est donc augmentée après enrobage de silice et c'est une explication possible pour la baisse du rapport vert / rouge après enrobage.

Cependant, l'effet est faible contrairement à ce que nous avons espéré. Ce résultat peut s'expliquer par la taille des particules qui est assez importante ( $\sim 290 \text{ nm}$ ), les effets de surface ne sont pas prédominants, comparé aux autres effets, sources d'extinction comme les joints de grains.

### ***B.III-3) Effet de la concentration***

Comme dans le cas des microparticules obtenues par voie hydrothermale, l'influence de la composition, sur les propriétés de luminescence, a également été étudiée pour les particules obtenues par précipitation homogène afin de déterminer les concentrations optimales. Les résultats sont représentés sur la *Figure II.54*.

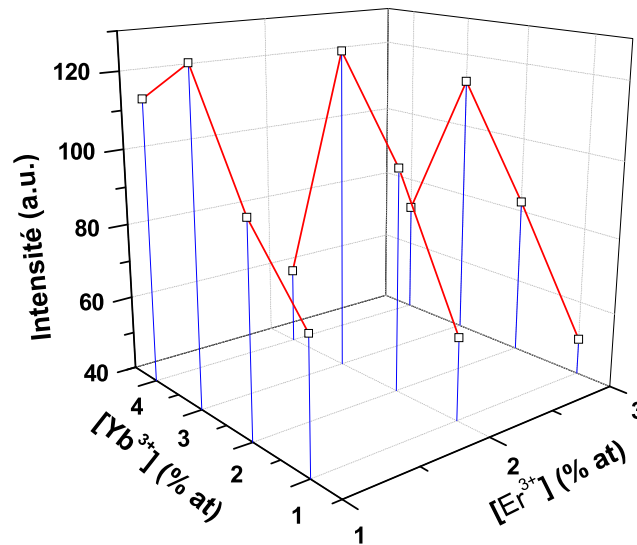


Figure II.54: Évolution de l'intensité de luminescence totale en fonction de la concentration en dopant.

D'après cette étude, il apparaît que pour les échantillons non co-dopés, lorsqu'on augmente la concentration en ions  $\text{Er}^{3+}$ , l'intensité de luminescence diminue. Comme dans le cas des particules obtenues par voie hydrothermale, pour une concentration en  $\text{Er}^{3+}$  donnée, l'extinction de luminescence intervient au-delà d'une certaine concentration en  $\text{Yb}^{3+}$ . Pour les particules obtenues par précipitation homogène, les concentrations optimales sont de 1%  $\text{Er}^{3+}$  et 3%  $\text{Yb}^{3+}$ .

#### **B.IV- Comparaison entre les particules obtenues par voie hydrothermale et par précipitation homogène, évaluation des propriétés par rapport à un monocristal**

Les spectres d'up-conversion obtenus pour les deux types de particules ( $\sim 300\text{nm}$  et  $\sim 5\mu\text{m}$ ) sont représentés sur la Figure II.55. Notons que pour les deux types de particules comparés, la concentration en dopants et la quantité de matière sont identiques. De plus, les spectres ont été enregistrés dans les mêmes conditions (montage expérimental et puissance d'excitation).

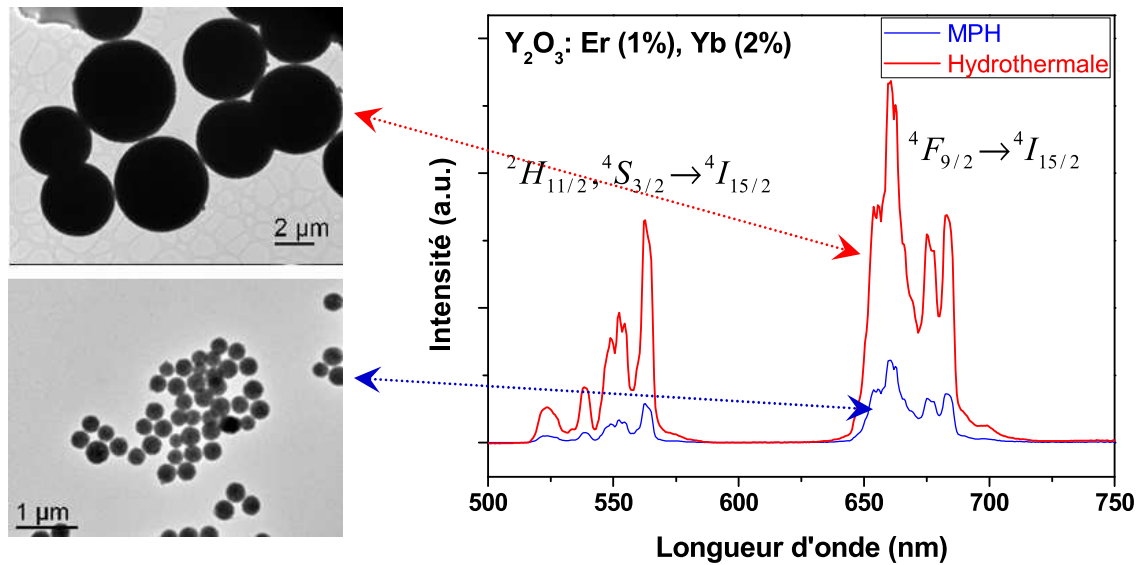


Figure II.55: Comparaison entre les spectres des particules obtenues par voie hydrothermale (en bleu) et par précipitation homogène (en rouge).

L'allure globale des spectres (position et multiplicité des raies observées) est la même, bien que les particules obtenues par voies hydrothermale présentent une intensité de luminescence supérieure à celle obtenue pour les particules synthétisées par précipitation homogène.

Les propriétés statiques de fluorescence n'apportent que peu de renseignements puisque l'environnement des ions  $Er^{3+}$  est le même, qu'il s'agisse des particules micrométriques ou sub-micrométriques, excepté pour les ions en surface. Cependant, la taille des particules est dans notre cas trop importante pour en voir les effets sur les spectres de fluorescence. Au contraire, la dynamique de fluorescence est beaucoup plus sensible à la répartition des ions dans la matrice comme le montre la Figure II.56.

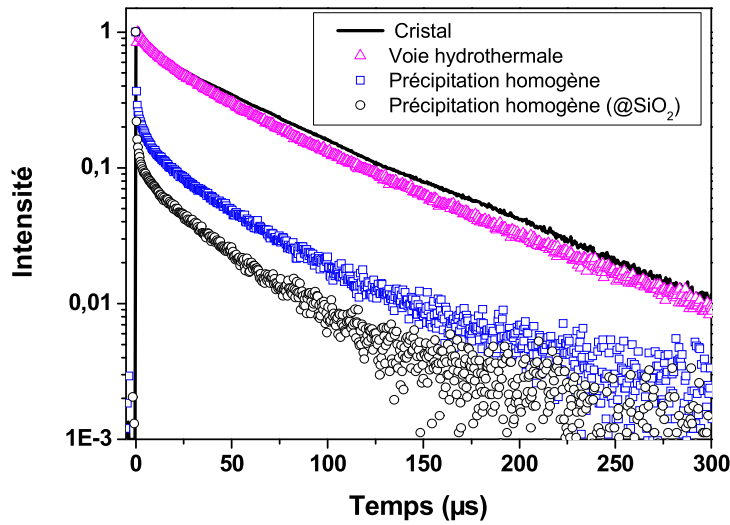


Figure II.56: Déclin du niveau  $^4S_{3/2}$ , excité dans le multiplet  $^4F_{7/2}$ , enregistré pour  $Er^{3+}$  dans  $Y_2O_3$  sous différentes formes (monocristal, particules micrométriques, particules sub-micrométriques, particules sub-micrométriques enrobées de silice).

Aux temps longs, les courbes expérimentales sont parallèles, par contre, la dépendance de l'intensité de fluorescence aux temps courts diffère selon la mise en forme du matériau. Les courbes obtenues pour le monocristal et pour les particules obtenues par voie hydrothermale sont très similaires, quoique l'écart à la loi exponentielle soit légèrement plus prononcé pour les particules. Pour les particules sub-micrométriques, les profils de déclin s'écartent très nettement d'un comportement exponentiel et reflètent la distribution des constantes de transfert entre les ions dépendant de leur position par rapport à la surface de la particule. Il faut aussi noter que la présence d'une coquille de silice modifie peu le déclin, ce qui permet d'expliquer la très faible différence d'intensité de la luminescence.

## B.V- Conclusions sur la caractérisation

Les propriétés spectroscopiques des particules sphériques préparées par voie hydrothermale et par précipitation homogène ont été comparées. Les processus d'up-conversion ont été étudiés, plus en détail, pour les particules obtenues par voie hydrothermale. Les concentrations optimales en  $Er^{3+}$  et  $Yb^{3+}$  ont été définies pour les particules obtenues par les deux voies de synthèse, soit  $Y_2O_3:Er$  (3%),  $Yb$  (6%) pour les particules micrométriques obtenues par voie hydrothermale et  $Y_2O_3:Er$  (1%)  $Yb$  (3%) pour les particules obtenues par précipitation homogène. Une comparaison entre les propriétés de ces deux types de particules a permis de conclure que la taille avait un effet très important pour les propriétés

spectroscopiques. De plus, la comparaison entre le déclin de  $^4S_{3/2}$  pour  $Er^{3+}$  dans  $Y_2O_3$  sous forme de particules micrométriques et dans  $Y_2O_3$  monocristallin a montré que les résultats sont similaires. Ce résultat est très important car le niveau  $^4S_{3/2}$  est le niveau de la configuration  $4f^{d1}$  ( $Er^{3+}$ ) le plus sensible aux effets d'extinction de luminescence, ce qui permet de conclure que les propriétés optiques pour les particules obtenues par voie hydrothermale sont très similaires à celle du matériau monocristallin. Cette conclusion est fondamentale pour l'utilisation de ce matériau comme up-converteur pour le photovoltaïque, qui est reconnu, parmi les matériaux non fluorés, comme ayant les meilleurs rendements de conversion infrarouge - visible. **La méthode de synthèse que nous proposons offre donc l'avantage d'obtenir ce matériau hautement réfractaire par une voie relativement basse température et présentant des propriétés équivalentes à celles d'un monocristal dont la synthèse reste problématique.**

## Conclusion

Des particules d'oxydes d'yttrium de morphologie sphérique ont été obtenues par synthèse hydrothermale et par précipitation homogène. La nature des précurseurs impliqués dans la formation des particules ainsi que les mécanismes de croissances ont été identifiés. La différence entre les particules obtenues par les deux voies se situe principalement au niveau de la taille. Les particules étudiées présentent de bonnes propriétés optiques et les études de composition réalisées sur ces particules ont permis d'identifier les concentrations optimales de  $Y_{1.82}O_3: Er_{0.06}Yb_{0.12}$  pour les particules micrométriques et de  $Y_{1.92}O_3: Er_{0.02}Yb_{0.6}$  pour les particules de taille sub-micrométriques. Une comparaison des propriétés optiques des deux types de particules a permis de déterminer l'influence de leur taille sur leurs propriétés optiques. Une expérience consistant à enrober les particules de silice a également permis d'évaluer l'effet néfaste des défauts de surface sur les propriétés optiques des matériaux.

## Bibliographie

- [<sup>1</sup>] J. Zhang, G. Hong, *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 1292-1296.
- [<sup>2</sup>] N. Li, K. Yanagisawa, *Journal of Solid State Chemistry* 181 (2008) 1738-1743.
- [<sup>3</sup>] D. K. Williams, B. Bihari, and B. M. Tissue, J. M. McHale, *Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998) 916–920.
- [<sup>4</sup>] H.G. Floch, J.J. Priotton and I.M. Thomas, *Thin Solid Films* 175 (1989) 173.
- [<sup>5</sup>] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono and H. Hattori, In: *New Solid Acids and Bases*, Elsevier, New York (1989) 41.
- [<sup>6</sup>] E.T. Goldburt, B. Kulkarni, R.N. Bhargava, J. Taylor and M. Libera. *Journal of Luminescence* 72 (1997) 190.
- [<sup>7</sup>] Z. Yongqing, Y. Zihua, D. Shiwen, Q. Mande, Z. Jian, *Materials Letter* 57( 2003) 2901-2906.
- [<sup>8</sup>] C. Lin, C. Zhang, J. Lin, *Journal of Luminescence* 129 ( 2009) 1469-1474.
- [<sup>9</sup>] J. Zhang, Z. Zhang, Z. Tang, Y. Lin, Z. Zheng, *Journal of Materials Processing Technology* 121 (2002) 265-268.
- [<sup>10</sup>] S. H. Dai, Y.-F. Liu, Y.-N. Lu, H.-H. Min, *Powder Technology* 202 (2010) 178-184.
- [<sup>11</sup>] N. Vu, T. K. Anh, G-C. Yi, W. Streck, *Journal of Luminescence* 122-123 (2007) 776-779.
- [<sup>12</sup>] C. A. Kodaira, R. Stefani, A.S. Maia, M.C.F.C. Felinto, H.F. Brito, *Journal of Luminescence* 127 (2007) 616-622.
- [<sup>13</sup>] G. De, W. Qin, J. Zhang, J. Zhang, Y. Wang, C. Cao, Y. Cui, *Solid State Communications*, 137 (2006) 483-487.
- [<sup>14</sup>] G. De, W. Qin, J. Zhang, J. Zhang, Y. Wang, C. Cao, Y. Cui, *Journal of Luminescence* 119-120 (2006) 258-263.
- [<sup>15</sup>] Y. Bai, K. Yang, Y. Wang, X. Zhang, Y. Song, *Optics Communications* 281 (2008) 2930-2932.
- [<sup>16</sup>] G.Y. Chen, Y. Liu, Z.G. Zhang, B. Aghahadi, G. Somesfalean, Q. Sun, F.P. Wang, *Chemical Physics Letters* 448 (2007) 127-131.
- [<sup>17</sup>] K. Byrapa and Masahiro Yoshimora, *Handbook of Hydrothermal Technology* (2001).
- [<sup>18</sup>] H. Hayashi and Y. Hakuta, *Materials* 3 (2010) 3794-3817.
- [<sup>19</sup>] M. Pernet and J. C. Joubert, *Journal of Solid State Chemistry* 15 (1975) 134-139.
- [<sup>20</sup>] X. Jiang, Y-B. Jiang and J. Brinker, *Chemical Communications* 47 (2011) 7524-7526.
- [<sup>21</sup>] G. Stefanic, S. Popovic, S. Music, *Thermochimica Acta* 303 (1997) 31-39.
- [<sup>22</sup>] S. Yin, M. Shinozaki, T. Sato, *Journal of Luminescence* 126 (2007) 427-433.

- [23] J. Yang, Z. Quan, D. Kong, X. Liu, and J. Lin, *Crystal Growth & Design* 7 (2007) 730–735.
- [24] H. Guo, Y. M. Qiao, *Optical Materials* 31 (2009) 583-589.
- [25] P. Tartaj, M. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. González-Carreño and C. J. Serna, *Journal of Physics D: Applied Physics* 36 (2003) R182-R197.
- [26] LaMer and Dinegar, *Journal of the American Chemical Society* 72(1950) 4847-4854.
- [27] M. Ocaña, R. Rodriguez-Clemente, C. J. Serna, *Advanced Materials*, 7 (1995) 212-216.
- [28] T. Sugimoto, *Advanced in Colloid and Interface Science* 28 (1987) 65-108.
- [29] M. K. Devaraju, S. Yin, and T. Sato, *Inorganic Chemistry* 50 (2011) 4698-4704.
- [30] H. Hayashi and Y. Hakuta, *Materials* 3 (2010) 3794-3817.
- [31] Qi Xiao, *Powder Technology* 189 (2009) 103-107.
- [32] W. Ostwald. *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*, vol. 2, part 1 Leipzig (1896).
- [33] J-P Jolivet, *De la solution à l'oxyde*, Inter Edition et CNRS Edition (1994).
- [34] E. Matijevic and W. P. Hsu, *Journal of colloid and interface science* 118 (1987) 506-523.
- [35] S.Sohn, Y. Kwon, Y. Kim, D. Kim, *Powder Technology* 142 (2004) 136-153.
- [36] W. H. R. Shaw and J. J. Bordeaux, *Journal of the American Chemical Society* 77 (1955) 4729.
- [37] I. Y. Park, D. Kim, J. Lee, S. H. Lee, K-J Kim, *Materials Chemistry and Physics* 106 (2007) 149-157.
- [38] S.Sohn, Y. Kwon, Y. Kim, D. Kim, *Powder Technology* 142 (2004) 136-153.
- [39] Y.X. Fu, Y.H. Sun, *Journal of Alloys and Compounds* 471 (2009) 190-196.
- [40] G. Liu, G. Hong, X. Dong, J. Wang, *Journal of Luminescence* 126 (2007), 702-706.
- [41] F. Vetrone, J. C. Boyer, J. A. Capobianco, A. Speghini, and M. Bettinelli, *Journal of physical chemistry B*105 (2003) 1107-1112.
- [42] W. F. Krupke and E.R. Peressini, *Journal of Applied Physics* 36 (1965) 2970-2971.
- [43] P. Kisliuk and W. Krupke, *Journal of Chemical Physics* 40 (1964) 3606-3610.
- [44] H. Eilers, *Materials Letters* 60 (2006) 214-217.
- [45] J. B. Gruber, D. K. Sardar, K. L. Nash, and R. M. Yow, *Journal of Applied Physics* 101 (2007) 113116.
- [46] J.P. Wittke, I. Ladany, and P.N. Yocom, *Journal of Applied Physics* 43 (1972) 595.
- [47] S. Schietinger, L. de S. Menezes, Björn Lauritzen, and O. Benson, *Nanoletters* 9 (2009) 2477-2481.
- [48] M.Inokuti and F. Hirayama, *Journal of Chemical Physics* 43 (1965) 1978.
- [49] M. Yokota and O. Tanimoto, *Journal of the Physical Society of Japan* 22 (1965) 779.



- <sup>[50]</sup> M. J. Weber, Physical Review B 4 (1971) 2932-2939.
- <sup>[51]</sup> M.R. Brown, W.A. Shand, Phys. Lett. 18 (1965) 95.
- <sup>[52]</sup> J.P. Van der Ziel, L.G. Van Uiter, W.H. Grodkiewicz, J. Appl. Phys. 10 (1970) 3308.
- <sup>[53]</sup> J.L. Sommerdijk, W.L. Wanmaker, J.G. Verriet J. Lumin. 4 (1971) 404.
- <sup>[54]</sup> L. J. Tian, Y. J. Sun, Y. Yu, X. G. Kong, H. Zhang, Chemical Physics Letters 452 (2008) 188-192.

**Chapitre III : Élaboration de couches minces  
d' $\text{Y}_2\text{O}_3$  :  $\text{Er}^{3+}$  par enduction centrifuge ("spin-  
coating")**



## Sommaire

<b>I. Introduction</b>	<b>123</b>
<b>II. Principe</b>	<b>124</b>
<b>III. Théorie</b>	<b>125</b>
<b>IV. Dépôt de <math>Y_2O_3:Er^{3+}</math></b>	<b>126</b>
IV.1- Préparation de la résine	127
IV.2- Préparation des substrats	129
<i>V.2-1) Substrats en quartz</i>	<i>129</i>
<i>V.2-2) Substrats en silicium</i>	<i>130</i>
IV.3- Optimisation des paramètres de dépôts	131
<i>IV.3-1) Effet du temps</i>	<i>131</i>
<i>IV.3-2) Effet de la vitesse de rotation</i>	<i>131</i>
IV.4- Étude de l'influence du complexant	132
<i>IV.4-1) Influence de la nature de l'acide</i>	<i>133</i>
<i>IV.4-2) Influence du rapport acide/métal</i>	<i>135</i>
<b>V. Élaboration de multicouches</b>	<b>136</b>
V.1- Préparation des substrats	136
V.2- Dépôt	136
V.3- Traitement thermique	136
<b>VI. Caractérisation physico-chimique des couches</b>	<b>137</b>
VI.1- Morphologie	137
VI.2- Diffraction de rayons X (DRX)	141
VI.3- Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS)	142
<b>VII. Caractérisation spectroscopique des couches</b>	<b>143</b>
VII.1- Appareillage	143
VII.2- Up-conversion	144
VII.3- Effet de la nature du complexant	147
VII.4- Effets du recuit sur les propriétés d'up-conversion	148
<b>VIII. Conclusions</b>	<b>149</b>

## **Bibliographie**

**151**

## I. Introduction

Ce chapitre est dédié à l'élaboration de couches minces d'oxyde d'yttrium par enduction centrifuge. Cette méthode permet de déposer uniformément une couche sur une surface par l'utilisation de la force centrifuge induite par la rotation du substrat. Elle permet, également, de bénéficier des avantages liés à la chimie en solution (l'homogénéisation à l'échelle atomique, synthèse à des températures modérées). De plus, ce procédé est facile à mettre en œuvre, rapide, peu coûteux et donne d'excellents résultats pour des substrats de petites dimensions.

Cette méthode présente cependant un certain nombre d'inconvénients. En effet, elle nécessite de travailler avec un large excès de solution car seule une petite fraction de la solution utilisée est effectivement déposée. La taille des substrats, limitée à quelques centimètres carrés, constitue une autre limite de cette méthode. Ces deux limitations ont cependant une faible incidence sur notre étude restreinte à des substrats de petites dimensions ( $\sim 2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ ), les réactifs et le solvant utilisés étant non toxiques et respectueux de l'environnement.

La qualité des couches obtenues dépend d'un certain nombre de paramètres chimiques (préparation des solutions) et physiques (dépôt) qui doivent être optimisés. L'objectif de cette étude a donc été de déterminer les paramètres clés permettant l'obtention de couches minces polycristallines d'oxyde d'yttrium dopé erbium de bonne qualité.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les effets de taille sur la luminescence ont une importance non négligeable. Nous avons également constaté que les compositions optimales sont différentes selon la taille des échantillons. Pour ces raisons, la composition des couches minces élaborées dans ce chapitre a été définie de manière à limiter les effets de quenching par les défauts de surface, et de limiter les phénomènes de transferts d'énergie par diffusion vers des centres poisons. La concentration en dopant choisie a donc été de 1% en ions  $Er^{3+}$ .

Après avoir rappelé les principes et la théorie de l'enduction centrifuge, l'étude des paramètres chimiques et physiques liés à la préparation des couches sera détaillée. Enfin, les résultats des caractérisations spectroscopiques des couches réalisées nous permettront de conclure sur cette étude.

## II. Principe

Le procédé de dépôt par enduction centrifuge ou "spin-coating" peut généralement être décrit en quatre étapes (*Figure III.1*) :

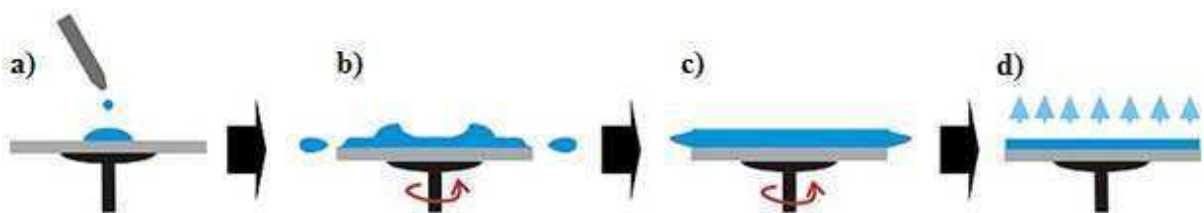
**a) une première étape consiste à déposer une solution ou résine sur un substrat.**

Cette étape peut se faire sur un substrat stationnaire ou en rotation. Un excès de résine est nécessaire lors de cette étape afin d'assurer le recouvrement de toute la surface du substrat.

**b) une étape d'accélération**, assez courte, permet de passer d'une vitesse nulle à la vitesse de rotation voulue. C'est au cours de cette étape que l'étalement de la résine sur la surface du substrat ainsi que l'élimination du surplus de résine interviennent grâce aux forces centrifuges.

**c) une étape de rotation** à une vitesse de rotation donnée pendant un temps précis. Cette étape est nécessaire pour assurer une épaisseur homogène du dépôt d'une part et l'élimination du surplus de solvant d'autre part.

**d) une étape d'évaporation** nécessaire pour l'élimination des solvants résiduels et qui conduit à l'épaisseur finale de la couche. Cette dernière étape est cruciale pour la qualité de la couche. En effet, l'évaporation du solvant modifie la viscosité de la résine, mais si elle est trop rapide, elle peut engendrer des problèmes d'inhomogénéité lors de l'étalement de la couche. De plus, après étalement, comme l'évaporation est plus rapide sur la partie superficielle, cela peut conduire à des contraintes, qui peuvent par la suite, provoquer des fissures.



*Figure III.1: Schémas des différentes étapes décrivant le processus de dépôt par enduction centrifuge.*

Dans le cas des composés inorganiques, des oxydes dans notre cas, une cinquième étape de traitement thermique est nécessaire. Cette étape permet de décomposer les précurseurs organiques et aboutir à l'obtention de l'oxyde désiré. Cette étape doit être particulièrement bien contrôlée car elle est déterminante pour la qualité des couches.

Notons que l'épaisseur des couches déposées par spin-coating est variable<sup>[1][2]</sup>. Cependant, afin d'obtenir des couches épaisses (>100 nm dans le cas d'oxydes), il est souvent préférable de réaliser une superposition de couches<sup>[3]</sup>. Cette approche permet en effet d'évacuer les solvants résiduels et les produits de décomposition organique sans altérer les couches.

### III. Théorie

La modélisation de la variation d'épaisseur des couches en enduction centrifuge est généralement traitée en prenant en compte les deux processus majeurs qui interviennent simultanément<sup>[4]</sup> :

- le déplacement radial de la résine lors de l'étalement dû aux forces centrifuges,
- l'évaporation du solvant.

En supposant la densité du solvant et la viscosité du fluide constantes, la variation de l'épaisseur due à la force centrifuge est donnée par la formule suivante<sup>[5]</sup> :

$$-\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \cdot \frac{\rho \omega^2 r h^3}{3\eta} \right) \quad (1)$$

$h$  : épaisseur (m)

$r$  : distance radiale (m)

$\omega$  : vitesse angulaire (rad/s)

$\rho$  : densité de la résine (Kg/L)

$\eta$  : viscosité (PI = Kg/m.s)

**NB :** En SI, l'unité de la viscosité est le Pa.s ou le Poiseuille (PI) mais en général, l'unité communément utilisée est la Poise (Po) ou centipoise (cPo) avec  $1PI = 1 \text{ Kg/m.s} = 10Po = 10^3 \text{ cPo}$ .

Après plusieurs approximations (substrat plan, horizontal, épaisseur constante du film, liquide Newtonien, i.e. viscosité constante en fonction du taux de cisaillement), cette équation est généralement réduite à :

$$-\frac{dh}{dt} = 2 \frac{\rho \omega^2 h^3}{3\eta} \quad (2)$$



En considérant l'évaporation, cette équation (2) va s'écrire alors<sup>[6]</sup>:

$$h_{wet} = \left[ \left( \frac{3\eta}{2\rho\omega^2} \right) e \right]^{1/3} \quad (3)$$

et

$$h_f = (1-x)h_{wet} \quad (4)$$

$h_{wet}$  : épaisseur de la couche avant évaporation (m),

$h_f$  : épaisseur de la couche après évaporation du solvant (m)

$x$  : fraction volumique de solvant dans la résine

L'expression finale de l'épaisseur en fonction des deux effets a été donnée par Bornside<sup>[7]</sup> :

$$h_f = (1-x) \left[ \left( \frac{3\eta}{2\rho\omega^2} \right) \frac{p^* M}{RT} kx \right]^{1/3} \quad (5)$$

$p^*$  : pression de vapeur du solvant pur (Pa)

$M$  : masse moléculaire du solvant (g/mol)

$R$  : constante des gaz parfaits ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ )

$T$  : température (K)

$k$  : coefficient de transfert de masse

avec  $k \propto \omega^{1/2}$ <sup>[8]</sup>.

Il apparaît donc que les paramètres permettant de contrôler l'épaisseur vont principalement être  $\omega$ ,  $\eta$ ,  $\rho$  et T, paramètres facilement contrôlables lors de l'élaboration de la résine et lors du dépôt. L'influence des ces différents paramètres sera détaillée ultérieurement dans cette étude.

#### IV. Dépôt de $Y_2O_3:Er^{3+}$

Comme nous l'avons montré au *paragraphe III*, la viscosité est un paramètre clé pour l'enduction centrifuge. Il existe plusieurs moyens permettant de contrôler la viscosité d'une solution et l'un des plus répandus, en chimie inorganique, est la voie sol-gel. En effet, lors de

la transition de l'état de "sol" à l'état de "gel", par la polymérisation des précurseurs, la viscosité de la solution change fortement.

Relativement peu d'articles mentionnant l'élaboration de films d' $Y_2O_3$  par voie sol-gel existent dans la littérature. La plupart des travaux portent sur les couches obtenues à partir de précurseurs alcoxydes<sup>[9][10]</sup>, de précurseurs carboxylates<sup>[11][12][13]</sup>, de précurseurs hydroxydes<sup>[14]</sup> et de précurseurs nitrates<sup>[15]</sup>. La principale difficulté de cette méthode de synthèse se situe au niveau du contrôle de l'hygrométrie. Le milieu doit généralement être fortement anhydre, du fait de la réactivité importante des précurseurs par rapport à l'eau et de la réaction de condensation qui doit être contrôlée pour avoir les propriétés adéquates.

En revanche, la méthode MOD (Metal Organic Decomposition)<sup>[16]</sup> a été choisie car c'est une méthode plus souple au niveau des conditions de synthèse permettant d'utiliser des sels (nitrates) comme réactifs de départ. En effet, cette méthode de synthèse présentent plusieurs avantages, d'une part la préparation des sols en solution aqueuse ne nécessite aucun contrôle d'humidité, et d'autre part, à la différence de la voie sol-gel, le contrôle de la viscosité se fait par le choix du complexant approprié et de la quantité de solvant. Une particularité supplémentaire de nos synthèses est l'absence de recours à une base lors de la préparation des résines, base, qui est généralement utilisée comme catalyseur dans les réactions chimiques<sup>[17][18]</sup>. Pendant toute l'étape de la préparation de la résine, le travail s'effectue dans le domaine de la chimie "verte", ce qui constitue un avantage certain pour une éventuelle industrialisation du procédé.

#### **IV.1- Préparation de la résine**

Le protocole de synthèse, utilisé dans ce travail, est inspiré par la méthode dite de "précurseurs complexes" qui est déjà largement utilisée pour l'élaboration de matériaux sous forme de poudres. Notre synthèse consiste à dissoudre séparément les nitrates et les acides organiques dans de l'eau permutée (18 M $\Omega$ ). Après homogénéisation, les deux solutions sont mélangées goutte à goutte et agitées pendant deux heures. La solution, ainsi préparée, est ensuite laissée au repos pendant au moins deux jours, pour éliminer les éventuelles bulles d'air.

Le principe de cette méthode est basé sur la complexation des ions métalliques dans le réseau formé par les acides organiques via des liaisons hydrogène. La viscosité de la solution

peut donc être facilement contrôlée en jouant sur la quantité d'acide organique. Le facteur dilution devient donc un paramètre clef pour l'optimisation des dépôts<sup>[19]</sup>.

Dans le cadre de notre étude, différents types d'acides ont été testés et les résultats obtenus pour chaque acide sont résumés dans le *Tableau III.1*.

*Tableau III.1: Étude de différent type d'acide dans la préparation des solutions*

Acides	Solubilité dans l'eau	Observations
oxalique	Peu soluble	Précipite immédiatement au contact de la solution de nitrates
acétique	Soluble	Donne une solution stable mais qui ne conduit pas à la formation de couches homogènes
2,6-pyridinecarboxylique	Peu soluble	Formation de précipité au contact de la solution de nitrates
citrique	Soluble	Donne une solution stable qui conduit à la formation de couches homogènes
tartrique	Peu soluble	Solution instable : formation de précipités au bout de 12h
malique	Soluble	Donne une solution stable qui conduit à la formation de couches homogènes
lactique	Soluble	Donne une solution stable qui conduit à la formation de couches homogènes

A l'issue de ces expériences, nous avons sélectionné les acides qui ont conduit à la formation de solutions stables pour poursuivre notre étude.

La viscosité des différentes solutions a été mesurée et les valeurs à 20°C sont rassemblées dans le *Tableau III.2*.

Tableau III.2: Viscosité des différentes solutions

Taux de cisaillement	SC020 (ac. malique)	SC026 (ac. citrique)	SC029 (ac. lactique)
$10s^{-1}$	1.54 cPo (1j)	1.48 cPo (1j)	1.31 cPo (1j)
$20s^{-1}$	1.53 cPo (1j)	1.48 cPo (1j)	1.32 cPo (1j)
$10s^{-1}$	1.58 cPo (85j)	1.48 cPo (22j)	-
$20s^{-1}$	1.59 cPo (85j)	1.48 cPo (22j)	-

D'après ces valeurs, nous pouvons remarquer que les viscosités des différentes solutions sont comparables et qu'elles n'évoluent pas dans le temps. De plus, en faisant varier les taux de cisaillement, la viscosité n'évolue pas. Ces résultats permettent de conclure que les solutions sont stables et qu'elles sont à caractère Newtonien (se comportent comme des liquides purs, c'est-à-dire que les viscosités de nos échantillons sont constantes). L'effet de la nature de l'acide ne semble pas très significatif.

## IV.2- Préparation des substrats

Un paramètre important concernant tout dépôt est le substrat car la qualité de la couche en dépend fortement. Une préparation particulière des substrats doit donc être réalisée<sup>[20]</sup>. Au cours de cette étude, deux types de substrats ont été utilisés: des lames de silicium et de quartz. Ces substrats ont été choisis principalement du fait de leurs propriétés thermiques car l'élaboration de couche d'oxydes d'yttrium nécessite un recuit à haute température (jusqu'à 800°C).

### V.2-1) Substrats en quartz

La procédure de nettoyage du substrat est la suivante :

- lavage au détergeant (RBS 25) sous ultrasons,
- rinçage à l'eau permutée,
- lavage à l'acétone sous ultrasons,
- trempage dans de l'eau permutée pendant quelques heures (2-24h),
- séchage à l'air comprimé,
- dépôt.

Cette procédure contient une étape peu courante de trempage dans l'eau. Cette étape est nécessaire car pour les substrats en verre ou en quartz, la propriété de mouillabilité dépend

fortement de l'humidité des substrats. En effet, il a été démontré que l'adsorption de molécules d'eau sur la surface des substrats permet de diminuer l'énergie de surface<sup>[21]</sup>.

Des mesures d'angle de contact ont été réalisées sur des substrats (de verre et de quartz) ayant subis différents traitements de surface. Le solvant utilisé étant l'eau. Il a été observé que l'angle de contact diminue fortement avec l'humidité. Il a été ainsi possible de passer d'un angle de contact de  $38^\circ$  pour un substrat en quartz bien sec à un angle proche de la limite de sensibilité de notre appareil ( $< 10^\circ$ ) pour un substrat ayant été trempé 15 heures dans l'eau (Figure III.2).

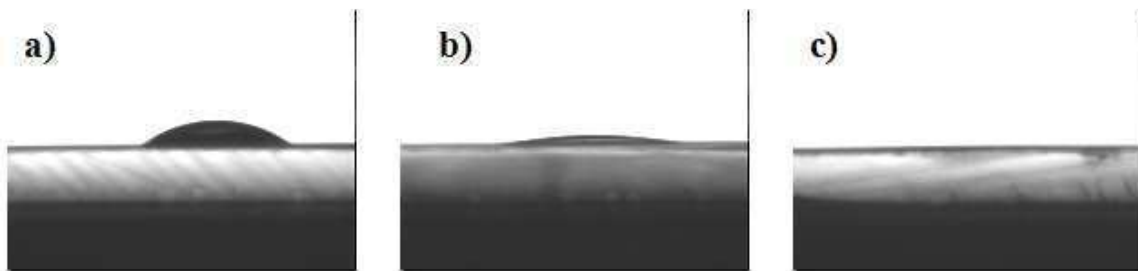


Figure III.2: Effet de l'humidité sur la mouillabilité d'un substrat en quartz.

a) Après séchage à l'étuve à  $100^\circ C/1$  h suivi d'un refroidissement à l'air.

b) Après trempage dans l'eau pendant 15 h suivi d'un séchage à l'acétone et à l'air comprimé.

c) Après trempage dans l'eau pendant 15 h suivi d'un séchage à l'air comprimé.

### V.2-2) Substrats en silicium

La procédure de nettoyage des substrats en silicium est un peu différente de celle des substrats en quartz du fait de la différence entre les propriétés de ces deux types de substrats. Contrairement au quartz, une immersion dans l'eau n'améliore pas la mouillabilité du silicium.

La procédure utilisée est la suivante :

- lavage au RBS 25 sous ultrasons,
- rinçage à l'eau permutée,
- décapage au NaOH 1M,
- rinçage à l'eau permutée,
- lavage à l'isopropanol,
- séchage à l'azote,
- dépôt.

### IV.3- Optimisation des paramètres de dépôts

Comme il est décrit dans le *paragraphe III*, la vitesse de rotation et la viscosité sont des paramètres très importants pour le contrôle de l'épaisseur des couches. Concernant les autres paramètres décrits dans les modèles précédents, pour s'affranchir des effets de la température qui peuvent devenir très importants<sup>[22]</sup>, l'étude a été réalisée à température ambiante.

Notons qu'il existe d'autres paramètres liés au dépôt qui ne sont pas cités ci-dessus et non compris dans les modèles cités dans le *paragraphe III*, tels que le volume déposé, la mouillabilité des substrats, l'accélération et le temps de dépôt qui ont également leur importance. Parmi ces derniers paramètres, le contrôle des trois premiers va nous permettre d'obtenir des couches uniformes sur toute la surface du substrat et le dernier de contrôler l'homogénéité de l'épaisseur de la couche.

Afin de prévenir les problèmes liés au volume, nous avons choisi de travailler avec un volume en large excès (300 microlitres pour des substrats de  $6.55\text{cm}^2$  ( $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ ) et 150  $\mu\text{L}$  pour des substrats de  $3.23 \text{ cm}^2$  ( $1.25 \times 2.5 \text{ cm}^2$ )).

Pour pallier aux problèmes liés à la mouillabilité sur quartz, des traitements consistant à contrôler l'humidité des substrats ont également été réalisés (*voir Paragraphe V-2*).

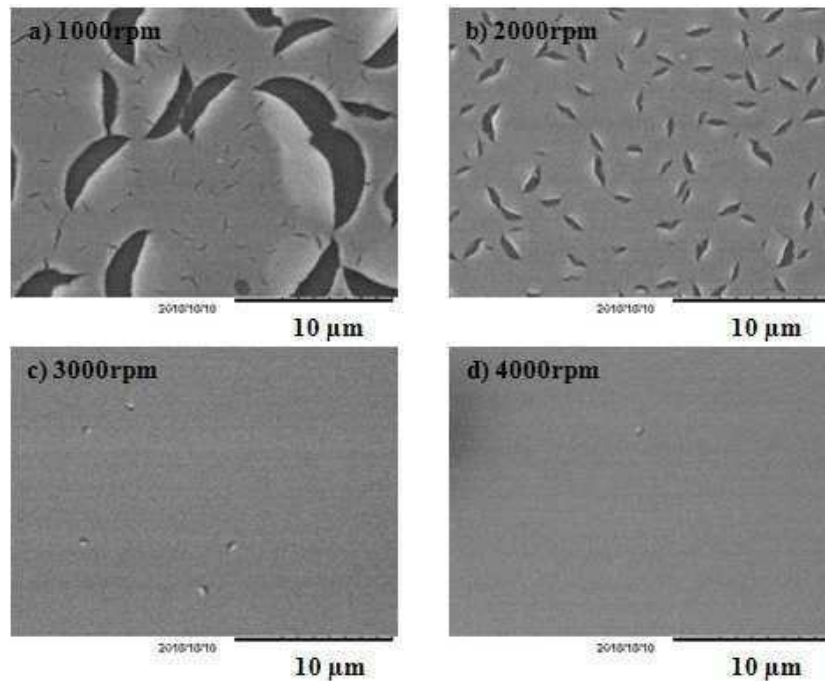
#### *IV.3-1) Effet du temps*

Si l'on se réfère à l'équation (2), il apparaît qu'à une vitesse de rotation donnée, l'effet de la force centrifuge (contribution de la vitesse de rotation) sur l'épaisseur décroît très vite en fonction du temps. A partir de ce résultat, les dépôts ont été effectués durant un temps suffisamment long (20 s) afin de limiter l'effet du temps sur l'épaisseur des couches.

#### *IV.3-2) Effet de la vitesse de rotation*

Afin d'optimiser les paramètres, plusieurs dépôts ont été réalisés avec des vitesses de rotation différentes et les résultats obtenus sont représentés sur la *Figure III.3*. Toutes ces couches ont subi les mêmes traitements thermiques : un séchage à  $100^\circ\text{C}$  pendant une heure et un pré-recuit à  $600^\circ\text{C}$  pendant une heure pour la décomposition des composés organiques.

Comme représenté sur la *Figure III.3 a) et b)*, des fissures apparaissent à l'échelle macroscopique sur les couches déposées à faible vitesse de rotation (1000 à 3000 rpm). La taille des fissures diminue lorsque la vitesse augmente (*Figure III.3 c) et d)*). Ce résultat peut s'expliquer par l'épaisseur de la couche formée. Plus la couche est épaisse, plus les contraintes qui apparaissent lors des traitements thermiques sont grandes et d'importantes fissures en résultent<sup>[23][24][25]</sup>.



*Figure III.3: Morphologie des couches élaborées avec l'acide malique en fonction de la vitesse de dépôt et après décomposition thermique des composés organiques à 600°C/ 1 h. a) 1000 rpm, b) 2000 rpm, c) 3000 rpm, d) 4000 rpm. Lorsque la vitesse de dépôt est inférieure à 3000 rpm, d'importantes fissures se forment dans la couche.*

En conclusion, des études réalisées sur les paramètres de dépôt ont permis de définir les paramètres de dépôts optimaux qui sont les suivants : **vitesse de rotation de 4000 rpm, accélération de 2000 rpms et temps de dépôt de 20 secondes.**

#### **IV.4- Étude de l'influence du complexant**

Comme mentionné dans le *paragraphe IV.1*, l'étude a porté principalement sur les dépôts réalisés à partir des solutions stables, c'est-à-dire les solutions obtenues avec les acides suivants (*Figure III.4*):

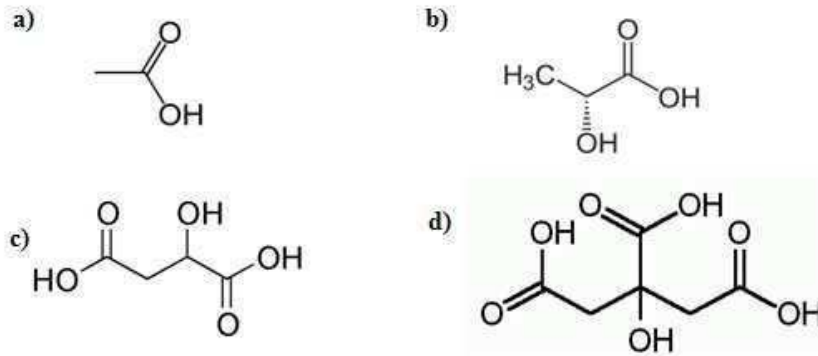


Figure III.4: Différents types d'acides utilisés pour la préparation de solutions stables : a) Acide acétique, b) Acide lactique, c) Acide malique, d) Acide citrique.

#### Acide acétique :

Bien que l'utilisation de cet acide nous ait permis d'obtenir une solution stable, aucune couche n'a pu être obtenue avec cette solution.

#### Acide lactique :

Après dépôt, aucune couche de qualité satisfaisante avec ce type de résine n'a pu être obtenue, toutes les couches sont inhomogènes quels que soient les paramètres de dépôts utilisés.

#### Acide malique :

Cet acide a permis d'obtenir des couches très homogènes. Une étude portant sur l'élaboration de multicouches a également été réalisée avec cet acide et un empilement de 10 couches a été obtenu. Les détails concernant ces multicouches seront décrits plus en détail dans les prochains paragraphes.

#### Acide citrique :

Cet acide a également permis d'obtenir des couches homogènes. Une étude portant sur l'élaboration de multicouches a également été réalisée et un empilement de 10 couches a également pu être obtenu.

#### IV.4-1) Influence de la nature de l'acide

Pour déterminer l'influence de la nature de l'acide sur la morphologie des couches, les microstructures des couches dans deux cas limites ont été comparées (Figure III.5).



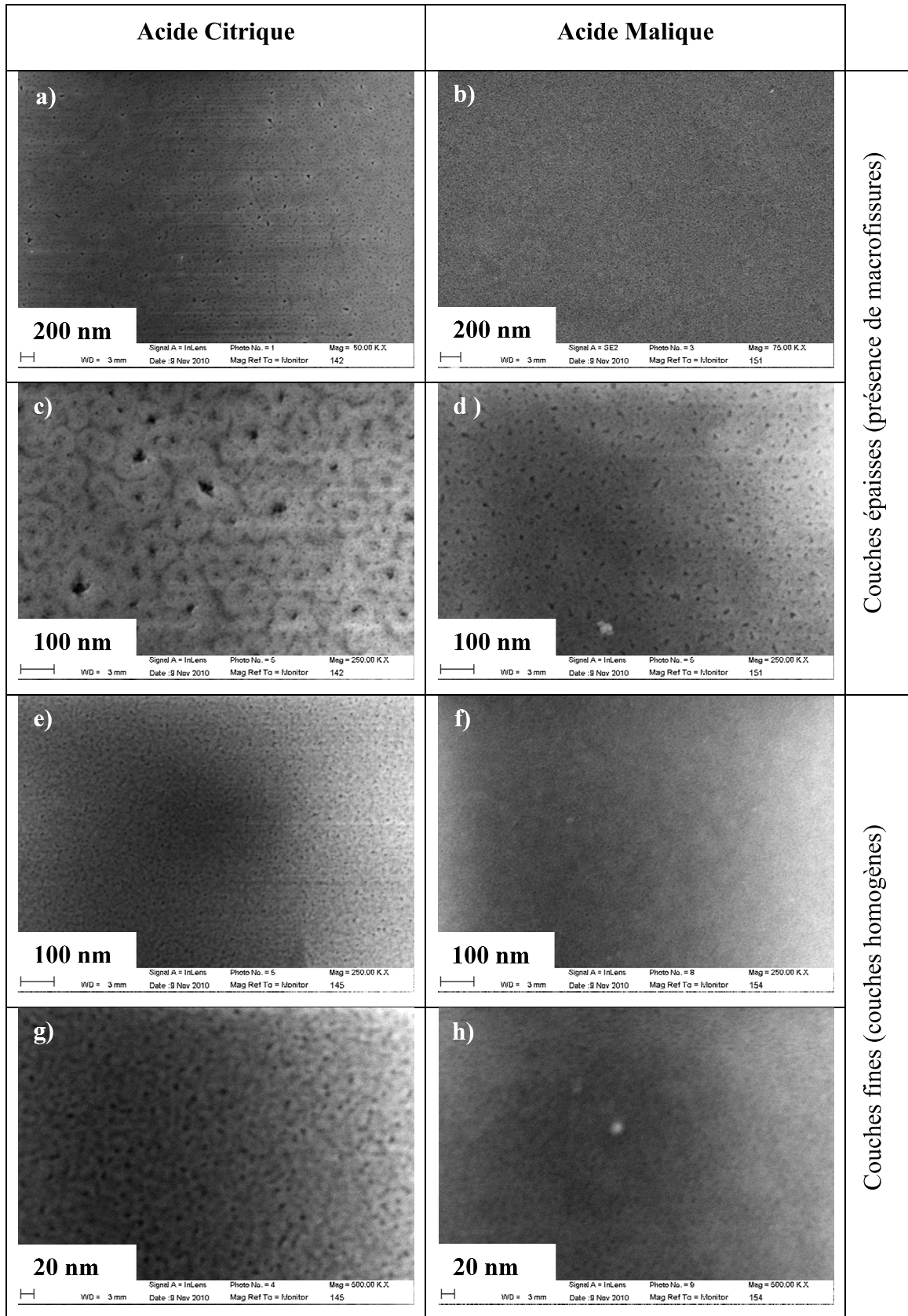
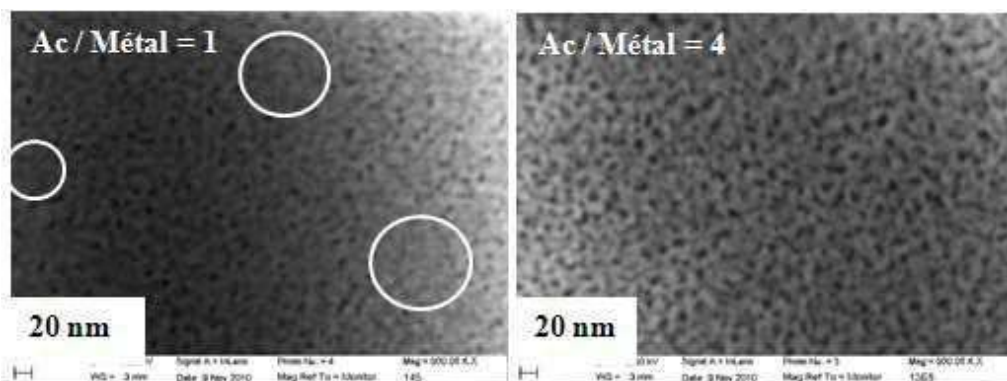


Figure III.5: Morphologie des couches obtenues avec des solutions à base d'acide citrique (a, c, e, g) et à base d'acide malique (b, d, f, h).

A partir de ces résultats, il semble que la longueur des chaînes carbonées des acides joue un rôle important pour la morphologie des couches. En effet, plus la chaîne carbonée de l'acide est longue, plus la quantité de composé organique à éliminer lors de l'étape de recuit est importante, et plus la couche sera poreuse. Pour vérifier cette hypothèse, une étude portant sur le rapport des concentrations entre le métal et l'acide a été réalisée.

#### IV.4-2) Influence du rapport acide/métal

Afin de confirmer l'hypothèse émise ci-dessus, des dépôts avec des solutions ayant des rapports acide/métal différents ont été réalisés. Afin d'éliminer les effets qui pourraient être attribués à une différence d'épaisseur, des solutions fortement diluées ont été préparées. Les paramètres de dépôt utilisés ont également été choisis de manière à obtenir les couches les plus fines possibles. Les images MEB de deux échantillons obtenus avec l'acide citrique mais avec des concentrations différentes (Acide/Métal = 1 et Acide/Métal = 4) sont présentées sur la *Figure III.6*. La couche obtenue avec une concentration d'acide plus importante (*Figure III.6b*) est plus poreuse que l'autre.



*Figure III.6: Effet du rapport acide/métal sur la morphologie des couches. a) Acide/métal = 1, b) Acide/Métal = 4.*

Sur les clichés MET de la *Figure III.6*, les tâches noires représentent la porosité des couches. Pour la couche obtenue avec un rapport acide/métal = 1 (*Figure III.6a*), des zones sans porosité (cercles blancs) sont présentes alors que dans le cas de la couche obtenue avec une concentration en acide plus importante (*Figure III.6b*), les porosités sont présentes sur toute la surface. De plus, la taille des pores est plus importante dans ce dernier cas.

Ce résultat confirme notre hypothèse de départ : **la quantité de carbone au sein de la solution a une influence importante sur la porosité des couches.**

## V. Élaboration de multicouches

Notre objectif étant d'obtenir des couches épaisses d' $Y_2O_3$ , la méthode qui va nous permettre d'y parvenir, tout en évitant les problèmes liés aux effets d'épaisseur comme au *paragraphe IV.3-2*), est de procéder par élaboration de multicouches.

### V.1- Préparation des substrats

Dans le cas des substrats sur lesquels une couche d'oxyde est déjà présente, les angles de contact sont généralement faibles (substrats mouillants), aucun traitement spécifique n'est donc requis.

### V.2- Dépôt

Les paramètres de dépôt utilisés sont les mêmes que ceux définis pour la première couche : vitesse de rotation de 4000 rpm, accélération de 2000 rpms et temps de dépôt de 20 secondes.

### V.3- Traitement thermique

Lors des dépôts, les précurseurs sont composés d'ions métalliques, de complexant et de solvant résiduels. Pour obtenir la couche sous forme d'oxyde, une étape de décomposition thermique des précurseurs est nécessaire après séchage.

La température de décomposition des différents précurseurs (600°C) a été définie à partir des données de la littérature<sup>[26][27]</sup>. La procédure définie pour déposer les multicouches est schématisée sur la *Figure III.7*.

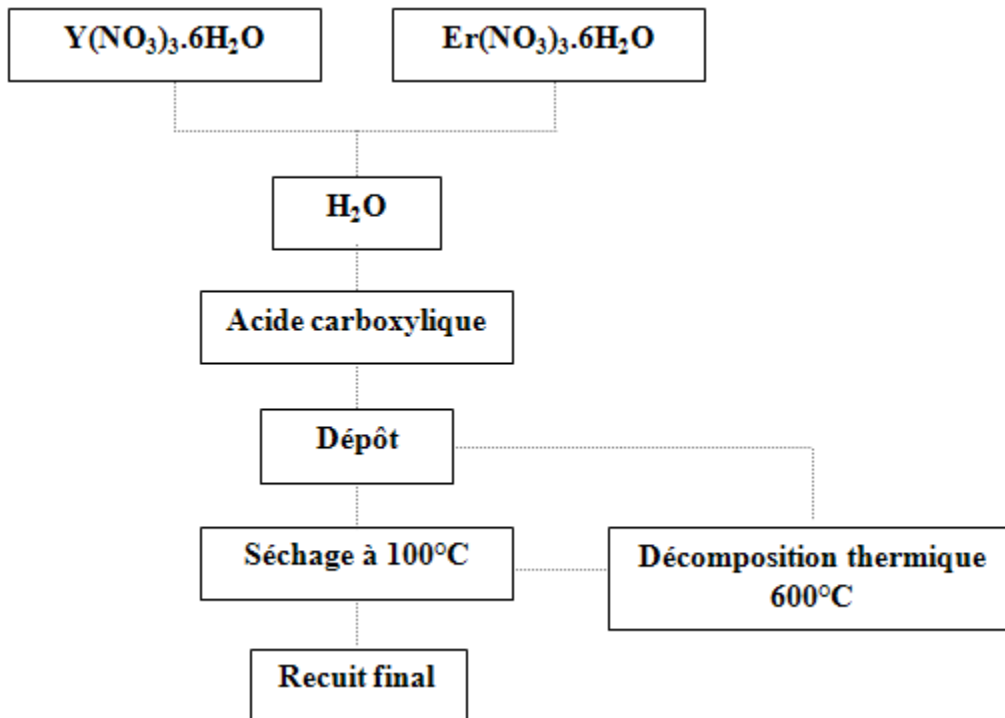


Figure III.7: Procédure de dépôt des multicouches

Les conditions de traitements suivants ont été choisies :

- Décomposition thermique : 600°C/1h.
- Température de recuit final : 600°C/2h, 700°C/2h ou 800°C/2h.

Notons qu'à partir de 900°C, les couches sont fortement fissurées.

## VI. Caractérisation physico-chimique des couches

### VI.1- Morphologie

Les morphologies des multicouches sont représentées sur la *Figure III.8*. Il apparaît que la morphologie reste la même indépendamment du nombre de couches superposées.

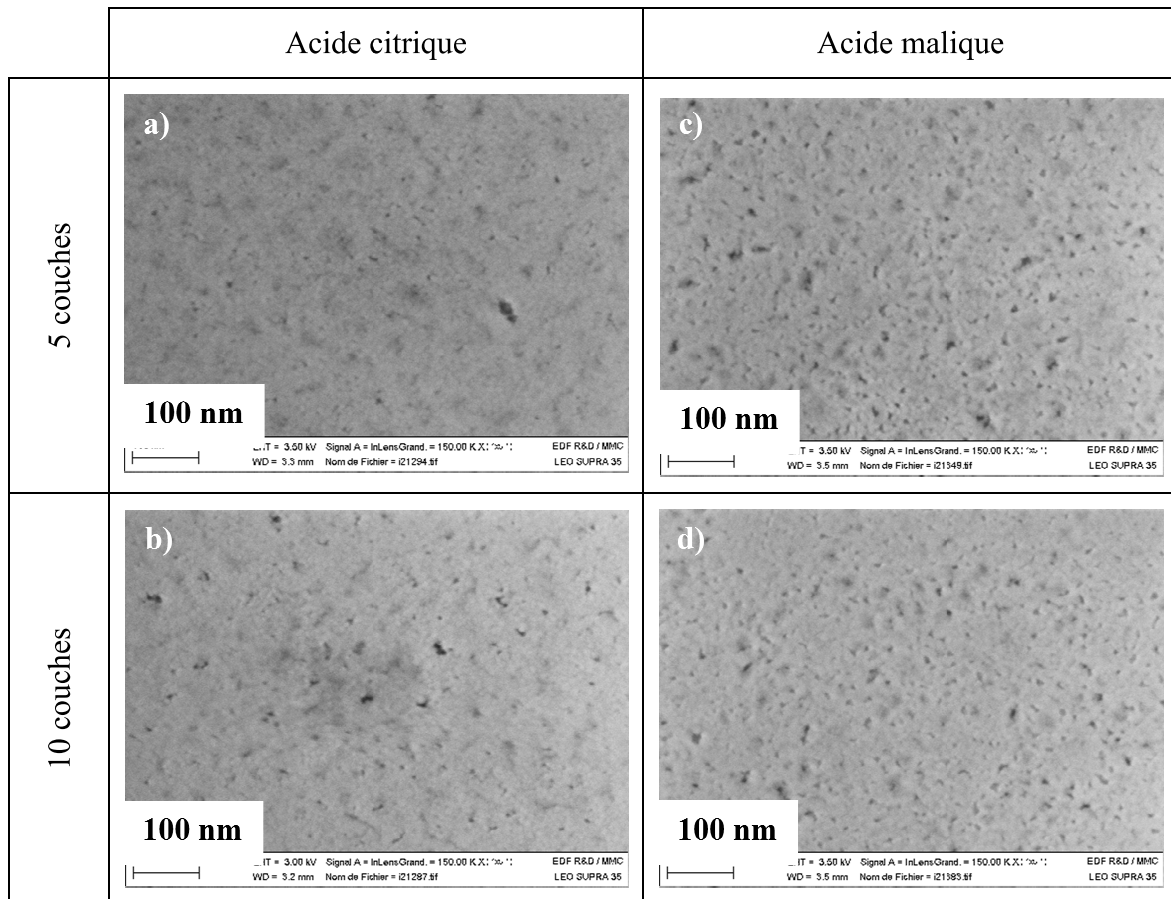


Figure III.8: Empilement de 5 et de 10 couches après recuit à  $800^{\circ}C/2h$  en fonction de l'acide utilisé.

On constate également que le recuit final ne semble pas modifier la morphologie des couches (Figure III.9), et cela, quelle que soit la température de recuit final.

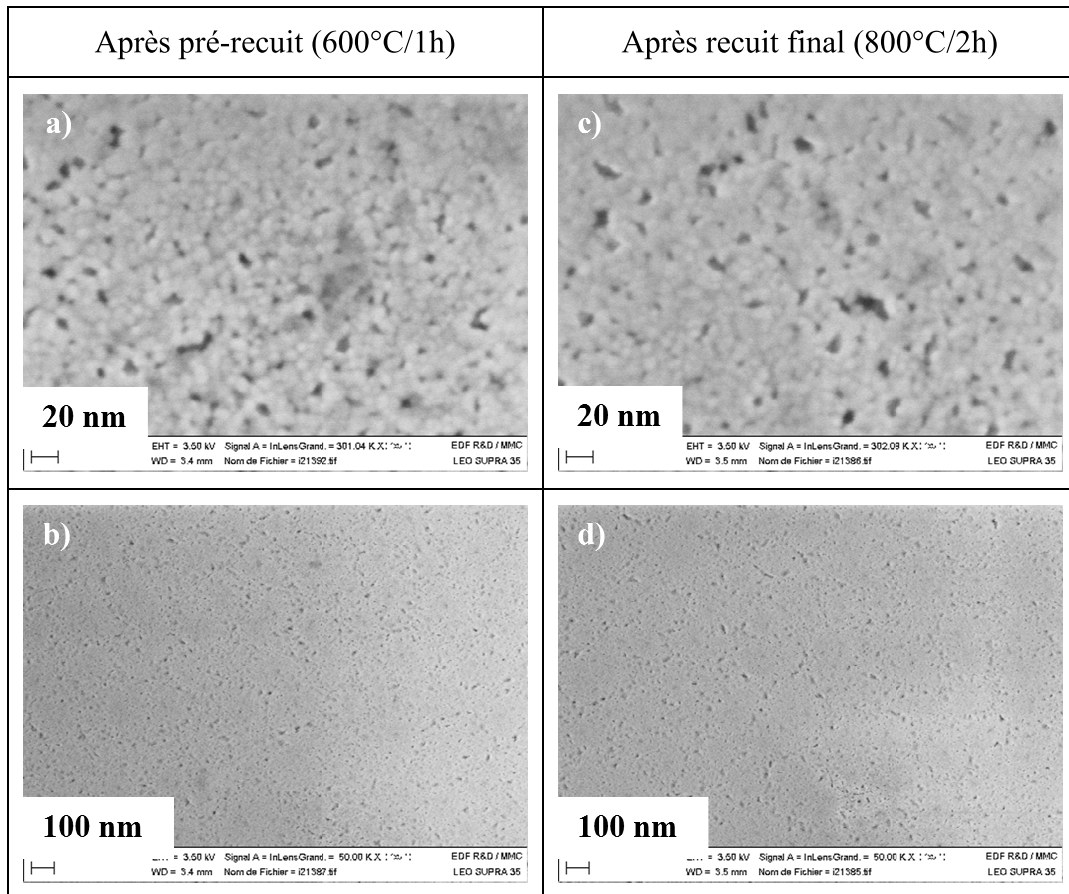


Figure III.9: Empilement de 10 couches obtenu par voie acide malique avant et après recuit final à 800°C/2h.

Une caractérisation par AFM (Atomic Force Microscopy) a permis de déterminer que la rugosité des couches est quasiment similaire après recuit, quelle que soit la nature de l'acide utilisé lors de l'élaboration (voie acide citrique: RMS = 1.62 nm, voie acide malique: RMS = 1.31 nm).

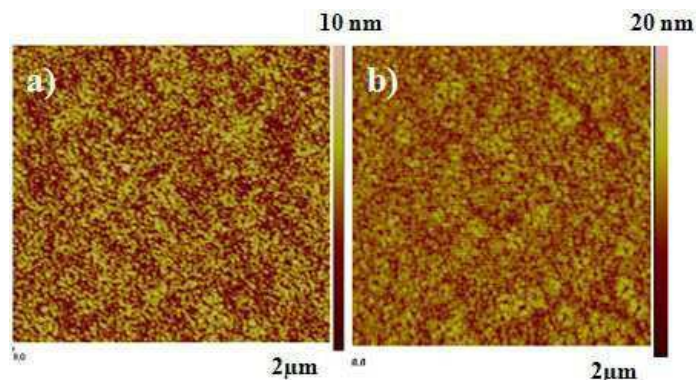


Figure III.10: Image AFM de couches obtenues par voie acide citrique (a) RMS 1.62 nm) et par voie acide malique (b) RMS 1.31 nm)

Une observation en coupe des couches avant et après recuit nous a également permis de voir la superposition des couches et de remonter à l'épaisseur.

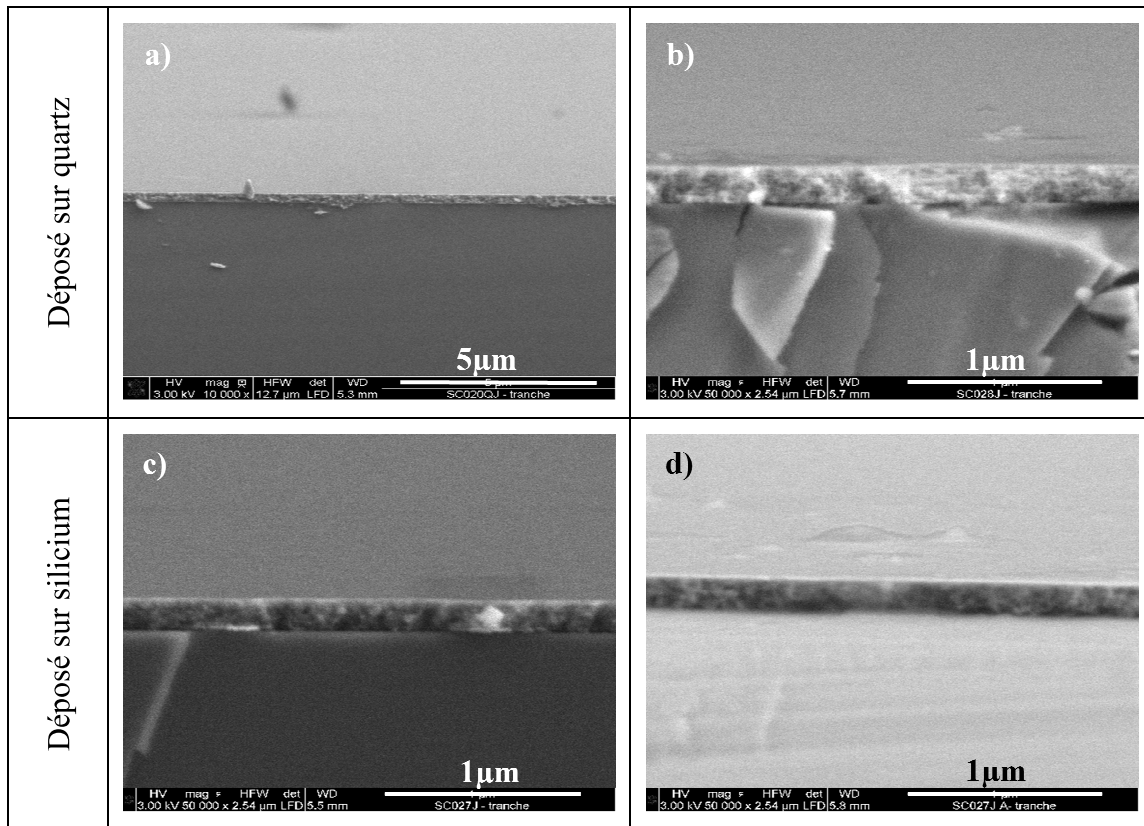


Figure III.11: Empilement de 10 couches élaboré par voie acide malique :

a) et b) sur quartz avant recuit

c) et d) sur silicium ; c) avant recuit et d) après recuit.

L'épaisseur moyenne des multicouches obtenues par ces mesures est confirmée par des mesures au profilomètre. Pour les couches déposées sur silicium, elle est approximativement de 235 nm pour la couche obtenue par voie acide citrique après recuit et de 228 nm pour la couche obtenue par voie acide malique. Pour les couches déposées sur quartz, l'épaisseur est plus importante (~ 300 nm) car les solutions de départ sont plus visqueuses. Notons que la variation d'épaisseur entre les couches avant et après recuit est assez faible. Cela peut s'expliquer en considérant la température de pré-recuit, relativement élevée (600°C), qui peut déjà induire une densification du matériau.

## VI.2- Diffraction de rayons X (DRX)

Une étude de DRX a été réalisée sur des couches recuites à différentes températures et la taille moyenne des cristallites a été calculée par la méthode de Scherrer. Les résultats sont résumés dans le *Tableau III.3*.

*Tableau III.3: Évolution de la taille des cristallites en fonction de la température de recuit.*

Complexant	Température de recuit	Position du pic (°)	Taille des cristallites (nm)	Taille moyenne des cristallites (nm)
Acide citrique	non recuit	28.18	24.3	23
		33.81	18.5	
		48.56	22.3	
	600°C/2h	29.17	28.5	25
		33.78	19.8	
		48.54	26.4	
	700°C/2h	29.21	23.6	26
		33.82	27.7	
		48.57	25.6	
	800°C/2h	29.23	32.1	31
		33.86	30.8	
		48.60	29.0	
Acide malique	non recuit	28.19	23.0	23
		33.79	24.4	
		48.56	21.3	
	600°C/2h	29.17	23.7	23
		33.79	23.7	
		48.53	22.3	
	700°C/2h	29.18	25.9	26
		33.79	26	
		48.52	27.2	
	800°C/2h	29.23	27.6	28
		33.86	28.6	
		48.6	27.2	

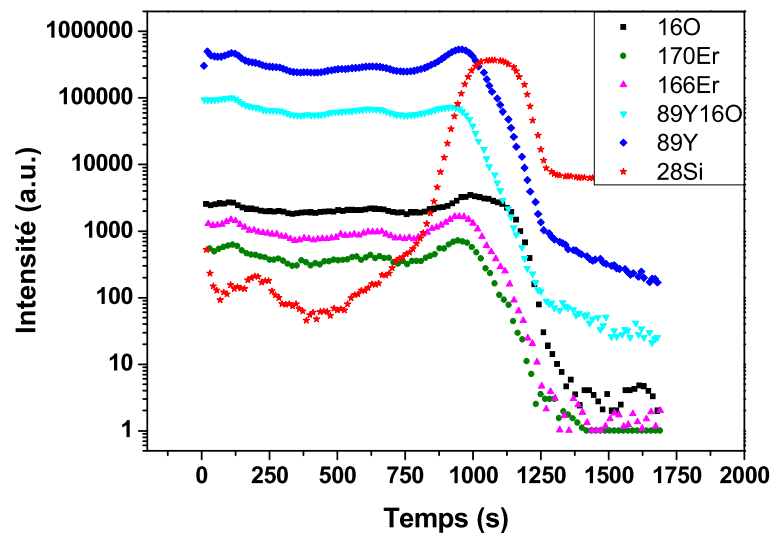


Toutes les couches obtenues présentent une structure cubique avec le groupe d'espace  $Ia\bar{3}$  (JCPDS N° 89-5592).

D'une manière générale, une légère augmentation de la taille des cristaux en fonction de la température de recuit est observée. Les échantillons sont déjà cristallisés après l'étape de traitement thermique consistant à décomposer les composés organiques. On remarque également que pour une température de recuit donnée, la taille des cristaux est légèrement supérieure pour l'échantillon obtenu avec l'acide citrique.

### VI.3- Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS)

Une analyse SIMS a permis de remonter aux variations de composition dans les matériaux. La *Figure III.12* montre que la distribution en ions est relativement homogène dans toute l'épaisseur de la couche obtenue par voie acide citrique. Le même résultat est obtenu pour les couches obtenues par voie acide malique. La présence de silicium dans la couche est toutefois à remarquer. Cette impureté provient probablement du substrat. La courbe correspondante au  $^{28}Si$ , comparée à celle de  $^{89}Y$  et de  $^{166}Er$  nous indique qu'il y a probablement une diffusion du silicium dans la couche. Notons que les résultats obtenus par cette technique sont purement qualitatifs du fait de l'absence d'échantillon de référence pour la calibration.



*Figure III.12: Courbes obtenues par SIMS : concentrations relatives des différents ions secondaires émis par un empilement de 10 couches obtenu avec l'acide malique recuit à 800°C.*

Des mesures réalisées au profilomètre sur la profondeur du cratère réalisé lors de cette analyse SIMS nous permettent de remonter à l'épaisseur de la couche, qui est dans ce cas de l'ordre de 230nm. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus au MEB (*paragraphe VI.1*).

## VII. Caractérisation spectroscopique des couches

### VII.1- Appareillage

L'appareillage utilisé est constitué d'un microscope confocal dont le schéma est représenté sur la *Figure III.13*.

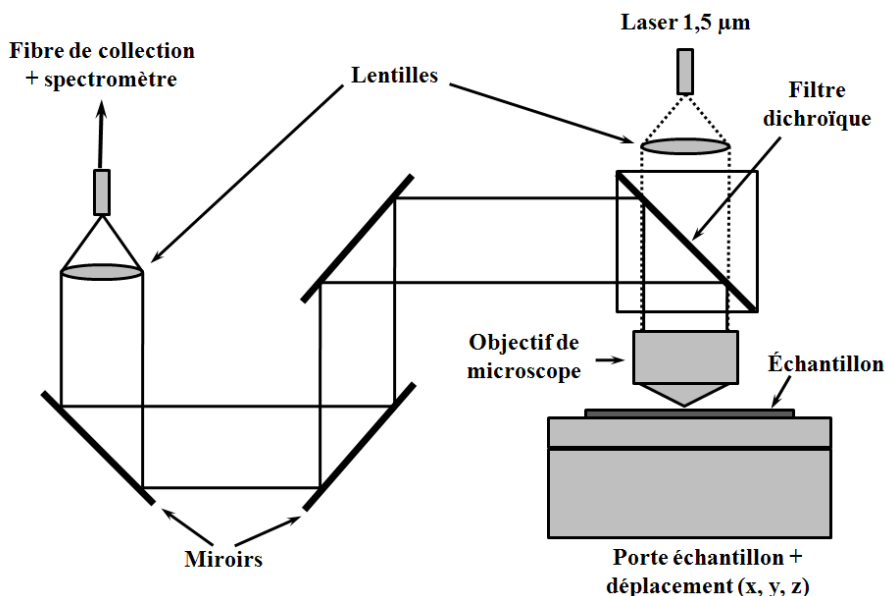


Figure III.13: Montage optique utilisé pour les caractérisations en microscopie confocale.

Le porte-échantillon est composé d'un système piézoélectrique permettant des déplacements selon les trois directions de l'espace. Le déplacement selon l'axe "z" est utilisé pour l'alignement des échantillons afin de situer le plan focal de l'objectif toujours à la surface de l'échantillon. Pour cela, une variation de la position selon "z" est réalisée, puis, la position qui permet l'optimisation du signal de fluorescence est fixée pour la mesure. Les déplacements selon "x" et selon "y" sont utilisés pour la cartographie de la luminescence. La source d'excitation est un laser fibré (ELT-100, IRE POLUS) émettant à 1,54  $\mu\text{m}$ . L'objectif de microscope utilisé possède une ouverture numérique de 0,55. Un filtre dichroïque (Thorlabs, ref DMLP 1180), dont les caractéristiques sont représentées sur la *Figure III.14* est

placé devant l'objectif avec un angle de  $45^\circ$  afin de collecter la luminescence de l'échantillon en s'affranchissant du laser. Un système de miroirs et de lentilles permet, par la suite, de coupler la luminescence du matériau dans une fibre de collection. La fibre de collection permet d'envoyer la luminescence du matériau dans le détecteur. Deux types de détecteurs ont été utilisés lors de cette étude: un photodétecteur Femtowatt amplifié PDF-10A (Thorlabs) et un spectromètre composé d'un monochromateur Acton et d'une caméra CCD.

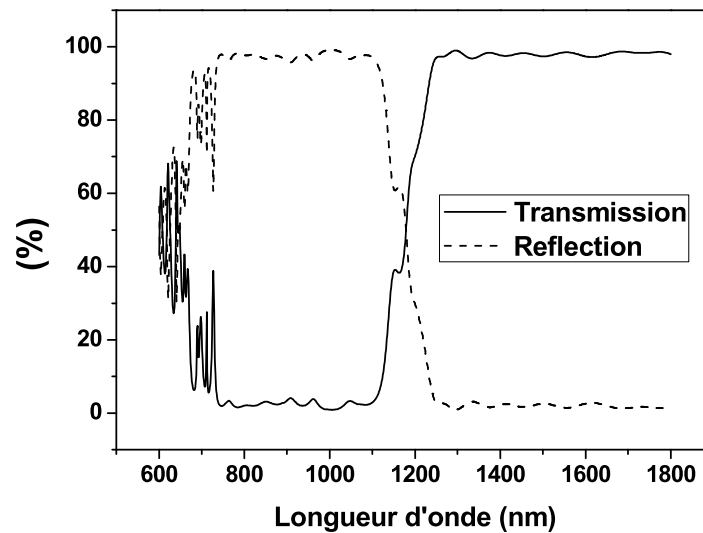


Figure III.14: Caractéristique du filtre dichroïque utilisé pour la caractérisation spectroscopique des matériaux.

Comme représenté sur la *Figure III.14*, la réponse du filtre dichroïque utilisé dans la partie visible du spectre ( $\lambda < 735$  nm) présente des oscillations qui induisent des erreurs très importantes dans la correction des spectres, dans la gamme de longueurs d'onde visibles. Pour cette raison, les spectres représentés par la suite ne seront pas corrigés de la réponse de ce filtre, mais uniquement de celui de la fibre de détection et du spectromètre. Par contre, comme la réflexion du miroir dichroïque diminue en dessous de cette longueur d'onde, nous pouvons admettre que les intensités des bandes de luminescence situées dans le domaine spectral ( $\lambda < 735$  nm) sont sous-estimées.

## VII.2- Up-conversion

Le type de spectre obtenu pour une excitation à  $1,54 \mu\text{m}$  est représenté sur la *Figure III.15* suivante :

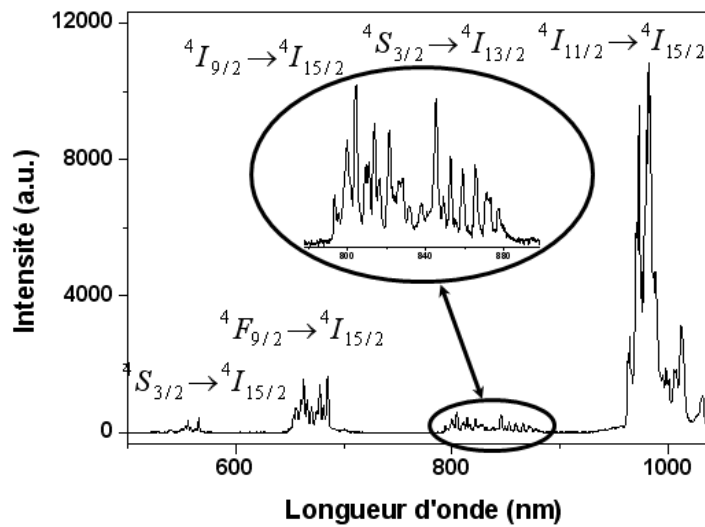


Figure III.15: Spectre d'up-conversion d'une couche mince d' $Y_2O_3:Er^{3+}$  obtenue par enduction centrifuge.

Sous excitation à  $1.54 \mu m$ , quatre émissions provenant de transitions entre les niveaux d'énergie de l'ion  $Er^{3+}$  sont obtenues sur les matériaux. Notons que toutes les raies d'émission correspondent à des longueurs d'onde utilisables pour les cellules en silicium cristallin qui constitue la majorité des cellules commerciales actuelles (voir chapitre I).

La détermination du nombre de photons impliqués dans le processus d'up-conversion par une étude de l'intensité émise par le matériau en fonction de la puissance d'excitation a été effectuée. Cette étude a été réalisée sur les différentes couches et **une pente égale à 1 a été obtenue**. Une telle valeur signifie la saturation des niveaux intermédiaires impliqués dans le processus d'up-conversion<sup>[28]</sup>. Les mécanismes permettant d'expliquer les différentes transitions observées sur la Figure III.15 sont décrits par la Figure III.16.

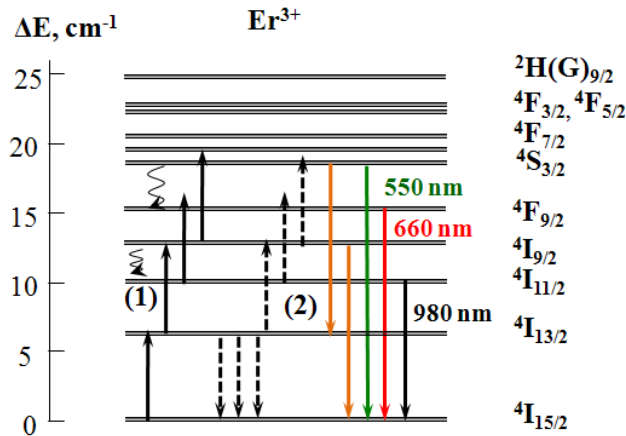


Figure III.16: Mécanisme d'up-conversion par GSA-ESA (1) et par GSA-ETU (2) permettant de décrire les différentes transitions observées.

**Mécanisme (1) :** sous excitation à  $1.54 \mu m$ , l'absorption d'un premier photon conduit au peuplement du premier niveau excité  $4I_{13/2}$ . Les électrons situés dans ce premier état excité peuvent à leur tour absorber un deuxième photon et passer à un autre état excité de plus haute énergie ( $4I_{9/2}$ ). A ce stade, vu que la différence d'énergie entre le niveau  $4I_{9/2}$  et le niveau  $4I_{11/2}$  est relativement faible<sup>[29]</sup> ( $\sim 2200 cm^{-1}$ ), une relaxation non radiative entre ces deux niveaux peut se produire. Ainsi, sous excitation à  $1.54 \mu m$ , les électrons situés sur le niveau  $4I_{9/2}$  peuvent: soit absorber un photon et passer à un niveau excité supérieur ( $2H_{11/2}$ , ou  $4S_{3/2}$ ), soit se désexciter vers le niveau  $4I_{11/2}$  avant d'absorber un troisième photon ou de se désexciter sur le niveau  $4I_{13/2}$ .

**Mécanisme (2) :** des transferts d'énergie entre des ions  $Er^{3+}$  peuvent avoir lieu. Ces transferts sont d'autant plus probables que les niveaux d'énergie impliqués sont parfaitement résonants.

Dans tous les cas, la luminescence observée sur nos échantillons provient des transitions notées sur la Figure III.16.

Afin de déterminer l'homogénéité des couches, plusieurs spectres ont été enregistrés en différents points de chaque échantillon et des variations d'intensité de l'ordre de 20% ont été enregistrées pour les couches obtenues avec l'acide citrique et des variations de l'ordre de 16% ont été enregistrées sur les couches obtenues avec l'acide malique. On peut donc en déduire que les couches sont relativement homogènes.

### VII.3- Effet de la nature du complexant

Les échantillons obtenus avec les deux types de complexants (acide citrique (A.C) et acide malique (A.M)) ont été caractérisés optiquement et leurs spectres d'up-conversion comparés. Les caractéristiques des deux échantillons étudiés sont résumées dans le *Tableau III.4*.

*Tableau III.4: Caractéristiques des couches comparées pour l'effet de la nature des complexants*

Complexant	Composition	Épaisseur (nm)
Acide citrique	$Y_{1.98}O_3:Er_{0.02}$	235
Acide malique	$Y_{1.98}O_3:Er_{0.02}$	228

Les épaisseurs des deux échantillons comparés ne sont pas les mêmes, toutefois, la différence d'épaisseurs étant inférieure à 2%, largement inférieure à la variation d'intensité attribuée à l'homogénéité des couches (~ 20%), on admettra donc, dans ce qui suit, qu'un écart de cet ordre de grandeur (< 20%) n'est pas significatif.

Pour toutes les couches recuites à différentes températures, seules celles recuites à 600°C/2h ont présenté une différence notable d'intensité (*Figure III.17*). A partir d'une température de recuit de 700°C, les intensités de luminescence des matériaux deviennent similaires, ce qui indique que la nature des complexants n'a pas d'effet sur les propriétés des matériaux.

La différence d'intensité observée pour les couches recuites à 600°C provient de la décomposition incomplète des organiques, qui ne devaient pas être au même stade pour les deux échantillons étudiés, probablement du fait de l'existence de gradients de température dans le four.

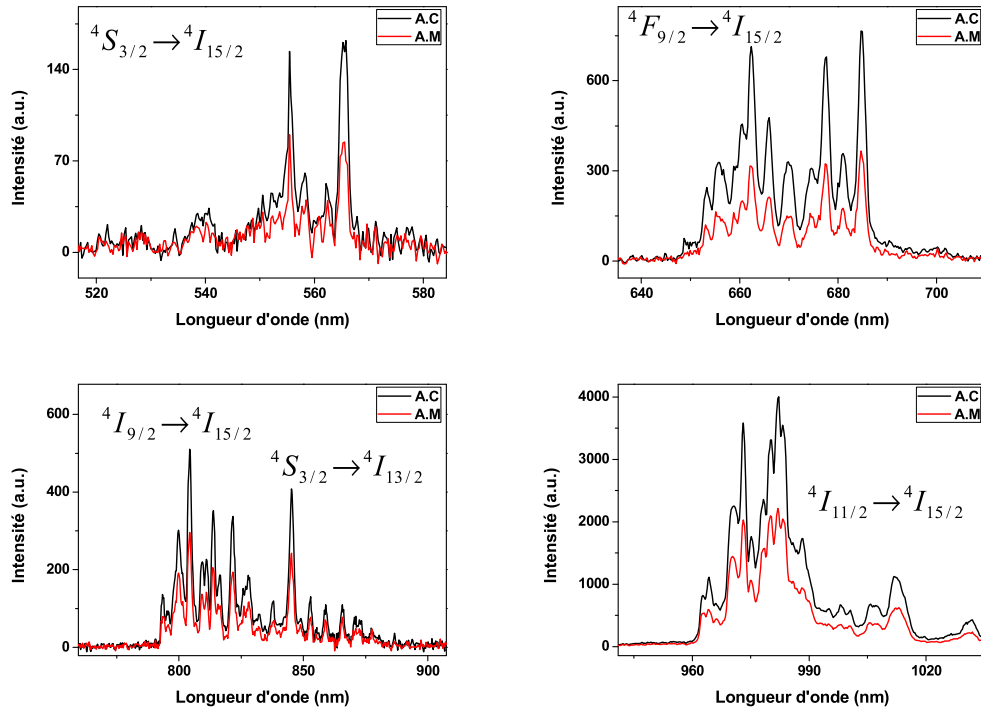


Figure III.17 : Spectres d'up-conversion des couches recuites à 600°C/2h obtenues par la voie acide citrique (A.C) et par la voie acide malique (A.M).

#### VII.4- Effets du recuit sur les propriétés d'up-conversion

L'évolution des intensités des différentes transitions en fonction de la température de recuit est représentée sur la Figure III.18. Plus la température de recuit augmente, plus les intensités de luminescence augmentent, et cela quelle que soit la transition considérée.

Les paramètres qui permettent d'expliquer ce comportement sont la taille du domaine cristallin, la réduction de la porosité et la décomposition des résidus organiques. En effet, comme décrit au paragraphe VI.3, la taille du domaine cristallin augmente avec la température de recuit et conduit à l'amélioration des propriétés optiques. De plus, les traitements thermiques à hautes températures conduisent à la réduction des porosités, ce qui améliore également les propriétés optiques<sup>[30][31]</sup>. Enfin, il est également bien connu que des résidus organiques de types  $CO_3^{2-}$  peuvent subsister, même à des températures de recuit de 800°C. Ces résidus, ayant des énergies de phonons élevées ( $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ ), contribuent à l'extinction de la luminescence. Plus la température de recuit augmente, plus les résidus organiques sont décomposés, ce qui conduit à une meilleure propriété de luminescence des matériaux.

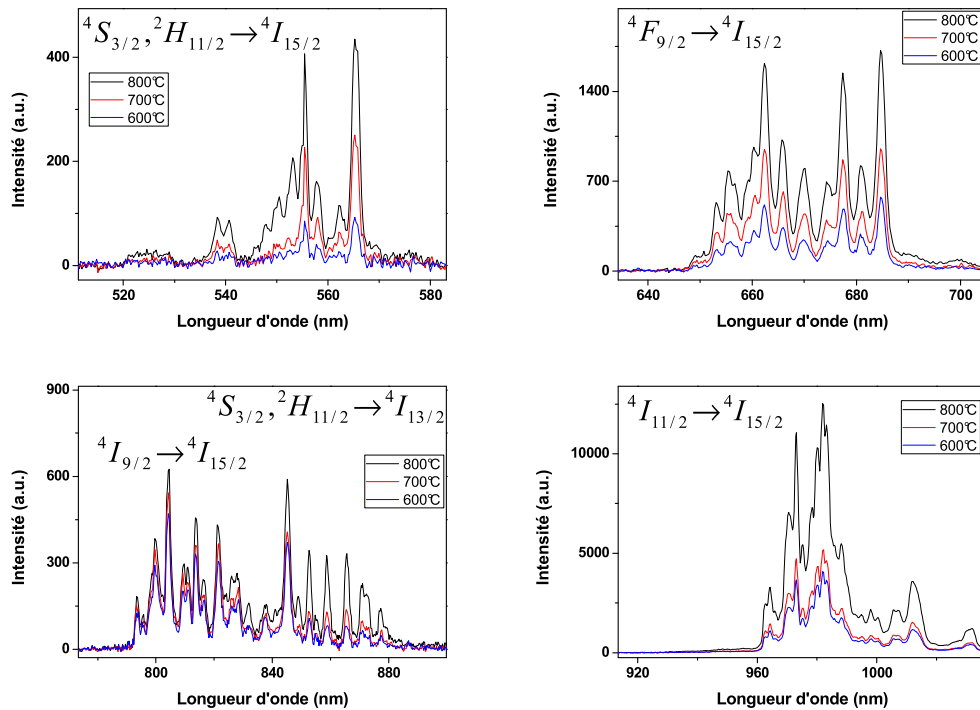


Figure III.18: Évolution de l'intensité des différentes transitions en fonction de la température de recuit. Spectres obtenus avec des couches (A.M).

## VIII. Conclusions

L'élaboration de couches minces d'oxyde d'yttrium dopé  $Er^{3+}$  a été réalisée par enduction centrifuge. En fonction des substrats utilisés, il est important de procéder à des études de traitements de surface pour une bonne adhésion des couches. L'utilisation d'acide citrique et d'acide malique comme agents complexants a permis d'obtenir des multicouches homogènes d'une épaisseur d'environ 230 nm sur substrat silicium. Il a également été démontré que la longueur de la chaîne carbonée a une influence sur la porosité des couches. Des empilements de dix couches ont été obtenus pour chaque type de complexant (AC et AM) et des mesures d'épaisseur ont permis de conclure que l'épaisseur moyenne d'une monocouche est de l'ordre de 23 nm.

Une analyse de composition a révélé que les dopants sont uniformément répartis dans la couche, résultat confirmé par les mesures optiques qui ont montré que la variation relative d'intensité de luminescence était de l'ordre de 20%.

D'une manière générale, les couches obtenues par voie acide citrique sont mieux cristallisées que les couches obtenues par voie acide malique, cependant, la caractérisation



optique des matériaux montre que la nature de l'acide n'a pas d'influence sur les propriétés optique. Une étude de recuit réalisée sur les couches a permis de conclure que plus la température de recuit est élevée, meilleures sont les propriétés optiques des matériaux.

## Bibliographie

- [1] A. Doyle, G. Rupprechter, N. Pfänder, R. Schlögl, C. E. A. Kirschhock, J. A. Martens, *Chemical Physics Letters* 382 (2003) 404-409
- [2] S. Ochiai, K. Isogai, K. Kojima, A. Ohashi and T. Mizutani, *Japanese Journal of Applied Physics* 47 (2008) 446-449
- [3] R. Moubah, S. Colis, C. Leuvrey, G. Schmerber, M. Drillon and A. Dinia, *Thin Solid Films* 518 (2000) 4546-4548
- [4] R.M. van Hardeveld, P. L. J. Gunter, L. J. van Ijzendoorn, W. Wieldraaijer, E. W. Kuipers and J. W. Niemantsverdriet, *Applied Surface Science* 84 (1995) 339-346
- [5] A.G. Emslie, F.T. Bonner, L.G. Peck, *Journal of Applied Physics* 29 (1958) 858-862
- [6] D. Meyerhofer, *Journal of Applied Physics* 49 (1978), 3993
- [7] D. E. Bornside and R.A. Brown, *Journal of Applied Physics* 73 (1993), 585-600
- [8] D. E. Bornside, C.W. Macosko, and L.E. Scriven, *Journal of the Electrochemical Society* 138 (1991) 317-320
- [9] M. K. Chong, K. Pita, C.H. Kam, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66 (2005) 213-217
- [10] M. K. Chong, K. Pita, C. H. Kam, *Material Chemistry and Physics* 100 (2006) 329-332
- [11] H. Guo, X. Yang, T. Xiao, W. Zhang, L. Lou, J. Mugnier, *Applied Surface Science* 230 (2004) 215-221
- [12] L. Lou, W. Zhang, A. Brioude, C. Le Luyer, J. Mugnier, *Optical Materials* 18 (2001) 331-336
- [13] Y. Natsume, H. Sakata, *Thin Solid Films* 372 (2000) 30-36
- [14] R. P. Rao, *Solid State Communications* 99 (1996) 439-443
- [15] J. Y. Cho, K-Y. Ko, Y.R. Do, *Thin Solid Films* 515 (2007) 3373-3379
- [16] D. A. Kukurunzyak, S. A. Buckley, K. A. Omland, F. S. Ohuchi and M. C. Gregg, *Thin Solid Films* 385 (2001) 89-95
- [17] Y. Shimizu, T. Ushijima, *Solid State Ionics* 132 (2000) 143-148
- [18] W-Y. Chung, G. Sakai, K. Shimano, N. Miura, D-D. Lee, N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B* 46 (1998) 139-145
- [19] W. Weng, J. Yang, Z. Ding, *Journal of Non-Crystalline Solids* 169 (1994) 177-182
- [20] M. Bahtat, J. Mugnier, L. Lou, C. Bovier, J. Serughetti, M. Genet, *Journal of Optics* 23 (1992) 215-222

- [21] M. K. Burnett and W. A. Zisman, *Journal of Colloid and Interface Science* 29 (1969) 413-423
- [22] K. Vorotilov, V. Petrovsky and V. Vasiljev, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 5 (1995) 173-183
- [23] A. Jagota and C. Y. Hui, *Mechanics of Materials* 11 (1991) 221-234
- [24] A. Jagota and C. Y. Hui, *Mechanics of Materials* 9 (1990) 107-119
- [25] J.R. Greer and R.A. Street, *Journal of Applied Physics* 101 (2007) 103529
- [26] X. Song, R. Chen and M.Jia, *Material Chemistry and Physics* 65 (2000) 85-89
- [27] A. Beghidja, C. Beghidja, G. Rogez, P. Rabu and R. Welter, *Inorganic Chemistry Communications* 11 (2008) 1088-1090
- [28] M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Lüthi and H. U. Güdel, *Physical Review B* 61 (2000) 3337-3346
- [29] P. Kisliuk and W. F. Krupke, *The Journal of Chemical Physics* 40 (1964) 3606-3610
- [30] A. Diaz-Parralezo, R. Caruso, A. L. Ortiz and F. Guiberteau, *Thin Solid Films* 458 (2004) 92-97
- [31] X.J. Wang, L.D. Zhang, J.P. Zhang, G. He, M. Liu and L.Q. Zhu, *Material Letters* 62 (2008) 4235- 4237

## **Chapitre IV : Exaltation des propriétés d'up- conversion par des structures résonantes**



## Sommaire

<b>Introduction générale</b>	<b>157</b>
<b>Partie A : Élaboration de la couche active par ALD</b>	<b>159</b>
I. Introduction	161
II. Généralités sur l'ALD	161
<i>II.1) Définition</i>	<i>161</i>
<i>II.2) Principe de la méthode</i>	<i>162</i>
<i>II.3) Fenêtre ALD</i>	<i>163</i>
III. Montage expérimental	164
<i>III.1) Type de réacteur</i>	<i>164</i>
<i>III.2) Description du réacteur utilisé</i>	<i>165</i>
<i>III.3) Caractérisation in situ : Microbalance à quartz</i>	<i>167</i>
IV. Dépôt de la couche active par ALD	168
<i>IV.1) Choix des précurseurs</i>	<i>168</i>
<i>IV.2) Température d'évaporation et de dépôt des précurseurs</i>	<i>168</i>
IV.2-1) Température d'évaporation des précurseurs	168
IV.2-2) Température de dépôt (température de la chambre de réaction)	169
IV.2-3) Bilan sur l'étude en température	172
<i>IV.3) Durée d'injection</i>	<i>172</i>
IV.3-1) Injection des précurseurs	172
IV.3-5) Purge	174
<i>IV.4) Procédure de dépôt</i>	<i>174</i>
<i>IV.5) Bilan sur les dépôts d'<math>Y_2O_3</math> par ALD</i>	<i>182</i>
V. Caractérisations physico-chimique	175
<i>V.1) Composition</i>	<i>175</i>
V.1-1) Microbalance	175
V.1-2) SIMS (spectrométrie de masse des ions secondaires)	176
V.1-3) XPS (Spéctroscopie des photoélectrons X)	178
V.1-4) DRX (Diffraction des Rayons X)	179
<i>V.1) Morphologie</i>	<i>181</i>
VI. Conclusions	182
<b>Partie B : Caractérisation spectroscopique des dispositifs</b>	<b>185</b>
I. Introduction	187

II. Mesures de réflectivité	188
III. Spectres d'up-conversion	189
<b><i>III.1) Mécanismes</i></b>	<b><i>190</i></b>
<b><i>III.2) Exaltation de la luminescence par les structures plasmoniques</i></b>	<b><i>192</i></b>
III.2-1) Cartographie de luminescence	192
III.2-2) Comparaison des spectres d'up-conversion	195
IV. Conclusions	197
<b>Conclusions générales</b>	<b>198</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>199</b>

## Introduction générale

Le processus d'up-conversion est un phénomène qui présente généralement un rendement relativement faible. C'est un processus qui est non linéaire par rapport à la puissance d'excitation, ce qui le rend inefficace pour de faibles puissances d'excitation. De plus, dans le cas des matériaux dopés avec des ions terres rares, la section efficace d'absorption est généralement faible (de l'ordre de  $10^{-20}$  cm<sup>2</sup>, comparée à celle des composés organiques qui est de l'ordre de  $10^{-15}$  cm<sup>2</sup>), ce qui constitue une autre limite pour ce processus.

Depuis la découverte des effets d'exaltation des propriétés optiques par des structures métalliques, plusieurs études ont été réalisées<sup>[1][2][3][4]</sup> et ont permis d'expliquer ces phénomènes par le couplage entre la lumière incidente et les plasmons de surface qui proviennent des oscillations collectives des charges de surface des métaux.

L'application des plasmons pour améliorer les propriétés d'up-conversion constitue une alternative intéressante pour l'application visée dans cette thèse. Des études sur le couplage entre plasmons et matériau up-convertteur ont déjà été rapportées dans la littérature et des facteurs d'exaltation des propriétés d'up-conversion de l'ordre de 450 ont été obtenus<sup>[5]</sup>.

Dans le cadre de notre étude, le type de structure visée<sup>[6]</sup>, établi au Laboratoire de Photonique et de Nanostructure (LPN) est représenté sur la *Figure IV.1*. **Des nanostructures périodiques métalliques sont déposées sur une couche nanométrique de matériau up-convertteur, elle-même déposée sur un miroir métallique.** Cette structure permet de travailler sur des couches fines qui peuvent être élaborées par des techniques relativement faciles à mettre en œuvre comme l'Atomic Layer Deposition (ALD) dans ce travail. Il est important de noter que cette structure permet une exaltation à 1.5 μm qui est indépendante de la polarisation et de l'angle d'incidence, ce qui constitue un avantage non négligeable.

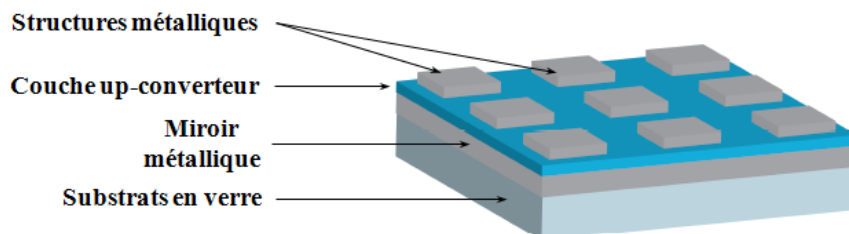


Figure IV.1: Structure proposée.



La longueur d'onde et la largeur des bandes de résonance des plasmons peuvent être ajustées par la période et par la géométrie des structures, ce qui permet l'ajustement au système étudié, en particulier par rapport au domaine spectral d'absorption de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ .

Dans le cadre de cette étude, la même structure a été réalisée avec quatre dimensions différentes. Ainsi, pour une même périodicité (500 nm), quatre types de structures qui diffèrent par les dimensions des plots (220 nm, 240 nm, 260 nm et 280 nm) ont été étudiés. Notons également que la couche diélectrique visée dans le cadre de cette étude est l'oxyde d'yttrium mais comme nous le verrons plus loin la couche obtenue est finalement composée d'une phase mixte d'oxyde et de fluorure d'yttrium, du fait de la pollution des réactifs initiaux au fluor. La phase fluorée de l'yttrium étant également une bonne matrice pour l'up-conversion, l'étude envisagée sur l'exaltation des propriétés optiques reste donc valable sur le matériau obtenu.

Les dépôts métalliques ayant été réalisés au LPN, ce chapitre sera dédié au dépôt et à la caractérisation de la couche active ainsi qu'à la caractérisation des structures finales.

## **Partie A : Élaboration de la couche active par ALD**



## I. Introduction

L'utilisation de structure comme celle représentée sur la *Figure IV.1*, impose l'élaboration de la couche active par un procédé basse température. Cela écarte toutes les méthodes classiques de synthèse par voie chimique, où une étape de recuit à haute température est généralement nécessaire.

La méthode choisie est l'ALD "Atomic Layer Deposition", encore appelée ALE "Atomic Layer Epitaxy". Cette méthode est basée sur des phénomènes de saturation et de réactions de surface et permet un contrôle de l'épaisseur au niveau d'une couche atomique (de l'ordre de 0.1 Å). Cette méthode permet de faire des dépôts à relativement basse température (à partir de la température ambiante<sup>[7]</sup> et généralement < 500°C).

Ce chapitre est dédié à l'élaboration de la couche active. Nous commencerons par décrire le principe de la méthode ALD ainsi que les dispositifs expérimentaux, ensuite, les différentes études réalisées pour l'élaboration des dépôts seront détaillées. Pour finir, les résultats des caractérisations des couches obtenues seront discutés.

## II. Généralités sur l'ALD

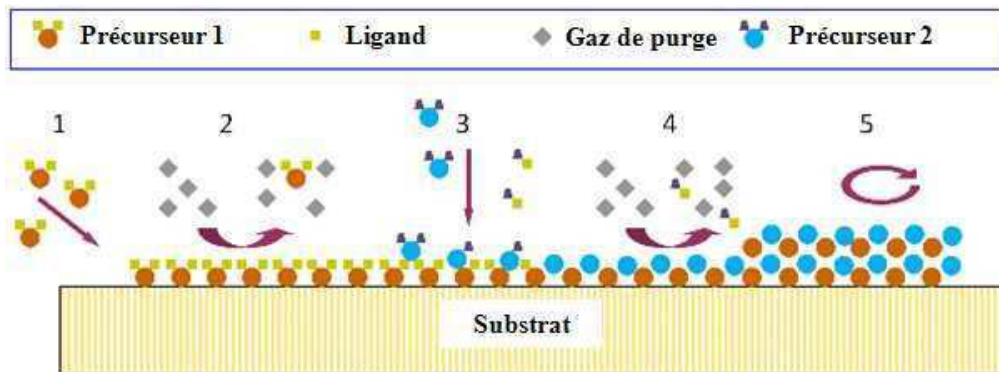
### II.1) Définition

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD - Chemical Vapour Deposition) est un procédé de dépôt de couches minces très répandu qui permet d'obtenir un composé solide à partir d'une réaction chimique entre des précurseurs à l'état gazeux. L'ALCVD (Atomic Layer Chemical Vapour Deposition), encore appelé ALD (Atomic Layer Deposition) ou ALE (Atomic Layer Epitaxy), technique dérivée de la CVD, a été créée par Suntola<sup>[8]</sup> en 1974. La principale différence de cette technique par rapport aux autres procédés de dépôt chimique en phase vapeur réside dans la manière séquentielle de dépôt des réactifs sur le substrat. C'est un processus autolimitant, c'est-à-dire que la quantité de matière déposée (une monocouche) par cycle (ou séquence) est constante. En effet, cette technique fait intervenir des réactions de surfaces et le paramètre limitant est le nombre de sites actifs à la surface du substrat car il détermine le nombre maximum d'atomes (ou de molécules) qui peuvent s'y lier.

Quelle que soit la taille du substrat, la quantité de matière maximale pouvant être déposée **en régime ALD** correspond à une monocouche atomique. Ce "régime ALD" sera détaillé un peu plus loin.

## II.2) Principe de la méthode

La méthode ALD est une méthode de dépôt de couche mince par apports successifs des différents réactifs. Les réactifs, à l'état gazeux, sont entraînés par un flux continu d'un gaz neutre appelé "gaz porteur" jusque dans la chambre de réaction où grâce à des réactions de surface, le dépôt s'effectue sur le substrat. Les excédents de réactifs sont éliminés par le même gaz neutre au cours d'une étape de purge. Ainsi, pour le cas d'un composé binaire, chaque cycle est composé de quatre étapes (*Figure IV.2*), qui seront répétées de manière séquentielle jusqu'à l'obtention de l'épaisseur désirée.



*Figure IV.2: Représentation schématique des processus mis en jeu en ALD. 1) apport du premier précurseur, 2) élimination des sous-produits de réaction et excès de précurseur, 3) apport du deuxième précurseur, 4) élimination des sous-produits de réaction et excès de ce deuxième précurseur, 5) répétition du processus jusqu'à l'obtention de l'épaisseur désirée.*

Les quatre successives représentées sur la (*Figure IV.2*) sont :

- 1) exposition du substrat au premier précurseur,  $Y(thd)_3$  ou  $Er(thd)_3$  (Tris(2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptanedionato)yttrium (III) et Tris(2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptanedionato)erbium (III) respectivement) dans notre cas, qui permet l'apport en ions métalliques constitutifs de la couche désiré
- 2) élimination des sous-produits de réactions et des excès du premier précurseur (purge).
- 3) exposition au deuxième précurseur, l'ozone dans notre cas, qui permet l'apport du deuxième élément constitutif du matériau (l'oxygène dans notre cas).
- 4) élimination des sous-produits de réactions et des excès du deuxième précurseur (purge)
- 5) répétition du cycle jusqu'à obtention de l'épaisseur désirée

Les monocouches obtenues pour chaque séquence peuvent être **complètes**, c'est-à-dire correspondant à une densité d'atome équivalent au plan cristallin dans le matériau massif, ou **partielles**, c'est-à-dire correspondant à une fraction d'une monocouche complète.

Si les réactifs utilisés sont les éléments constitutifs du matériau à synthétiser (par exemple  $O_3$ ), la saturation des surfaces peut être atteinte et la monocouche formée est alors "complète". Si les réactifs utilisés sont des composés, par exemple de type organométalliques (présence de ligands), la monocouche formée est alors "partielle" en raison de l'encombrement stérique dû aux ligands<sup>[9]</sup>. Comme nous le verrons plus loin, nous nous situons dans ce deuxième régime.

### II.3) Fenêtre ALD

Les réactions qui gouvernent l'ALD sont essentiellement des réactions de surface, activées thermiquement. Il existe plusieurs phénomènes qui peuvent se produire en fonction de la température<sup>[10]</sup>, c'est pourquoi, l'identification du domaine de température dans lequel le processus ALD peut intervenir est très importante. Ce domaine est connu plus communément sous le nom de "**fenêtre ALD**". Les différents régimes de croissance en fonction de la température sont résumés sur la *Figure IV.3*.

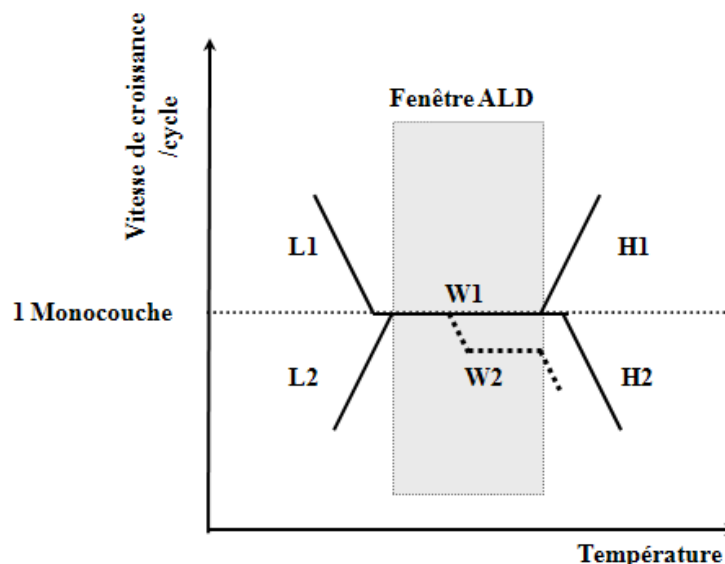


Figure IV.3: Représentation schématique des différents régimes de croissance en ALD.

Régime L1 : Diminution de la vitesse de croissance en fonction de la température de dépôt : caractéristique de la condensation des réactifs ou de réactions de substitution à la

surface du substrat. En effet, en cas de condensation, la masse déposée peut être supérieure à celle qui correspondrait à une monocouche. Plus la température augmente, plus la fraction condensée sur le substrat est ré-évaporée et plus la vitesse de croissance tend vers une monocouche par cycle.

Régime L2 : Augmentation de la vitesse en fonction de la température : croissance obéissant à une loi de type Arrhenius dépendant de l'énergie d'activation de la réaction chimique. Ce comportement traduit une faible réactivité des réactifs.

Régime W1: Fenêtre ALD, saturation de la surface, formation d'une monocouche par cycle. La vitesse de croissance est indépendante de la température.

Régime W2: La vitesse de croissance est inférieure à une monocouche par cycle : il y a saturation incomplète à cause de l'encombrement stérique. La diminution de la vitesse de croissance en fonction de la température peut indiquer une distribution des énergies des liaisons de surface, c'est-à-dire une surface désordonnée.

Régime H1: La vitesse de croissance augmente en fonction de la température au dessus de la fenêtre de température ALD : il y a augmentation de la rugosité ou inclusion de produits de réaction.

Régime H2: La vitesse décroît en fonction de la température au dessus de la fenêtre ALD, ce qui correspond à la désorption des intermédiaires réactionnels.

La saturation peut se définir comme étant une condition où tous les sites de surface ont été occupés. Il est donc important de noter la notion de degré de saturation (ou taux de recouvrement) maximum dans le cas des composés organométalliques, qui dépend de la taille des ions<sup>[11]</sup> et de l'encombrement stérique des ligands.

### **III. Montage expérimental**

#### ***III.1) Type de réacteur***

Dans la littérature, plusieurs types de réacteurs sont utilisés pour l'ALD (*Figure IV.4*). La principale différence entre les réacteurs réside sur la manière d'introduire les réactifs de façon séquentielle. Ainsi, on peut trouver des réacteurs à disque tournant<sup>[12]</sup> et des réacteurs à bras robotisés<sup>[13]</sup>, dans lesquels les réactifs sont introduits de manière continue dans le réacteur. L'action combinée du mouvement du porte-échantillon et du flux de gaz de purge

permet d'exposer le substrat alternativement aux deux réactifs. Il existe également des réacteurs dits "à flux alternés"<sup>[14]</sup> dans lesquels, cette fois-ci, le substrat est fixe et ce sont les précurseurs qui sont introduits de manière séquentielle dans le réacteur.

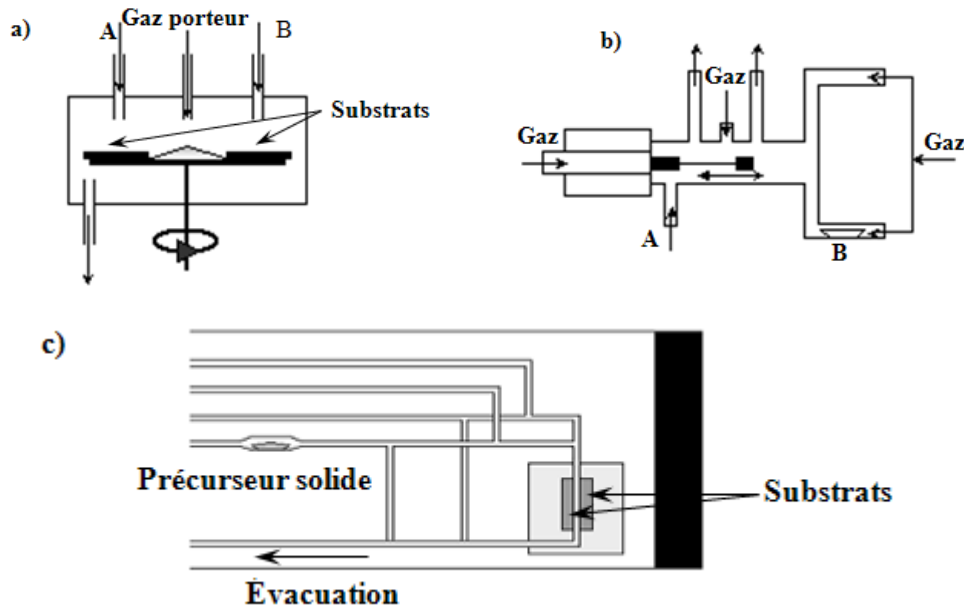


Figure IV.4: Schémas des différents types de réacteurs ALD : a) réacteur à disque tournant, b) réacteur à bras robotisés, c) réacteur à flux alterné. A et B représentent deux réactifs impliqués dans la réaction.

Dans notre cas, c'est ce dernier type réacteur qui est utilisé.

### III.2) Description du réacteur utilisé

Le réacteur utilisé dans ce travail est un réacteur à flux alterné de type F-120 (Microchemistry Ltd, Figure IV.5).



Figure IV.5: Réacteur à flux alterné de type F-120



C'est un réacteur tubulaire à parois chaudes, de 120 mm de diamètre et de 1,5 m de longueur (*Figure IV.6*). Il est composé de 5 zones séparées par des parois métalliques, chaque zone pouvant être chauffée à une température donnée. La température maximale d'utilisation est de 500°C. Les différentes zones sont chauffées de manière à avoir une température qui croît progressivement de la première zone jusqu'à la chambre de réaction. Cette température croissante est nécessaire pour éviter la condensation des réactifs dans les tubes. Le chauffage se fait par induction grâce à des spires chauffées par effet Joule. La température dans chaque zone est suivie grâce à des thermocouples et contrôlée grâce à un programme.

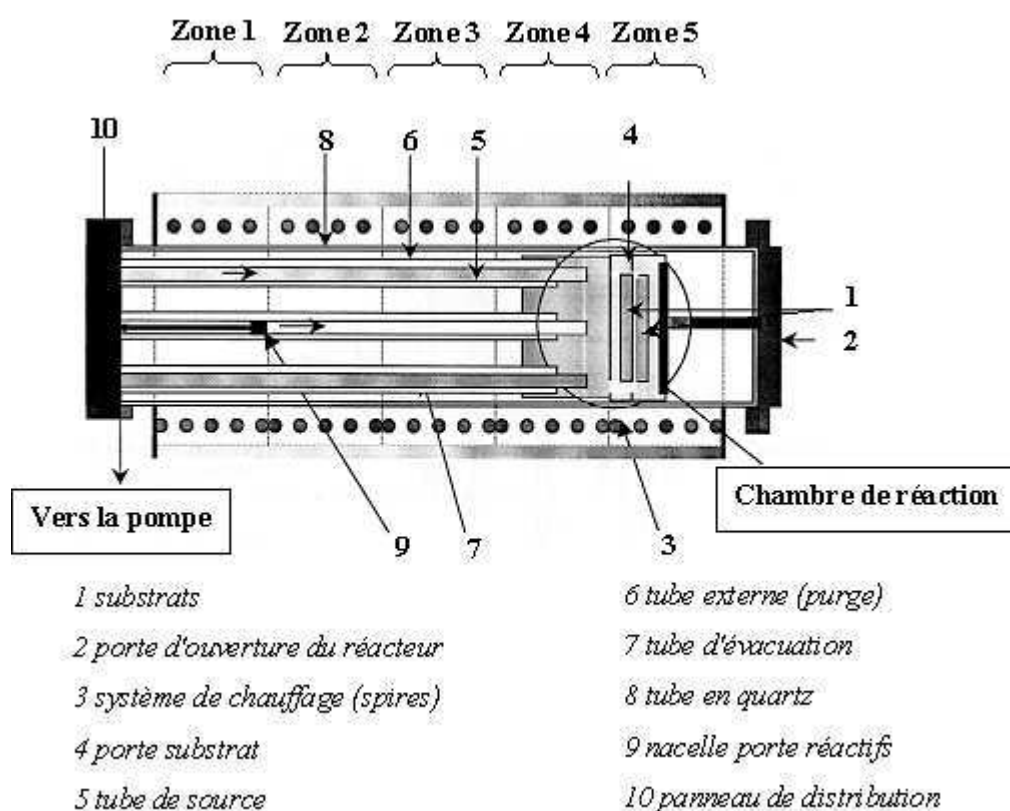


Figure IV.6: Schéma d'un réacteur de type F-120

Les réactifs (solides) sont introduits dans le bâti, dans les tubes sources (5), grâce à des nacelles porte réactifs en verre (9). Ils sont alors chauffés à des températures permettant leur évaporation sans toutefois atteindre leur température de décomposition. Un flux de gaz neutre circulant dans le réacteur permet à la fois la circulation des réactifs, jouant donc le rôle de gaz porteur, et permettant également la purge du système. Dans notre cas, le gaz utilisé est l'azote.

Les réactifs à l'état gazeux, eux, passent également par les tubes sources mais à la différence des réactifs solides, leur introduction se fait grâce à des électrovannes situées sur le panneau de distribution (10).

Les réactifs en phase gazeuse vont ainsi traverser les différentes zones, de plus en plus chaudes, jusqu'à la chambre de réaction. Notons que cette dernière peut loger deux substrats de 5 x 5 cm<sup>2</sup> mis face à face en position verticale.

### ***III.3) Caractérisation in situ : Microbalance à quartz***

La microbalance à quartz est une méthode de mesure destinée à la mesure de faibles masses. Cette technique est basée sur la propriété piézoélectrique du cristal de quartz. Elle permet de déterminer une faible variation de masse à la surface d'un résonateur (quartz taillé selon une direction précise<sup>[15]</sup>) grâce à la variation de la fréquence de résonance de ce dernier<sup>[16]</sup>.

Cette technique permet de remonter à l'épaisseur des couches déposées, à partir de la variation de la fréquence de résonance du quartz, à l'aide de la formule suivante, dérivée de celle de Sauerbrey<sup>[17]</sup> :

$$e_f = \frac{N_q \times \rho_q}{\rho_f \times f^2} (f_q - f)$$

Avec:

*ef* : épaisseur de la couche (Å)

*N<sub>q</sub>* : constante de fréquence = 1.668 .105 Hz.cm

*ρ<sub>q</sub>* : densité du quartz (2.2 g/cm<sup>3</sup>)

*f<sub>q</sub>* : fréquence de résonance du cristal initial (5MHz)

*f* : fréquence de résonance du cristal + couche (Hz)

*ρ<sub>f</sub>* : densité du matériau déposé (g/cm<sup>3</sup>)

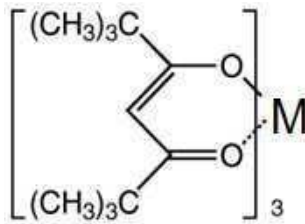
Dans notre cas, comme nous le verrons plus loin, le composé obtenu n'est pas une phase pure, ce qui rend difficile la détermination de la densité du matériau, donc les résultats seront donnés sous forme de variation de fréquence.

## IV. Dépôt de la couche active par ALD

### IV.1) Choix des précurseurs

Pour effectuer des dépôts ALD, les réactifs doivent être volatils et thermiquement stables à la température de dépôt car des ligands instables peuvent rendre le processus sensible à la dynamique des flux de gaz dans le système<sup>[8]</sup>. Ces précurseurs peuvent être à l'état solide<sup>[18]</sup>, liquide<sup>[19][20][21]</sup>, ou gazeux<sup>[22]</sup>.

Il est important de noter que la nature du précurseur influe sur la vitesse de croissance des couches<sup>[23]</sup>. Dans ce travail, en vue d'obtenir des couches d' $Y_2O_3$  dopé  $Er^{3+}$ , des précurseurs de types  $\beta$ -dicétonate : **le Tris(2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptanedionato)yttrium (III) et le Tris(2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptanedionato)erbium (III) ont été choisis comme précurseurs des ions métalliques** car ces types de précurseurs sont bien connus dans la littérature pour l'élaboration de couche par ALD (*Figure IV.7*). Nos réactifs proviennent d'Alfa Aesar et ont une pureté de 98%.



*Figure IV.7: Précurseurs organométalliques utilisés, avec  $M = (Er \text{ ou } Y)$ .*

**Comme source d'ions oxygène ( $O^{2-}$ ), c'est l'ozone ( $O_3$ ) qui a été retenu** car ce dernier est beaucoup plus réactif que l'oxygène gazeux ( $O_2$ ) et l'eau, les deux autres précurseurs usuels. De plus l'utilisation des deux réactifs  $Y(thd)_3$  et  $O_3$  est assez courante dans la littérature<sup>[24]</sup>.

### IV.2) Température d'évaporation et de dépôt des précurseurs

#### IV.2-1) Température d'évaporation des précurseurs

Le choix de la température d'évaporation du précurseur est un paramètre important car pour une température trop basse, les réactifs restent à l'état solide et le dépôt ne se fait pas. A l'inverse, pour une température trop élevée, les réactifs se décomposent. Une température intermédiaire doit alors être trouvée. La détermination de ce paramètre s'est donc faite

principalement grâce à des études bibliographiques dont les résultats sont résumés dans le *Tableau IV.1*.

*Tableau IV.1: Données bibliographiques indiquant les températures d'évaporation des précurseurs utilisés:*

Réactif	Température d'évaporation	Références
Y(thd) <sub>3</sub>	140°C	[25]
	170-275°C	[26]
	110-140°C	[27]
Er(thd) <sub>3</sub>	130°C	[28],[8]

A partir de ces données, la température d'évaporation du précurseur d'yttrium choisie est de 130°C et celui du précurseur d'erbium est de 140°C. Ces températures ont été choisies de manière à avoir une pression de vapeur saturante suffisante dans la chambre, en évitant toute surconsommation de réactifs. En effet, dans la littérature, les résultats d'analyse thermogravimétrique montrent que la température d'évaporation de l'Y(thd)<sub>3</sub> est comprise entre 110 et 170°C et celle d'Er(thd)<sub>3</sub> entre 110 et 180°C.

#### **IV.2-2) Température de dépôt (température de la chambre de réaction)**

Comme décrit dans le *paragraphe II-3*, la température de dépôt est un paramètre clef car elle permet de définir le régime de croissance. Elle peut également avoir une influence sur la nature<sup>[29]</sup> et la morphologie<sup>[30]</sup> des couches déposées.

##### Étude des propriétés thermiques des substrats

Les substrats utilisés pour l'application envisagée sont constitués de verre recouvert d'une couche nanométrique d'or ou d'argent. En premier lieu, il a donc été nécessaire de déterminer le comportement de ces substrats en fonction de la température. Des études à différentes températures ont été réalisées et la *Figure IV.8* résume les résultats obtenus.

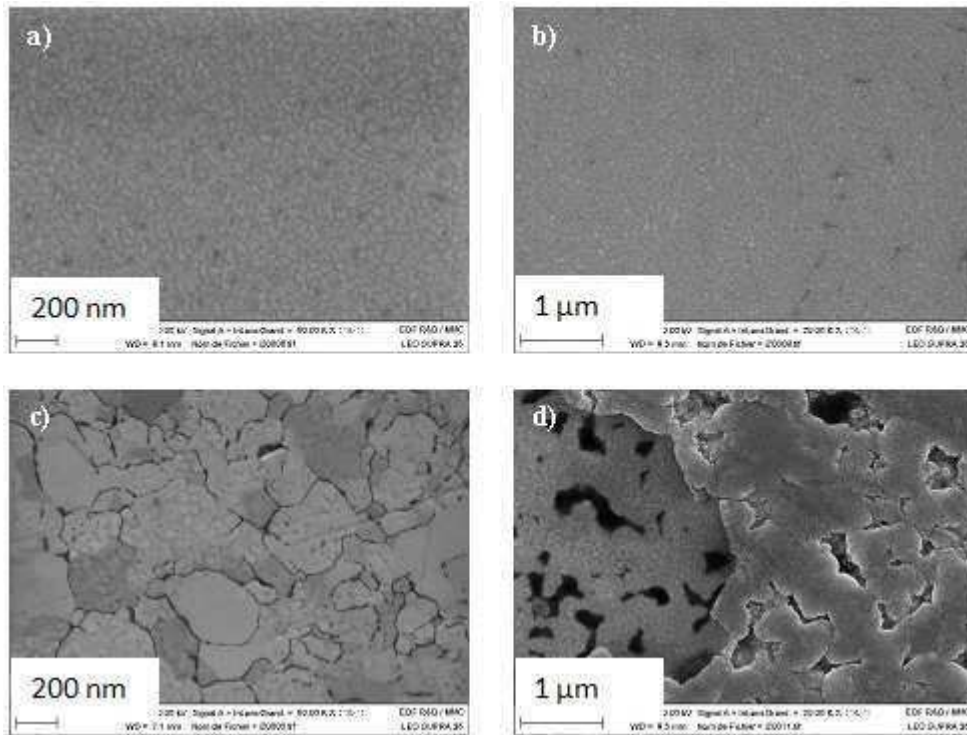


Figure IV.8: Clichés MEB de substrat avec dépôt d'or a) avant et c) après recuit à 250°C. Substrat avec dépôt d'argent b) avant et d) après recuit à 250°C

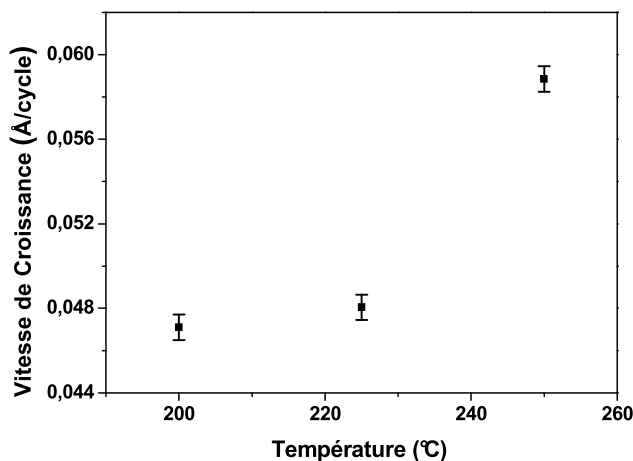
D'après ces images, il apparaît que le traitement thermique a un impact relativement important sur les couches métalliques des substrats. En effet, les substrats, initialement bien homogènes, a) et b) sur la figure ci-dessus, semblent s'altérer après traitement thermique. Dans le cas de la couche d'or, des fissures apparaissent à l'échelle micrométrique après traitement à 250°C et dans le cas de la couche d'argent, l'effet est encore plus néfaste. En effet, non seulement la couche d'argent est altérée au niveau de sa morphologie mais de plus, une partie de la couche s'est désolidarisée du substrat en verre sur lequel elle a été déposée.

Il apparaît donc que les substrats en argent ne sont pas utilisables. Pour les substrats en or, même s'ils présentent des fissures après un traitement à 250°C, comme nous le verrons plus loin, l'échelle des fissures est faible par rapport à la taille de notre faisceau d'excitation (14 μm). De plus, la couche d'or reste homogène sur toute la surface du substrat. Pour cette raison, les effets des fissurations sur les propriétés optiques seront considérés comme négligeables. La température de dépôt limite a été fixée à 250°C, en effet, au-delà de cette température, des tâches noires apparaissent sur les substrats en or. **La température limite de dépôts est donc de 250°C.**

Évolution de la vitesse de croissance en fonction de la température

La vitesse de croissance des dépôts a été évaluée par mesure directe grâce à un profilomètre et en divisant cette valeur par le nombre de cycle ( $\text{\AA}/\text{cycle}$ ).

Des études de dépôts à différentes températures, inférieures et égale à la limite définie précédemment ( $250^\circ\text{C}$ ), ont été réalisées et les résultats sont résumés dans la *Figure IV.9*.



*Figure IV.9: Évolution de la vitesse de croissance des couches en fonction de la température de dépôt.*

D'après cette figure, il apparaît que la vitesse de croissance des dépôts croît avec la température. Ce qui correspond au régime *L2* décrit sur la *Figure IV.3*. Le processus est limité par une énergie d'activation, c'est-à-dire que les précurseurs sont peu réactifs et que **la fenêtre de température ALD n'est pas atteinte. Un gradient de température lors des dépôts peut donc engendrer une variation de la vitesse de croissance et donc de l'épaisseur finale de la couche.**

Ces résultats sont confirmés par la littérature où des études similaires ont été réalisées. En effet, une vitesse de croissance de  $0.04 \text{ \AA}/\text{cycle}$  a été rapportée pour des paramètres de dépôts comparables (température de dépôt à  $250^\circ\text{C}$ , pulses précurseur/ $\text{O}_3$  égale à  $0.6\text{s}/3\text{s}$ )<sup>[31]</sup>. Dans cet article, les auteurs rapportent également que pour ces dépôts **la fenêtre ALD se situe entre  $300$  et  $350^\circ\text{C}$ , températures largement supérieures à la température limite d'utilisation de nos substrats ( $250^\circ\text{C}$ ).**

Rappelons que comme décrit sur la *Figure IV.3*, le principal avantage à se situer dans la fenêtre ALD est d'avoir une vitesse de croissance qui ne varie pas en fonction de la

température. Cependant, pour l'application visée, il est important de noter que l'objectif est d'obtenir des couches ayant entre 30 à 120 nm d'épaisseur, ce qui nous donne une marge assez importante au niveau du contrôle de l'épaisseur. **La fenêtre ALD ne constitue donc pas une limite dans notre cas.**

#### **IV.2-3) Bilan sur l'étude en température**

D'après les résultats obtenus par cette étude en fonction de la température, les paramètres suivants ont été choisis pour les dépôts :

Températures des différents compartiments du réacteur:

*Zone 1 : (Y(thd)<sub>3</sub>) : 130°C*

*Zone 2 : (Er(thd)<sub>3</sub>) : 140°C*

*Zone 3 : 180°C*

*Zone 4 : 220°C*

*Zone 5 : Chambre de réaction : 250°C*

Le choix de la température de la chambre de réaction (250°C) a été limité par la température d'utilisation maximale des substrats.

#### ***IV.3) Durée d'injection***

##### **IV.3-1) Injection des précurseurs**

La durée d'injection est également un paramètre important en ALD car elle peut influencer la saturation de la surface. En effet, pour une durée d'injection trop courte, il est possible que la concentration en réactif introduit dans la chambre ne soit pas suffisante pour saturer toute la surface. A l'inverse, une durée d'injection trop longue n'a pas d'influence sur la vitesse de croissance car la vitesse est limitée par la saturation de la surface. Dans le cas du dépôt d'oxyde d'yttrium, des temps d'injection allant de 0.6s<sup>[31]</sup> à 20 minutes<sup>[32]</sup> ont été rapportés dans la littérature.

Tableau IV.2: Exemple de temps de pulses utilisés dans la littérature.

$t_{\text{pulse}}(\text{M}), (\text{M} = \text{Y}, \text{Er})$	$t_{\text{pulse}}(\text{O})$	Référence
0.6 s	3	[30]
1s	3 s	[27]
1.25 s	2.5 s	[11]
20 min	16 min	[31]

Dans notre cas, une variation du temps d'injection des précurseurs métalliques entre 1 et 3 secondes a été réalisée afin d'en déterminer les effets, le temps d'injection d'ozone étant fixé à 3 secondes. Les résultats obtenus sont résumés sur la *Figure IV.10*.

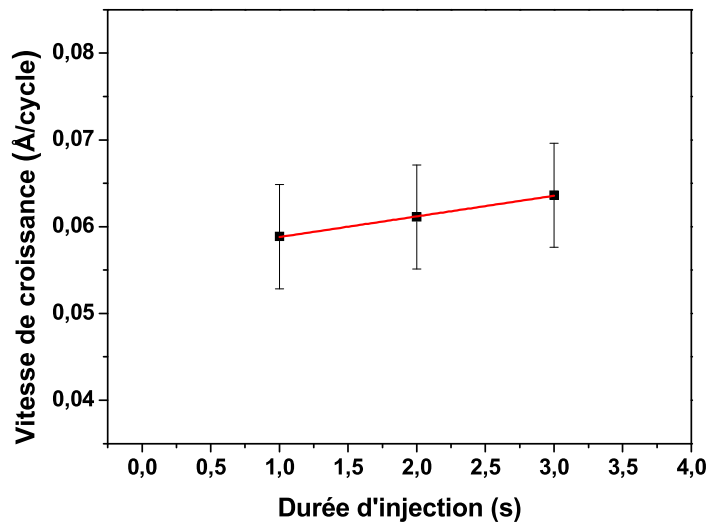


Figure IV.10: Évolution de la vitesse de croissance en fonction du temps d'injection.

Il apparaît que dans la gamme de temps choisie, la vitesse de croissance augmente linéairement avec le temps d'injection. Cela signifie que la saturation n'est pas atteinte, ce qui est en accord avec la littérature où les temps de saturation sont généralement longs, de l'ordre de quelques minutes<sup>[33]</sup>, pour de tels dépôts.

Si la condition de saturation est remplie, la vitesse de croissance correspond à la formation d'une monocouche ou d'une fraction de monocouche par cycle, selon la nature du précurseur. Dans tous les cas, **du fait de la nature organométallique de nos précurseurs, le taux de recouvrement maximum accessible correspond à une fraction de monocouche**,  $\theta = 0.22$  pour  $\text{Y}(\text{thd})_3$  et  $\theta = 0.13$  pour  $\text{Er}(\text{thd})_3$ <sup>[32]</sup>. Le temps d'injection constitue un point clef



car il conditionne la quantité de précurseur (travail à débit fixe) dans la chambre de réaction. Il faut donc s'assurer que ce temps d'injection soit suffisamment long pour que l'ensemble du substrat soit recouvert de façon homogène.

Dans notre cas, la variation de la vitesse de croissance en fonction du temps d'injection est très faible, entre 1 et 3 secondes, ce qui signifie que c'est la première seconde qui est la plus importante. **Une durée d'injection de 1s a donc été retenue pour la température de dépôt de 250°C précédemment définie.** Notons que de telles durées d'injection et de températures de dépôt ont donné de bons résultats pour l'oxyde d'yttrium dans le cas d'un précurseur cyclopentadienyl<sup>[23]</sup>.

#### IV.3-5) Purge

L'étape de purge, destinée à l'élimination des excédents de réactifs et des produits réactionnels doit être réalisée pendant un temps suffisamment long. Dans notre cas, ce paramètre a été fixé à une seconde, car c'est la valeur qui est habituellement utilisée au laboratoire pour cet appareillage.

#### IV.4) Procédure de dépôt

D'après cette étude, les paramètres de dépôt utilisés pour l'élaboration des couches sur les substrats d'or sont les suivants :

Température des chambres :

*Zone 1: (Y(thd)<sub>3</sub>): 130°C*

*Zone 2: (Er(thd)<sub>3</sub>): 140°C*

*Zone 3: 180°C*

*Zone 4: 220°C*

*Zone 5: Chambre de réaction : 250°C*

Durées d'injection :

*Y(thd)<sub>3</sub> (ou Er(thd)<sub>3</sub>) : 1s*

*N<sub>2</sub> : 1 s*

*O<sub>3</sub> : 2.5 s*

*N<sub>2</sub> : 1 s*

Le rapport entre le nombre de pulse d' $\text{Y}(\text{thd})_3$  et  $\text{Er}(\text{thd})_3$  est choisi de manière à avoir le taux de dopage souhaité, par exemple 99 cycles d'yttrium, puis 1 cycle d'erbium pour un dopage à 1%. Notons que les ions  $\text{Er}^{3+}$  possèdent une taille comparable à celle des ions  $\text{Y}^{3+}$ , c'est la raison pour laquelle des dopages à des concentrations élevées peuvent être réalisés (jusqu'à  $6.10^{21}$  ions. $\text{cm}^{-3}$ )<sup>[32]</sup>.

## V. Caractérisations physico-chimique

### V.1) Composition

Pour déterminer la composition des couches, différentes techniques ont été utilisées et les résultats sont décrits ci-après.

#### V.1-1) Microbalance

Une première approche pour la détermination de la composition des couches est l'exploitation des résultats donnés par la microbalance. En effet, comme mentionné au *paragraphe IV.2*, cette méthode permet de suivre "in situ" l'évolution des dépôts par l'intermédiaire des variations de masse. Les dopants (dans notre cas l'erbium) n'ayant pas la même masse que l'yttrium ( $M_{\text{Er}} = 167,259$  g/mol et  $M_{\text{Y}} = 88,90585$  g/mol), cet ion possède une signature particulière un niveau de la courbe donnée par la microbalance. On peut donc suivre les signaux caractéristiques de l'erbium qui se dépose (*Figure IV.11*).

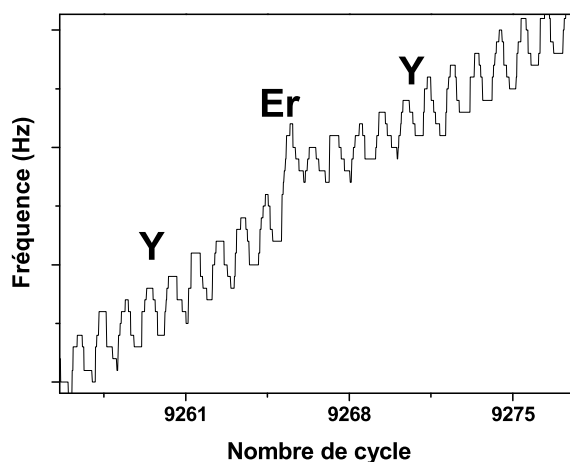
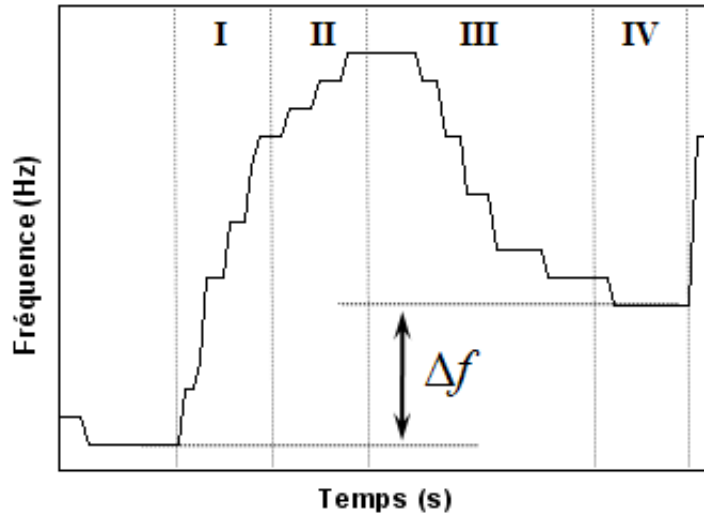


Figure IV.11: Effet de la nature des précurseurs sur les variations de fréquence (ou de masse).

Sur la *Figure IV.11*, chaque oscillation représente une séquence, comme décrit dans le paragraphe *II.2*. Un agrandissement sur une oscillation (*Figure IV.12*) nous permet de remonter aux variations de fréquence (ou masse), lors de chaque étape constituant une séquence.



*Figure IV.12: Variation de fréquence (de masse) en fonction de la nature des précurseurs envoyés.*

*Zone I : Adsorption des précurseurs organométalliques ( $Y(thd)_3$  ou  $Er(thd)_3$ )*

*Zone II : Élimination des excès de précurseurs et des précurseurs physisorbés*

*Zone III : Exposition à l'ozone et décomposition des ligands organiques*

*Zone IV : Élimination des sous-produits de réaction et de l'excès d'ozone*

$\Delta f$  étant la variation de fréquence correspondant à une variation d'épaisseur par cycle.

Ce premier résultat nous permet donc d'affirmer la présence d'erbium dans la couche déposée.

### **V.1-2) SIMS (spectrométrie de masse des ions secondaires)**

De la même manière que les couches obtenues par spin-coating, les couches déposées par ALD ont été caractérisées par SIMS et les résultats de l'analyse sont représentés sur la *Figure IV.13*. Cette analyse est également purement qualitative car réalisée sans étalon, mais elle nous donne des résultats supplémentaires comme la présence de fluor à une concentration relativement élevée, ainsi que la présence d'indium dans la couche.

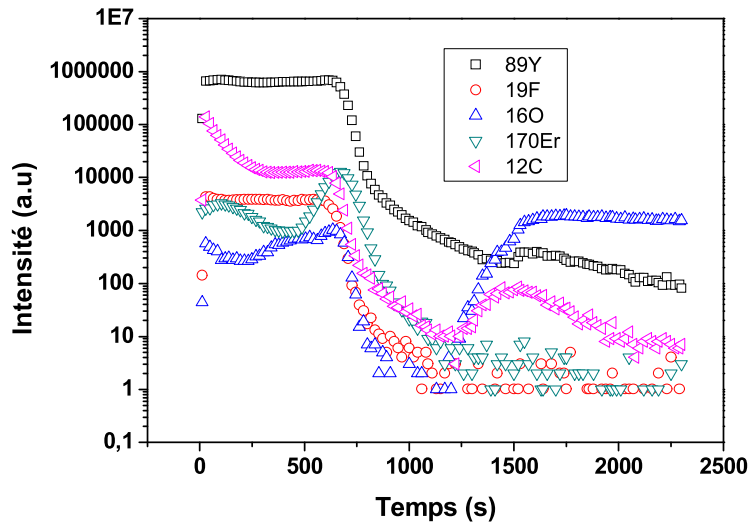


Figure IV.13: Analyse SIMS d'un échantillon dopé 1%  $Er^{3+}$  déposé par ALD.

La présence d'indium peut être aisément expliquée car le réacteur utilisé sert également à la réalisation de dépôts de sulfure d'indium destinés à d'autres activités du laboratoire. Par contre, la présence de fluor est très surprenante car cet élément n'intervient à aucune étape des dépôts, le réacteur lui-même n'étant pas prévu pour de tels dépôts.

Il est important de noter que cette étude SIMS nous donne également des informations sur l'homogénéité de la couche en épaisseur. Ainsi, on observe que l'yttrium et le fluor sont uniformément répartis sur l'épaisseur de la couche et que le profil de composition de la couche est le même pour ces deux éléments (Figure IV.14).

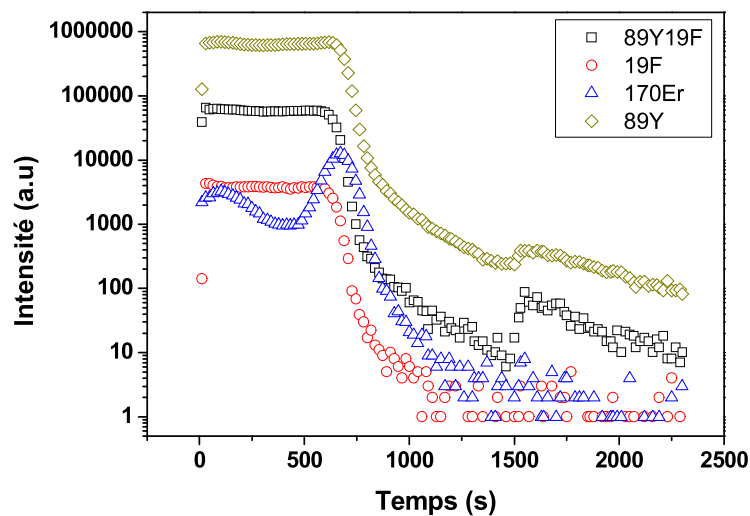


Figure IV.14 : Comparaison des profils de concentrations des ions terre rare et du fluor.

Cela signifie que le l'apport de fluor doit se produire tout au long du processus de dépôt. Or comme nous avons vu dans le *paragraphe IV-4*, les seuls éléments introduits dans le réacteur, à part les précurseurs métalliques sont l'ozone et le gaz porteur (azote).

L'ozone utilisé lors des dépôts est généré au laboratoire à partir d'oxygène commercial grâce à un générateur d'ozone, et l'azote utilisé est de l'azote commercial. Ces deux gaz sont largement utilisés au laboratoire et aucune pollution au fluor à partir de ces gaz n'a jamais été observée, ce qui écarte ces deux éléments comme étant la source du fluor.

L'observation du profil de composition de l'erbium indique que les ions  $\text{Er}^{3+}$  sont fortement présent à proximité de l'interface avec le substrat mais cette concentration en  $\text{Er}^{3+}$  n'est pas homogène. A ce stade, l'hypothèse la plus probable est que le fluor provient des précurseurs d'yttrium. Des analyses par spectrométrie de masse ont été réalisées sur les précurseurs métalliques (voir annexe), mais les résultats n'ont pas été concluants.

Afin de vérifier ces résultats, d'autres analyses ont également été réalisées sur ces échantillons.

### V.1-3) XPS (Spectroscopie des photoélectrons X)

Un échantillon ayant un taux de dopage théorique de 2% en  $\text{Er}^{3+}$  a été analysé par XPS et les résultats sont résumés dans le *Tableau IV.3*.

*Tableau IV.3 : Composition d'une couche*

Élément	Concentration (% at)
F	45.29
Y	18.00
C	28.62
O	6.87
In	0.61
Er	-

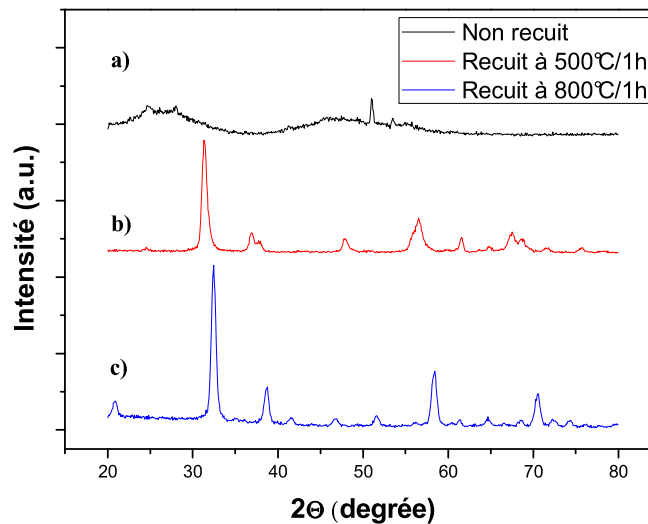
Ce résultat est en accord avec le résultat obtenu par SIMS. La phase majoritairement formée est un fluorure d'yttrium. La concentration relative des différents ions semble indiquer que la concentration relative  $[\text{YF}_3] / [\text{Y}_2\text{O}_3] = 10/1$ .

Cette analyse montre également que la concentration en carbone dans la couche est très élevée (~28 % at). La pollution d'indium a également été mesurée. Toutefois il faut remarquer que, bien que la présence d'erbium ait été détectée au SIMS, aucun signal correspondant n'a été observé lors de cette mesure en XPS.

#### V.1-4) DRX (Diffraction des Rayons X)

La concentration relative en fluor obtenue par SIMS et XPS étant anormalement élevée, des analyses au DRX ont été réalisées sur les couches déposées par ALD mais les résultats n'ont pas été concluants car les diffractogrammes obtenus ne présentent pas de pics de diffraction exploitables. Pour y remédier, une étude complémentaire a été réalisée sur des échantillons obtenus dans les mêmes conditions (même lot de réactif, même paramètres de dépôts...) mais déposés sur un substrat en silicium. L'avantage des dépôts sur silicium est de permettre des recuits à hautes températures pour l'amélioration de la cristallisation.

Une comparaison entre les diffractogrammes obtenus sur un échantillon non recuit (juste après dépôt ALD à 250°C), recuit à 500°C pendant une heure et recuit à 900°C pendant une heure est représentée sur la *Figure IV.15*.



*Figure IV.15: Comparaison des diffractogrammes des échantillons déposés sur un substrat en silicium en fonction de la température de recuit. a) représente le diffractogramme obtenu sur un échantillon non recuit, b) représente celui d'une couche recuite à 500°C pendant 1h et c) représente celui d'une couche recuite à 900°C pendant 1h.*

Il apparaît que non seulement la cristallisation s'opère lors du traitement thermique, mais un changement de phase se produit également entre l'échantillon recuit à 500°C et l'échantillon recuit à 800°C. L'analyse des diffractogrammes des couches recuites à 500 et à 800°C est représentée sur les *Figure IV.16* et *Figure IV.17*. Il apparaît que la couche recuite à 500°C correspond à une couche de fluorure d'yttrium, alors que la couche recuite à 800°C correspond à une couche d'oxyde.

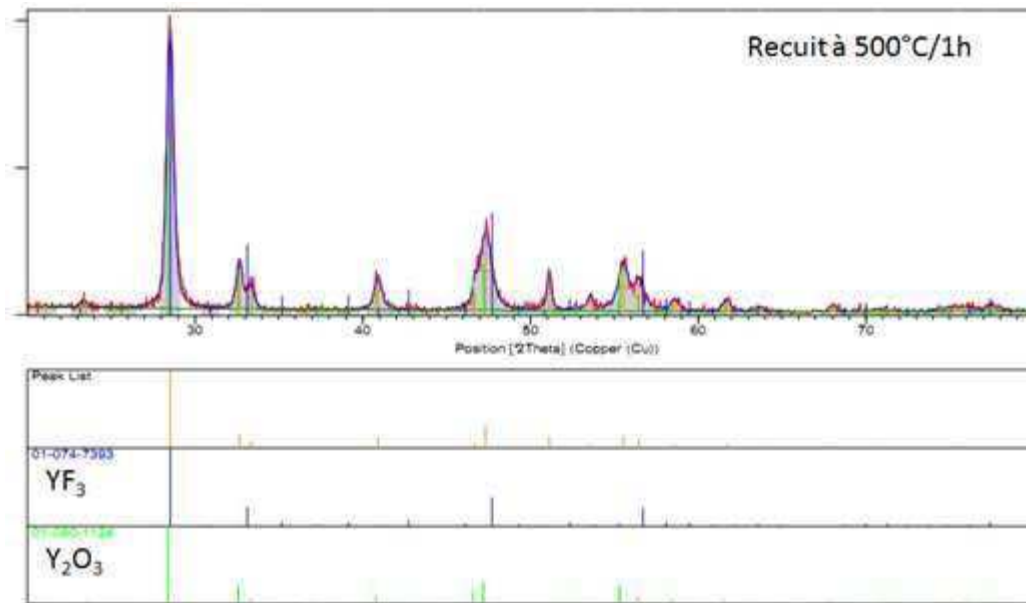


Figure IV.16: Diffractogramme d'une couche déposée par ALD puis recuite à 500°C/1h.

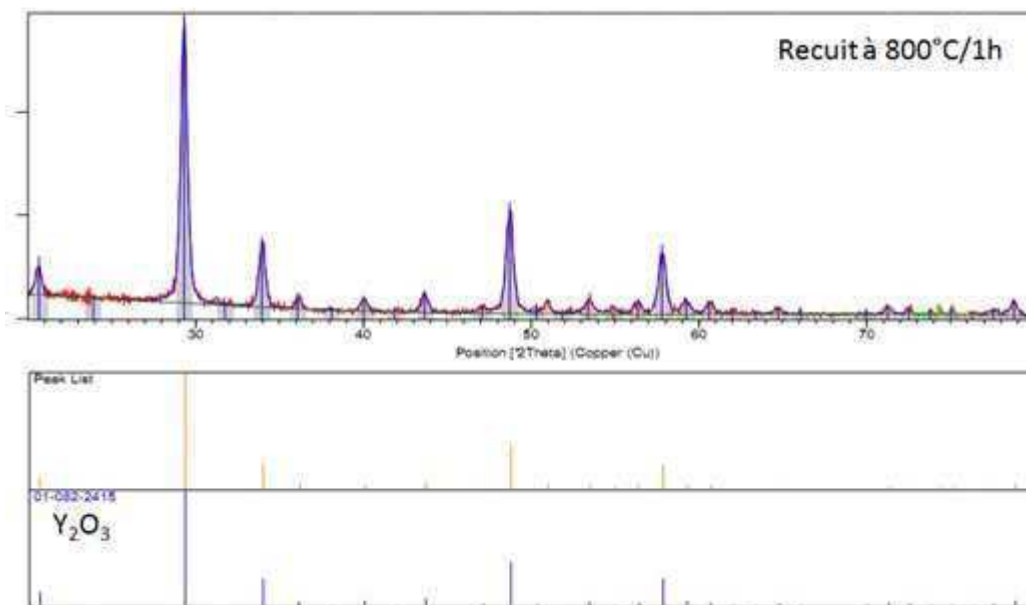


Figure IV.17: Diffractogramme d'une couche déposée par ALD puis recuite à 800°C/1h.

Ces résultats indiquent que la phase obtenue après élaboration des couches à 250°C est une phase mixte de fluorure ( $\text{YF}_3$ , JCPDS N° 01-074-7393) et d'oxyde ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ , JCPDS N° 01-080-1124). La phase majoritaire est la phase fluorée, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par XPS.

Il est important de rappeler que le but de cette étude est d'étudier l'utilisation de plasmons de surface en vue d'une possible exaltation des propriétés optiques du matériau. Bien que des problèmes expérimentaux n'aient pas permis de synthétiser la phase (oxyde) désirée, le matériau obtenu (majoritairement du fluorure d'yttrium) est également un excellent matériau pour l'up-conversion. En effet, comme décrit dans le *chapitre I paragraphe VI*, les fluorures présentent des énergies de phonons plus faibles que les oxydes, de plus, leurs bandes d'absorption sont plus larges, ce qui en font de meilleures matrices que les oxydes. Les études spectroscopiques ont donc été poursuivies sur ces matériaux.

## V.2) Morphologie

Les couches déposées sur des substrats d'or, obtenues en ALD, ont été caractérisées par AFM (Atomic Force Microscopy) et les résultats sont représentés sur la *Figure IV.18* suivante :

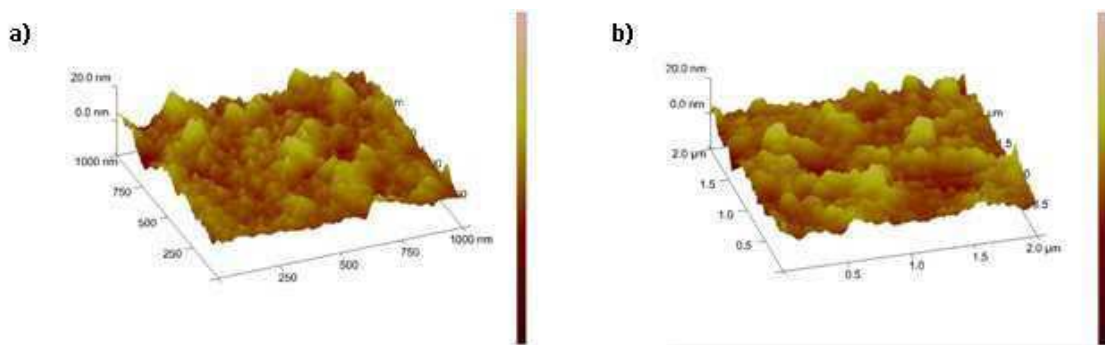


Figure IV.18: Image AFM de couches obtenues après a) 10000 et b) 15000 cycles d'injection.

D'une manière générale, les couches sont peu rugueuses (RMS = 2.82 nm pour la couche de 55 nm et 3.09 nm pour la couche de 85 nm). Cette rugosité ne semble pas évoluer en fonction du nombre de cycles (donc de l'épaisseur).



## VI) Bilan sur les dépôts.

Plusieurs couches mixtes  $\text{YF}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$  ont été déposées sur des substrats d'or, avec les paramètres précédemment déterminés. Les épaisseurs ont été mesurées au profilomètre et sont résumées dans le *Tableau IV.4*.

*Tableau IV.4: Caractéristiques des différentes couches obtenues par ALD.*

Concentration en $\text{Er}^{3+}$ (% at)	Épaisseur mesurée au profilomètre (nm)	Vitesse de croissance ( $\text{Å}/\text{cycle}$ )
1	55	0.055
1	75	0.037
1	85	0.056
2	85	0.056

Pour l'échantillon de 75 nm d'épaisseur, un écart assez important de la vitesse de croissance est observé, en comparaison avec les autres couches mais cela peut s'expliquer par une quantité de précurseurs insuffisante lors du dépôt.

## VII. Conclusions

Pour l'étude des phénomènes d'exaltation des propriétés optiques des matériaux grâce aux plasmons de surfaces, des structures résonantes doivent être réalisées. La nature de ces structures impose des procédés d'élaboration de la couche active par des procédés basse température comme l'ALD.

Des études en température des substrats ont permis de fixer une température limite de dépôt à  $250^\circ\text{C}$  et une étude sur les temps d'injection a permis de définir le temps d'injection à une seconde pour les précurseurs métalliques ( $\text{Y}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$ ) et à 2,5 secondes pour l'ozone.

Du fait de la nature organométallique des précurseurs, seule une fraction de monocouche par cycle peut être obtenue, ce qui constitue une limite pour la vitesse de croissance ( $0.056 \text{ Å}/\text{cycle}$ ). Une caractérisation par AFM a permis de remonter à la rugosité des couches, qui est de l'ordre de 3 nm (RMS).

Les analyses de composition réalisées sur les couches ont permis d'observer une forte présence de fluor dans la composition des couches et une vérification par DRX a permis de

conclure que les couches obtenues sont constituées de fluorures. Des traces d'indium ainsi qu'une contamination au carbone ont également été observées dans la composition des couches.



## **Partie B : Caractérisation spectroscopique des dispositifs**



## I. Introduction

L'objectif des dépôts de couches minces par ALD étant de les intégrer dans une structure résonante, cette partie est consacrée à la caractérisation spectroscopique des échantillons. Des nanostructures d'or ont été déposées sur les couches au LPN et les clichés MEB des échantillons finaux sont représentés sur la *Figure IV.19*.

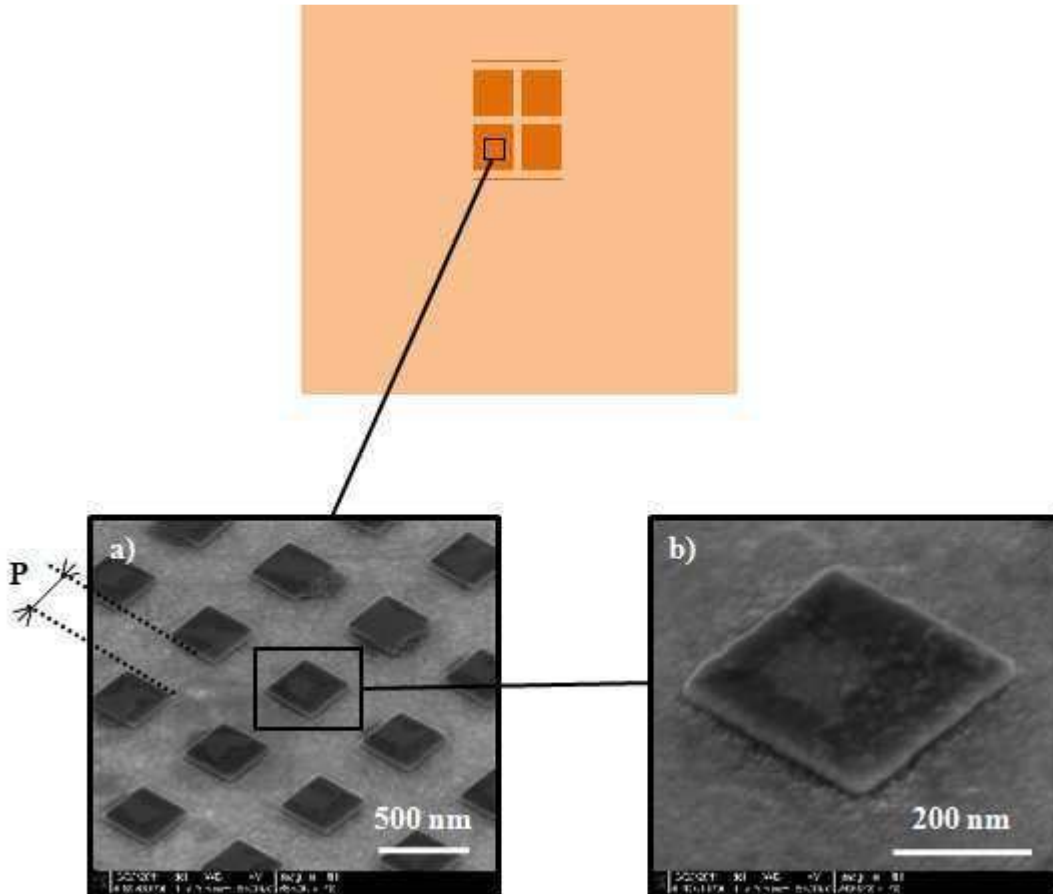


Figure IV.19: Schéma des échantillons étudiés et clichés MEB a) des structures périodiques d'or sur une couche d' $\text{YF}_3/\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Er}^{3+}$  déposée par ALD, b) agrandissement d'un plot.

Deux couches ont été étudiées. La première est une couche ayant une épaisseur de 55 nm dopée à 1% d'erbium. La seconde est une couche d'une épaisseur de 85 nm dopée à 2% d'erbium. Rappelons que, comme dans le cas des couches déposées par enduction centrifuge, le dopage à l'erbium a été réalisé car il permet l'exploitation d'une fenêtre IR du spectre solaire autour de  $1.5 \mu\text{m}$ , et que de faibles concentrations (1 et 2% at) ont été choisies pour éviter les phénomènes de transfert.

Quatre structures, de même périodicité (P) mais avec de dimensions des plots de 220 nm, 240 nm, 260 nm et 280 nm ont été étudiées

## II. Mesures de réflectivité

Pour déterminer les effets des plasmons sur chaque structure, des mesures de réflectivité, ont été réalisées sur chacune d'elles et les résultats sont résumés dans les figures suivantes.

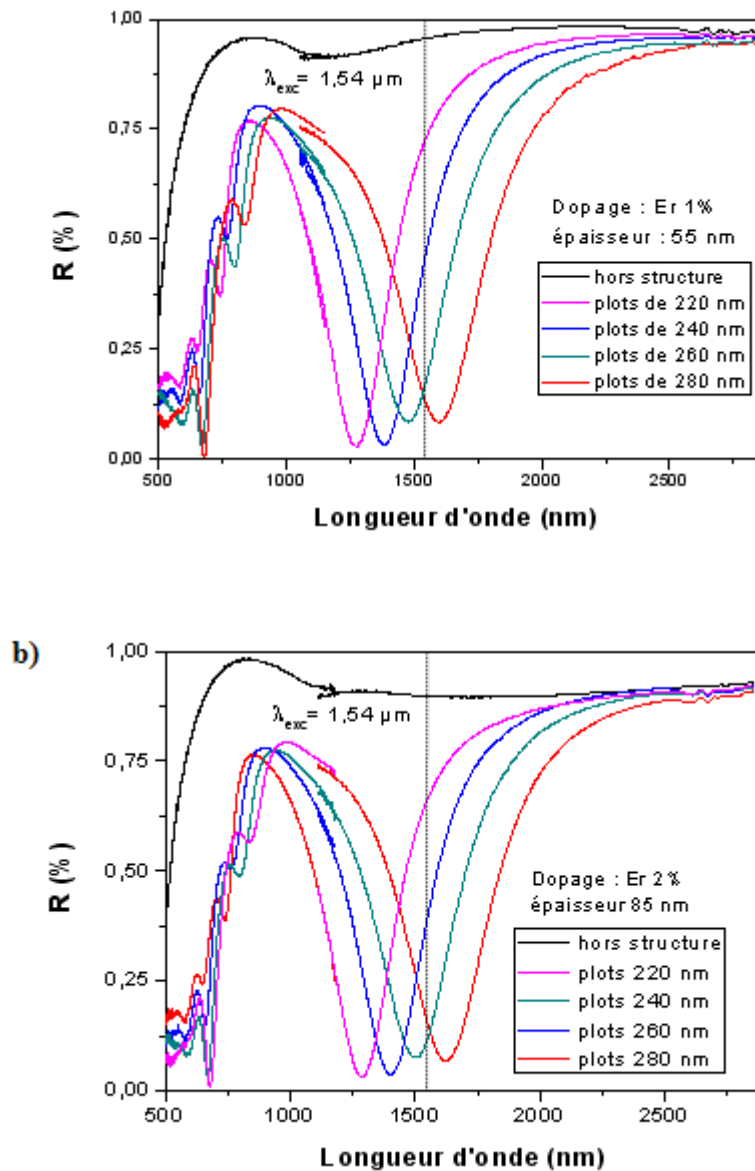


Figure IV.20: Spectres de réflectivité en incidence normale de deux échantillons de différentes épaisseurs et de différentes concentrations (théoriques) en dopant, en fonction des structures.

Plusieurs informations peuvent être déduites de ces mesures et ont été résumées dans le Tableau IV.5.

Tableau IV.5: Caractéristiques des différentes structures.

Caractéristiques de l'échantillon	Arête des plots (nm)	Longueur d'onde de résonance (nm)	Réflectivité à 1543 nm ( $\lambda_{\text{laser}}$ ) (%)
Dopage: 1% Er <sup>3+</sup> Épaisseur 55 nm	Sans structures	-	96
	220	1272	73
	240	1380	46
	260	1476	17
	280	1596	13
Dopage: 2% Er <sup>3+</sup> Épaisseur 85 nm	Sans structures	-	90
	220	1291	65
	240	1404	38
	260	1502	11
	280	1622	17

Plus la taille des structures augmente, plus la résonance autour de 1.54  $\mu\text{m}$  se décale vers les grandes longueurs d'onde. Ce type de comportement est analogue aux observations citées dans la littérature [5]. On peut également noter que la position du maximum de la résonance varie linéairement avec la taille des plots métalliques, ainsi,  $\lambda_{\text{résonance}} = k \times a$ , " $a$ " étant l'arrête du plot. Dans le cas de nos deux échantillons (couches de 55 nm et de 85 nm d'épaisseur), deux valeurs très proches de la constante de proportionnalité " $k$ " ont été obtenues ( $k \approx 5.8$ ).

Il est important de souligner que dans ce cas-ci, **les effets des plasmons sont indépendants de l'angle d'incidence et de la polarisation du faisceau incident**. Une autre remarque importante est que les spectres de réflectivité ne présentent pas les spectres caractéristiques de l'ion Er<sup>3+</sup>, ce qui indique que les résultats obtenus sont principalement attribués aux structures elles-mêmes, en accord avec S. Collin et al.<sup>[6]</sup> où les mêmes phénomènes de résonances ont été obtenus avec le même type de structure mais avec une couche de silice (non dopée) comme couche diélectrique.

### III. Spectres d'up-conversion

Sous excitation à 1.54  $\mu\text{m}$ , les couches présentent une luminescence verte **visible à l'œil nu**. Ce résultat est très encourageant vue la faible épaisseur des échantillons étudiés (55



et 85 nm), et les faibles taux de dopage (1% et 2% Er<sup>3+</sup> respectivement). Les propriétés des différents matériaux présentant ou non les différentes structures ont alors été étudiées et seront décrites dans ce présent chapitre.

### III.1) Mécanismes

Le type de spectre obtenu pour les échantillons ALD est représenté sur la *Figure IV.21*. Notons que le montage utilisé étant le même que pour les couches obtenues par enduction centrifuge, les spectres n'ont pas été corrigés de la réponse du système.

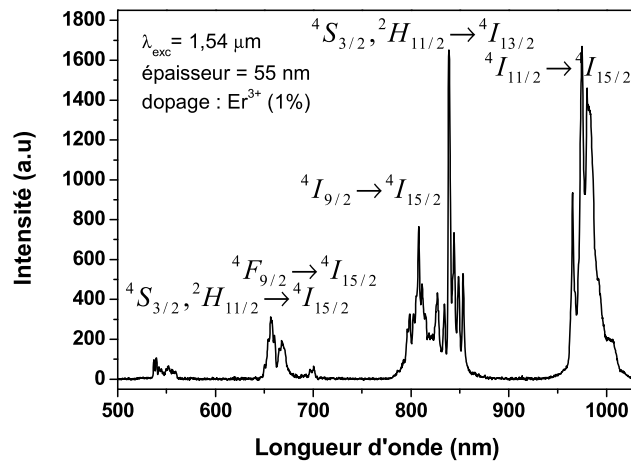


Figure IV.21: Spectre d'up-conversion obtenu avec une couche déposée par ALD.

Comme pour les couches déposées par enduction centrifuge, sous excitation à 1.54 µm, les différentes raies d'émission de l'erbium dans le visible et dans le proche infrarouge sont observées.

Afin de déterminer le nombre de photons impliqués dans les processus d'up-conversion, des mesures en fonction de la puissance d'excitation ont été réalisées et les résultats sont représentés sur la *Figure IV.22* et résumés dans le *Tableau IV.6*.

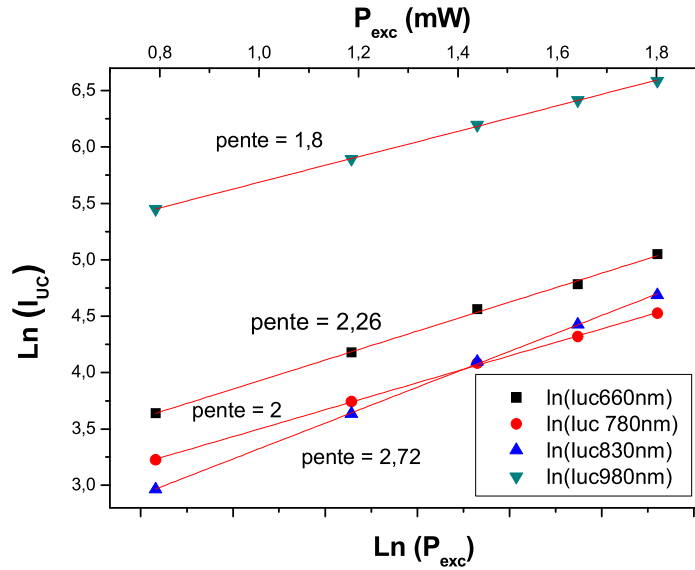


Figure IV.22: Évolution des intensités d'up-conversion pour chaque transition en fonction de la puissance d'excitation.

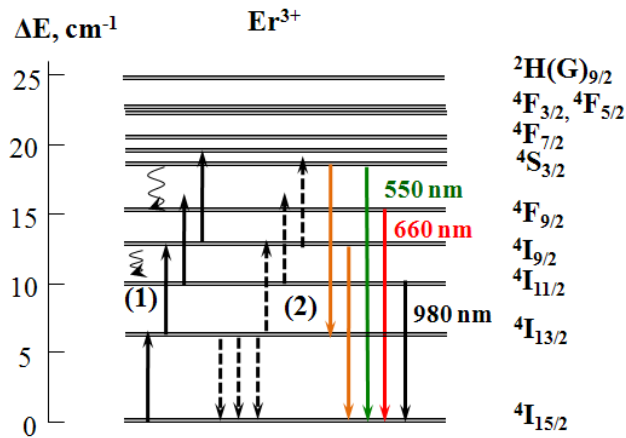
Tableau IV.6: Résultats obtenus par l'étude en puissance des différentes transitions.

Transitions	Longueur d'onde d'émission (nm)	Pente
${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	980	1.8
${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	~ 840	2.72
${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	~ 810	2
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	660	2.26

Notons que vu la faible réponse du montage (notamment du filtre dichroïque), en particulier en dessous de 600 nm, la transition  ${}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2}$  vers le niveau fondamental n'a pas été considérée.

Ces résultats indiquent que les luminescences centrées autour de 660nm  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  et autour de 840 nm ( ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ) proviennent d'un processus à trois photons. De même, l'émission provenant des transitions  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  et  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  sont des processus à deux photons. Ces observations sont en accord avec les résultats attendus pour une excitation à 1.54  $\mu\text{m}$ . Les différents mécanismes conduisant à ces différentes transitions ont été regroupés sur

la *Figure IV.23*. Notons que les deux échantillons étudiés présentent globalement les mêmes comportements.



*Figure IV.23*: Mécanismes d'up-conversion dans les couches déposées par ALD: (1) par GSA-ESA et (2) par GSA-ETU.

Notons que quelle que soit la structure ou l'échantillon étudié, les spectres obtenus présentent toujours la même allure.

### III.2) Exaltation de la luminescence par les structures plasmoniques

#### III.2-1) Cartographie de luminescence

L'effet de l'interaction plasmon- $\text{Er}^{3+}$  pour les différentes structures a été caractérisé en effectuant une cartographie de luminescence. Pour cela les mesures ont été réalisées de telle sorte que, sur la même image, on puisse avoir une zone qui présente des plots et une zone qui n'en présente pas. Un exemple de cartographie obtenue est représenté sur la *Figure IV.24*.

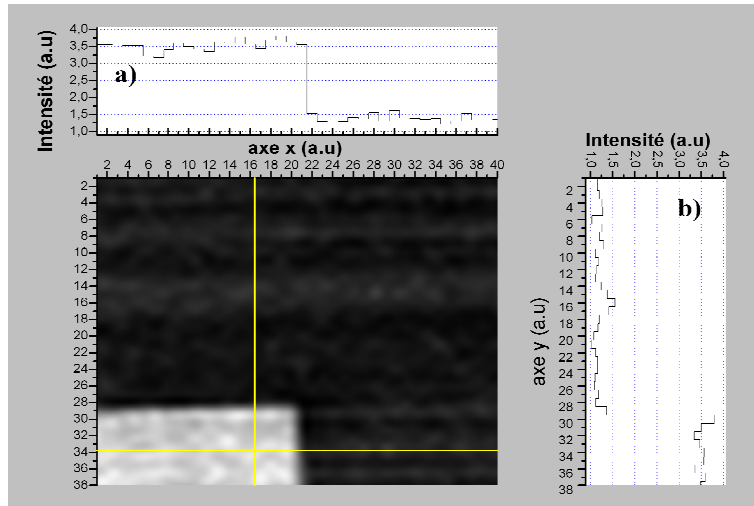


Figure IV.24: Cartographie de luminescence réalisée au coin d'une structure composée d'un ensemble de plots de dimension égale à 220 nm de côté (facteur d'exaltation  $\approx 3$ ).

A partir de ce type de cartographie, nous pouvons déterminer les variations selon l'axe "x", représentées par le spectre "a)" et selon l'axe "y" représentées par le spectre "b)" et ainsi déterminer les facteurs d'exaltation pour chaque type de structures (Tableau IV.7). Comme le montrent les Figure IV.24 a) et b), cette cartographie permet également de quantifier l'inhomogénéité de l'échantillon, ainsi une variation relative de l'ordre de 10% a pu être déterminée, variation qui peut être attribué à l'inhomogénéité de la couche en épaisseur ou en composition.

Notons que la partie claire sur la cartographie représente une zone présentant un ensemble de plots nanostructurés et la partie sombre une zone qui n'en présente pas (hors structure) et qui est prise comme référence dans le Tableau IV.7.

Tableau IV.7: Facteurs d'exaltation en fonction de chaque structure et pour chaque échantillon.

Caractéristiques	Taille des plots (nm)	Réflectivité à 1543 nm (laser) (%)	Absorption à 1543 nm (%)	Facteur d'exaltation
Dopage: (1%) Er <sup>3+</sup> Épaisseur: 55 nm	Sans	96	4	Référence = 1
	220	73	27	3
	240	46	54	3.5
	260	17	83	4
	280	13	87	5
Dopage: (2%) Er <sup>3+</sup> Épaisseur 85 nm	Sans	90	10	Référence = 1
	220	65	35	2
	240	38	62	2.42
	260	11	89	3
	280	17	83	3

Plusieurs informations peuvent être déduites de ces résultats.

Si on compare la fraction absorbée (ou réfléchi, en supposant que la transmission de l'or est nulle) par les deux échantillons, et cela pour toutes les structure, on s'aperçoit que **l'absorption de la structure réalisée avec la couche dopée 2% Er<sup>3+</sup> est plus importante que celle dopée 1% Er<sup>3+</sup> à la longueur d'onde du laser**. Cela peut s'expliquer par la différence d'épaisseur de ces deux échantillons (55 et 85nm) car les propriétés de résonance plasmon sont très sensibles aux facteurs géométriques, ainsi les longueurs d'onde de résonance, pour les deux types d'échantillons étudiés (dopés 1% et 2% Er<sup>3+</sup>) ne sont pas les mêmes (Tableau IV.5). Cela a pour effet de modifier l'absorption des structures à la longueur d'onde du laser utilisé. Cependant, cette hypothèse ne permet pas d'expliquer pourquoi l'échantillon dopé 2% Er<sup>3+</sup> absorbe également plus que l'échantillon dopé 1% Er<sup>3+</sup> pour la couche sans plots. En effet, la courbe de réflectivité ne présente pas l'allure du spectre d'absorption de l'erbium, ce qui signifie que le dopage joue un rôle mineur dans l'absorption du système. A ce stade, l'origine de cette différence reste donc difficile à interpréter.

On observe également que pour chaque échantillon (dopé 1% et 2% Er<sup>3+</sup>, pris séparément), l'évolution des facteurs d'exaltation suit l'évolution de l'absorption correspondant

à chaque structure, ce qui peut être relié à leur longueur d'onde de résonance car, plus l'absorption à la longueur d'onde du laser est importante, plus on s'attend à une luminescence importante.

Les facteurs d'exaltation obtenus sur l'échantillon de 85 nm dopé (2%)  $\text{Er}^{3+}$  sont plus faibles que pour l'échantillon de 55 nm dopé (1%)  $\text{Er}^{3+}$  même si le premier absorbe plus. Une explication possible à ce phénomène serait l'extinction de la luminescence due à la concentration car plus la concentration en dopant est élevée, plus les distances entre les ions erbium seront faibles, et plus la probabilité d'avoir des transferts non radiatifs est importante. En effet, si pour le phénomène d'absorption, ce sont les structures qui jouent le rôle prédominant, la luminescence collectée, elle, provient des ions  $\text{Er}^{3+}$ . La différence d'environnement de ces ions se répercute donc sur les propriétés optiques des échantillons. Pour vérifier cette hypothèse, des mesures de temps de vie seraient à réaliser.

### III.2-2) Comparaison des spectres d'up-conversion

La méthode par cartographie présente l'avantage de pouvoir enregistrer la variation de l'intensité totale de la luminescence détectée, en fonction de la position. Notons que lors de la mesure, aucune correction de la réponse du montage n'est possible et les effets dus à la variation relative des intensités entre les différentes transitions ne sont pas pris en compte. L'enregistrement des données sur les structures et en dehors des structures étant réalisé pendant la même expérience, les erreurs éventuelles lors de la mesure sont partout les mêmes, ce qui facilite la détermination des facteurs d'exaltation. Cependant, cette technique est très sensible au déplacement en "z" (inclinaison de l'échantillon) ce qui rend difficile la comparaison entre deux échantillons distincts. Ainsi, afin de déterminer le facteur d'exaltation total (dépôt sur verre, dépôt sur un substrat en or et dépôt structuré), la comparaison a été réalisée sur les spectres d'up-conversion (*Figure IV.25*). Pour chaque spectre, la position en "z" a été optimisée de manière à obtenir le maximum d'intensité de luminescence à chaque fois.

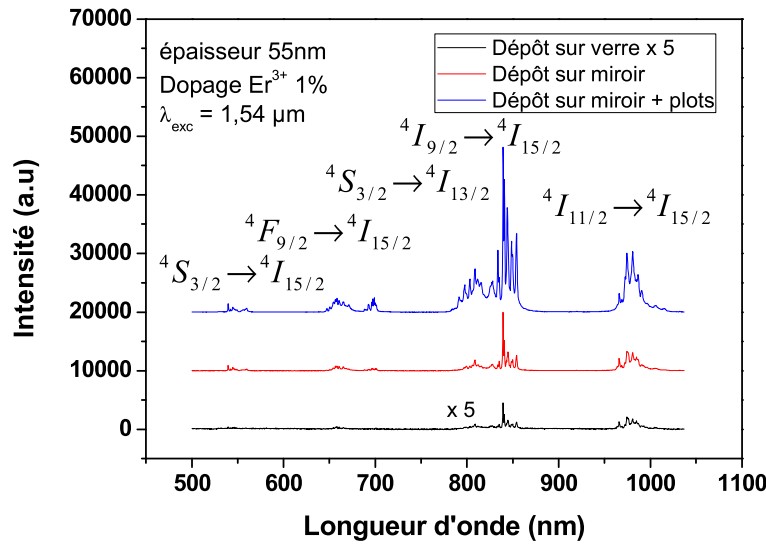


Figure IV.25: Comparaison des intensités d'up-conversion entre une couche déposée sur verre, une couche déposée sur un miroir (sans structures) et une couche déposée sur un miroir et présentant les structures périodiques.

Cette étude a ainsi permis de déterminer une exaltation d'un facteur 7.1 entre une simple couche déposée sur verre et une couche déposée sur un miroir en or :

$$\frac{\int I_{UC}(\text{miroir})}{\int I_{UC}(\text{verre})} = 7.1$$

Si on considère la nature non-linéaire du processus d'up-conversion, pour un processus à 3 photons, ce qui est le cas pour la majorité des transitions observées, le fait de doubler la puissance d'excitation (à cause de la réflexion du miroir) devrait conduire à une exaltation de  $2^3 = 8$  fois l'intensité observée. De la même manière, pour les processus à 2 photons, qui ne sont pas négligeables dans notre cas, ce facteur serait donc égal à 4. Cela peut donc d'expliquer le facteur d'exaltation observé ( $\sim 7$ ).

Comme il a été vu auparavant (Tableau IV.7) des facteurs d'exaltation entre 2 et 5 ont été obtenus entre les couches déposées sur un miroir avec et sans structures périodiques.

$$2 \leq \frac{\int I_{UC}(\text{miroir} + \text{structures})}{\int I_{UC}(\text{miroir})} \leq 5$$

Ceci nous conduit donc à un facteur d'exaltation total de l'ordre de 14 (=2 x 7) à 35 (=5 x 7) des propriétés d'up-conversion, en fonction des structures.

$$14 \leq \frac{\int I_{UC}(\text{miroir} + \text{structures})}{\int I_{UC}(\text{verre})} \leq 35$$

## IV. Conclusions

Des structures résonantes ont été réalisées avec des couches d' $\text{YF}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$  dopées erbium élaborées par voie ALD. Ces couches présentent des propriétés optiques très intéressantes si on considère leur faible épaisseur.

Une étude en fonction de la puissance d'excitation a été réalisée sur les échantillons et a permis de déterminer l'ordre des processus mis en jeu dans les mécanismes d'up-conversion pour une excitation à  $1.54\mu\text{m}$ , qui sont des processus à deux et à trois photons.

La caractérisation optique de ces échantillons a également permis de confirmer l'homogénéité des couches (variation relative de 10%).

Une cartographie de luminescence a permis de remonter aux facteurs d'exaltation correspondant à chaque structure. Ainsi, la luminescence des couches présentant les structures périodiques est 2 à 5 fois plus intense que celle des couches sans structures.

Une comparaison entre les spectres d'up-conversion obtenus sur une couche déposée sur verre et sur un miroir d'or a également permis de mettre en évidence un facteur d'exaltation de 7.1.



## Conclusions générales

Des couches composées de phases mixtes  $\text{YF}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$  dopées erbium et de faibles épaisseurs ont été obtenues à basse température par la méthode ALD. L'or a été retenu comme substrat et la température de dépôt a donc été limitée à  $250^\circ\text{C}$  en raison de son comportement thermique. Du fait de cette limite, les conditions de dépôts optimales n'ont pu être respectées (fenêtre ALD), ce qui s'est traduit par une vitesse de croissance lente lors des dépôts.

La caractérisation physico-chimique des couches obtenues a permis de mettre en évidence la nature mixte des couches, probablement du fait d'une pollution des réactifs initiaux.

Des structures résonantes ont été réalisées au LPN sur les couches actives grâce à un dépôt de plots métalliques, dans une géométrie particulière.

Les couches obtenues présentant des propriétés d'up-conversion, les études spectroscopiques ont été réalisées sur ces échantillons et ont permis de mettre en évidence des facteurs d'exaltation variant entre 14 et 35 fois, entre une couche déposée sur verre et une couche structurée déposée sur un miroir d'or, en fonction de la couche et de la structure étudiée.

$$14 \leq \frac{\int I_{UC}(\text{miroir} + \text{structures})}{\int I_{UC}(\text{verre})} \leq 35$$

## **Bibliographie**

- [<sup>1</sup>] Lord Rayleigh, *Phylosophy Magazine* 41 (1871) 107.
- [<sup>2</sup>] G. Mie, *Annalen der Physik*, 25 (1908) 377-445.
- [<sup>3</sup>] R. Gans, *Annalen der Physik Leipzig* 37 (1912) 881.
- [<sup>4</sup>] T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H.F. Ghaemi, T. Thio, and P.A. Wolff, *Nature* 391 (1998) 667-669.
- [<sup>5</sup>] E. Verhagen, L. Kuipers, and A. Polman, *Optics Express* 17 (2009) 14586 – 14598.
- [<sup>6</sup>] A. Cattoni, P. Ghenuche, A-M. Haghiri-Gosnet, D. Decanini, J. Chen, J-L. Pelouard, and S. Collin,,*Nano-Letters* 11 (2011) 3557-3563.
- [<sup>7</sup>] Y. Luo, D. Slater, M. Han, J. Moryl, and R. M. Osgood, *Applied Physic Letters* 71 (1997) 3799-3801.
- [<sup>8</sup>] T. Suntola, *Material Science Reports* 4 (1989) 261-312.
- [<sup>9</sup>] T. Sontola, *Handbook of crytal growth 3, Thin Films and Epitaxy, Part B : Growth Mechanisms and Dynamics*.
- [<sup>10</sup>] T. Suntola, *Applied Surface Science* 100/101 (1996) 391-398.
- [<sup>11</sup>] J. Päiväsaari, M. Putkonen, L. Niinistö, *Thin Solid Films* 472 (2005) 275-281.
- [<sup>12</sup>] T. Suntola and M. Simpson, "Atomic Layer Epitaxy". London : Chapman and Hall, New York, (1990).
- [<sup>13</sup>] A. Koukitu, A. Saegusa, M. Kitho, H. Ikeda and H. Seki, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 19 (1990) L2165-L2168.
- [<sup>14</sup>] M. Leskelä and M. Ritala, *Journal de physique IV, Vol. C* (1995) 937-951.
- [<sup>15</sup>] C. K. O'Sullivan, G. Guilbault, *Biosensors & Bioelectronics* 14 (1999) 663-670.
- [<sup>16</sup>] M.D. Ward, and D.A. Buttry, *Science* 249 (1990) 1000-1007.
- [<sup>17</sup>] G. Sauerbrey, *Zeitschrift für Physik* 155 (1959) 206–222.
- [<sup>18</sup>] H. A. Luten, W. S. Rees Jr, V. L. Goedken, *Chemical Vapor Deposition* 2 (1996) 149-161.
- [<sup>19</sup>] Y. Tasaki, M.Satoh, S. Yoshizawa, H. Kataoka and H. Hidaka, *Japanese. Journal of Applied. Physics.* 36 (1997) 6871-6875.
- [<sup>20</sup>] J.M. Gaskell, A.C. Jones, K. Black, P.R. Chalker, T. Leese, A. Kingsley, R. Odedra, P. N. Odedra, P.N. Heys, *Surface & Coating Technology* 201 (2007) 9095 – 9098.
- [<sup>21</sup>] J. Niinistö, M. Mantymäki, K. Kukli, L. Costelle, E. Puukilainen, M. Ritala, M. Leskelä, *Journal of Crystal Growth* 312 (2010) 245-249.
- [<sup>22</sup>] Y. S. Kim, S. J. Yun, *Applied Surface Science* 229 (2004) 105-111.
- [<sup>23</sup>] J. Niinistö, M. Putkonen and L. Niinistö, *Chemistry of Materials* 16 (2004) 2953-2958.

- [24] E. P. Gusev, E. Cartier, D. A. Buchanan, M. Gribelyuk, M. Copel, H. Okorn-Schmidt, C. D. Emic, *Microelectronic Engineering* 59 (2001) 341-349.
- [25] G. Garcia, A. Figueras, J. Casado, J. Llibre, M. Mokchah, G. Petot-Ervas and J. Calderer, *Thin Solid Films* 317 (1998) 241-244.
- [26] S.A. Barve, Jagannath, N. Mithal, M.N. Deo, A. Biswas, R. Mishra, R. Kishore, B.M. Bhanage, L.M. Gantayet, D.S. Patil, *Thin Solid Films* 519 (2011) 3011-3020.
- [27] M. Putkonen, T. Sajavaara, L-S. Johanson, L. Niinistö, *Chemical Vapour Deposition* 07 (2001) 44-50.
- [28] J. Päiväsaari, M. Putkonen, T. Sajavaara, *Journal of Alloys and Compounds* 374 (2004) 124-128.
- [29] M. Nieminen, M. Putkonen, L. Niinistö, *Applied Surface Science* 174 (2001) 155-165.
- [30] D.M. Hausmann and R.G. Gordon, *Journal of Crystal Growth* 249 (2003) 251-261.
- [31] M. Bosund, K. Mizohata, T. Hakkarainen, M. Putkonen, M. Söderlund, S. Honkanen, H. Lipsanen, *Applied Surface Science* 256 (2009) 847-851.
- [32] T. Tu Van, J. P. Chang, *Surface Science* 596 (2005) 1-11.
- [33] T.T. Van, J.P. Chang, *Applied Surface Science* 246 (2005) 250-261.
- [34] T. T. Van, J.R. Bargar and J. P. Chang, *Journal of Applied Physics* 100 (2006) 023115.

# **Chapitre V : Étude de l'application des matériaux up-converters au photovoltaïque**



## Sommaire

<b>I. Introduction</b>	<b>205</b>
<b>II. Bilan sur les matériaux</b>	<b>205</b>
II.1- Absorption	206
II.2- Émission	207
<b>III. Couplage up-converteur/cellule solaire bifaciale</b>	<b>208</b>
<b>IV. Effet de la température</b>	<b>212</b>
<b>V. Up-conversion sous illumination solaire</b>	<b>214</b>
V.1- Description des montages expérimentaux	214
V.2- Résultats	216
<i>V.2-1) Calibration de la puissance d'excitation</i>	<i>216</i>
<i>V.2-2) Caractérisation des filtres en AsGa et en silicium</i>	<i>216</i>
<i>V.2-3) Mesure d'up-conversion sous rayonnement solaire</i>	<i>218</i>
<b>VI. Conclusions</b>	<b>220</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>222</b>



## I. Introduction

L'application visée dans le cadre de cette thèse étant le photovoltaïque, les différents paramètres impliqués dans ce concept doivent être étudiés. Cette étude représente l'objet de ce dernier chapitre.

Les études réalisées dans les chapitres précédents nous ont permis d'élaborer et d'étudier l'oxyde d'yttrium dopé, sous différentes formes. Ainsi, afin de poursuivre les études sur l'application du concept d'up-conversion au photovoltaïque, les performances des différentes formes de matériaux doivent être comparées. Par la suite, l'étude sera faite essentiellement le matériau présentant les meilleures propriétés.

Une étude visant à démontrer la faisabilité du concept a donc été réalisée sur la forme du matériau la plus intéressante, puis, le comportement des matériaux dans des conditions similaires aux conditions réelles d'utilisation de ces types de cellules (UC-PV, *Figure V.1*) seront détaillés dans ce chapitre.

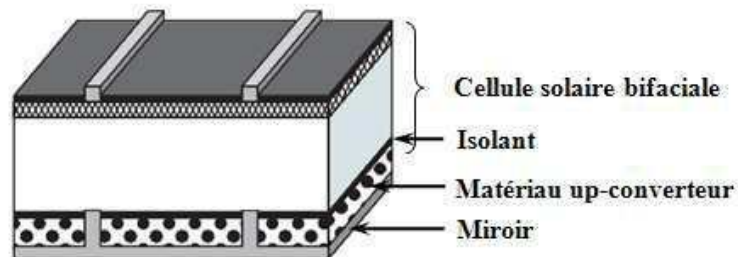


Figure V.1: Représentation d'un dispositif photovoltaïque couplé à un matériau up-convertisseur.

## II. Bilan sur les matériaux

Pour comparer différents matériaux, le principal critère généralement utilisé est le rendement de conversion infra-rouge - proche infra-rouge, visible des matériaux<sup>[1][2]</sup>.

Le rendement "absolu", en up-conversion est défini comme le rapport entre la puissance totale émise par les échantillons et la puissance d'excitation totale absorbée.

$$\eta_{absolue}^{UC} = \frac{\int P^{UC}(\lambda) d\lambda}{\int P_{absorbée}^{excitation}}$$



Pour la détermination du rendement, le problème revient donc à déterminer les deux paramètres impliqués dans cette équation qui sont la puissance totale absorbée et la puissance totale émise par l'échantillon.

## II.1- Absorption

Si pour un matériau massif (cristal, verre...) la section efficace d'absorption est déterminée grâce à une simple mesure d'absorption et en appliquant la loi de Beer-Lambert. Dans le cas des matériaux composites (cas des particules dispersées dans un polymère, particules mises en pastille...), le problème est beaucoup plus difficile. Le chemin optique  $l'$  réel est différent de l'épaisseur  $l$  de la pastille. En effet, des phénomènes de diffusion interviennent, le chemin optique résultant est donc supérieur à l'épaisseur de l'échantillon. Dans ce cas, il est difficile de mesurer avec exactitude l'absorption réelle d'un matériau composite. Notons que ces phénomènes de diffusion dépendent de la taille, de la forme ainsi que des propriétés du milieu diffusant.

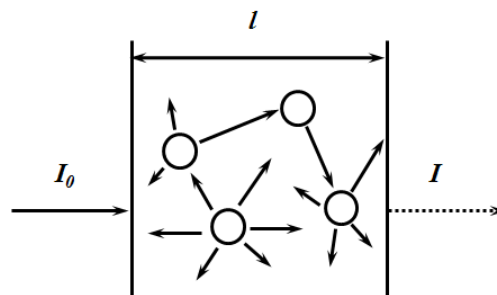


Figure V.2: Représentation du phénomène de diffusion multiple dans un matériau composite.

Les phénomènes de diffusion sont des phénomènes complexes qui peuvent être différenciés selon trois régimes différents en fonction d'un paramètre d'échelle " $\beta$ ", tel que

$$\beta = \frac{\pi D_p}{\lambda}$$

" $\pi D_p$ " étant la section de la particule, supposée sphérique, et  $\lambda$  la longueur d'excitation.

Ainsi, ces trois domaines sont :

- Si  $\beta \ll 1$  : Diffusion Rayleigh (particules très petites devant la longueur d'onde). Pour ce régime, les effets liés à la morphologie des particules sont généralement négligeables et les particules sont considérées comme sphériques.

- Si  $\beta \approx 1$  : Diffusion de Mie<sup>[3]</sup> (particules de taille comparable à la longueur d'onde). Les effets reliés aux facteurs géométriques ne peuvent plus être négligés dans ce régime.

- Si  $\beta \gg 1$  : Diffusion géométrique (particules de taille élevée par rapport à la longueur d'onde)

Dans le cas de nos matériaux (particules sphériques), le régime concerné est principalement la diffusion de Mie. Pour déterminer la longueur du chemin optique réel, des modélisations doivent être réalisées et comparées avec les résultats expérimentaux<sup>[4]</sup>.

Ces calculs sont en cours de développement au laboratoire et les premiers tests ont donnés des résultats significatifs mais n'ayant pas pu être utilisés avec les matériaux élaborés durant cette thèse. Les comparaisons entre les différents échantillons ont donc été réalisées de manière relative, c'est-à-dire par rapport à leur intensité de luminescence totale, pour une même puissance d'excitation et dans les mêmes conditions de mesure.

## II.2- Émission

La comparaison entre les propriétés des particules obtenues par voie hydrothermale et les particules obtenues par précipitation homogène, a montré que les particules obtenues par voie hydrothermale sont plus efficaces. De même, les études réalisées sur les couches minces (chapitre IV) ont également montré que l'intégration des couches dans des structures périodiques métalliques permet d'obtenir un gain d'un facteur 14 à 35 fois supérieur sur les propriétés optiques.

Cependant, vue la différence de taille et de forme il est impossible de comparer, de manière absolue, les couches minces et les particules. De plus, les méthodes de caractérisations utilisées ayant donné les résultats décrits dans les précédents chapitres sont également différentes pour les deux types d'échantillons (longueur d'onde d'excitation, montage en géométrie confocale et utilisation de sphère intégrante). Enfin, les modes de préparation des échantillons, en vue des caractérisations optiques, sont différents car les particules doivent être mises en pastille selon un protocole bien défini alors que les couches sont caractérisées telles qu'elles, rendant davantage toute comparaison impossible.

Mesurée dans les mêmes conditions (longueur d'onde d'excitation, puissance d'excitation, dispositif expérimental), la différence d'intensité de luminescence en up-conversion, pour ces deux types de matériaux est toutefois évidente (*Figure V.3*).

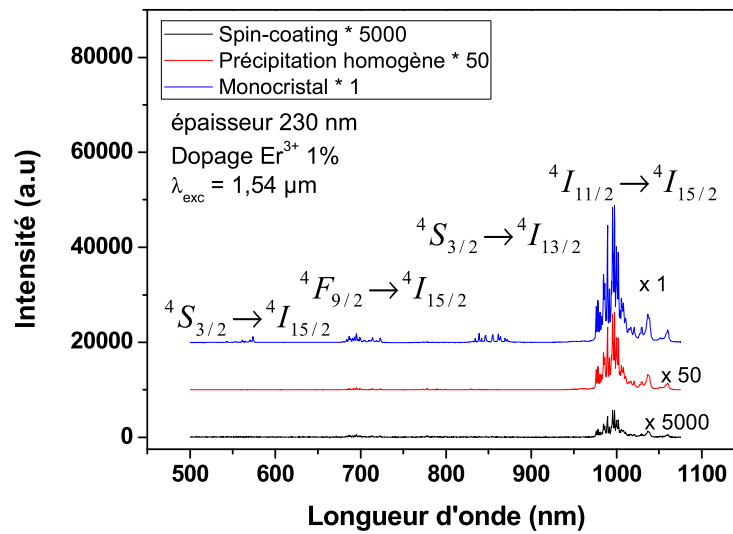


Figure V.3: Comparaison entre l'intensité de luminescence up-convertie des échantillons (excitation 1.54 μm).

En effet, même si la luminescence des particules obtenues par précipitation homogène (~ 300 nm) est faible comparée à celle d'un monocristal ayant la même composition, elle est beaucoup plus intense que celle des couches déposées par enduction centrifuge. Il est toutefois à remarquer que cette comparaison nous permet de conclure que quelle que soit la forme du matériau, l'allure du spectre reste la même, ce qui signifie que les ions  $Er^{3+}$  ont toujours le même environnement.

Considérant tous ces résultats, il apparaît que ce sont les particules obtenues par voie hydrothermale qui présentent la luminescence la plus intense en up-conversion. Pour cette raison, les études réalisées en vue de l'application de l'up-conversion au photovoltaïques ont été principalement réalisées avec les particules micrométriques obtenues par synthèse hydrothermale.

### III. Couplage up-converteur/cellule solaire bifaciale

Afin de démontrer le concept de cellule à up-conversion, une étude consistant à coupler les matériaux up-converters avec une cellule solaire a été réalisée. La configuration d'une cellule solaire couplée à un up-converteur a été largement décrite dans le chapitre I, ainsi, au laboratoire, le type de montage utilisé lors de l'expérience est représenté sur la Figure V.4.

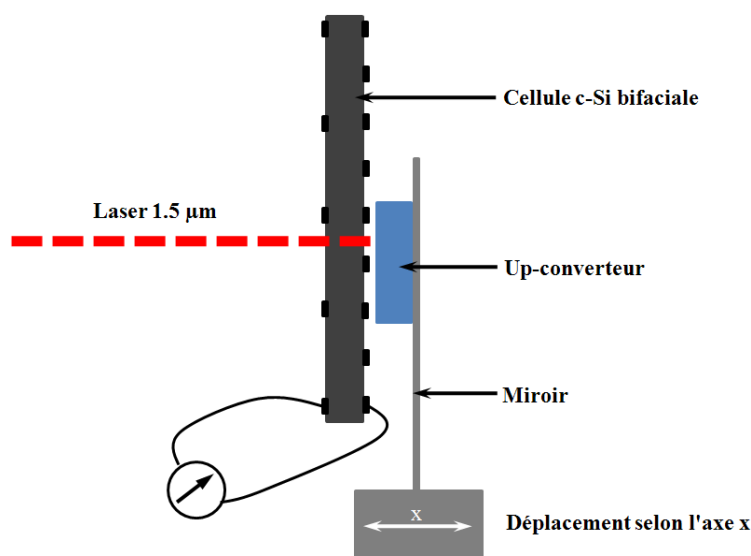


Figure V.4: Représentation du montage réalisé pour le couplage entre un matériau up-convertisseur et une cellule solaire bifaciale en silicium cristallin.

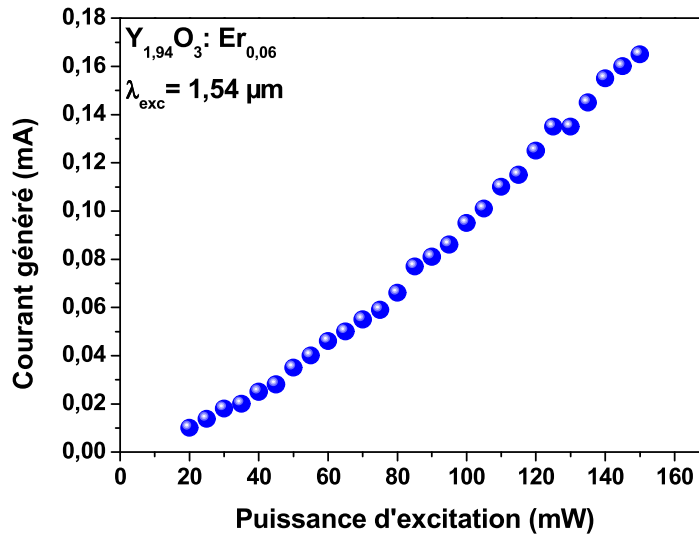
Dans une configuration idéale, la cellule utilisée devrait présenter des contacts transparents et le matériau up-convertisseur devrait être également recouvert de miroirs sur les côtés pour éviter les pertes par l'émission dans ces directions. De même, comme décrit dans le chapitre I, une couche d'isolant devrait être présente entre la cellule solaire et le matériau up-convertisseur.

Dans le cadre de cette expérience, l'objectif étant de démontrer la faisabilité du concept, les différents facteurs de pertes (réflexions, émission sur les côtés...) ont été négligés. La cellule utilisée est une cellule bifaciale en silicium cristallin fourni par G. Conibeer (ARC Photovoltaics Centre of Excellence, University of New South Wales, Sydney, Australia). Les contacts sont sous forme de grilles, sur les deux faces de la cellule. Le matériau up-convertisseur étudié est une pastille constituée d'un mélange solide composé de 80% en masse d' $Y_2O_3$  commercial (de pureté 4N) et de 20% de particules d' $Y_2O_3: Er^{3+}$  (3%) préparées par voie hydrothermale.

Notons que la composition de ce matériau ne correspond pas à la composition optimale définie dans le chapitre II, qui est de  $Y_2O_3$  3%  $Er^{3+}$ , 6%  $Yb^{3+}$  car les échantillons co-dopés ont été prévus pour des applications avec des cellules AsGa (qui permettent d'exploiter la fenêtre autour de 1 µm). Dans notre cas, la cellule bifaciale disponible et qui a été utilisée est une cellule en silicium cristallin (gap autour de 1100 nm) et ne permet d'exploiter que la fenêtre à 1.5 µm, d'où l'utilisation d'un échantillon dopé uniquement  $Er^{3+}$ .

Le miroir utilisé est un miroir d'argent.

Le résultat de cette étude est représenté sur la *Figure V.5*.



*Figure V.5: Génération de courant par une cellule en silicium cristallin sous excitation à 1,54 µm.*

Sans le matériau up-converteur, aucun courant n'est généré par la cellule sous excitation à 1,54 µm. En effet, le gap du silicium correspondant à 1100nm, les photons incidents n'ont pas l'énergie nécessaire pour être absorbés par la cellule. Ces photons sont donc transmis.

En présence de matériau up-converteur sur la face arrière, une génération de courant est alors observée et ce courant généré augmente avec la puissance d'excitation. En effet, les rayonnements infrarouge transmis par la cellule (laser à 1,54 µm dans ce cas) sont absorbés par le matériau up-converteur et par addition de photons, ce dernier le convertit en rayonnement de plus hautes énergies (980nm et lumière visible dans ce cas) qui, eux, sont suffisamment énergétiques pour être absorbés par la cellule. De plus le miroir placé à l'arrière du matériau permet de renvoyer toute la luminescence du matériau vers la cellule et d'éviter ainsi les pertes liées à l'émission dans tout l'angle solide.

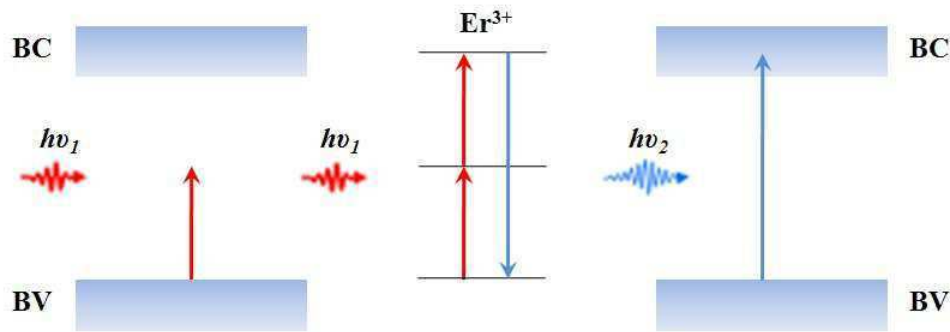


Figure V.6: Représentation schématique du processus de génération de courant par couplage entre un matériau up-converteur et une cellule solaire bifaciale.

D'une manière générale, le courant généré par une cellule solaire varie linéairement avec la puissance incidente. Cependant, les phénomènes d'up-conversion varient de manière non linéaire avec la puissance d'excitation (processus à deux ou trois photons). L'exploitation de la courbe  $I = f(P)$  devrait donc donner une information sur les processus mis en jeu dans le mécanisme d'up-conversion. En effet, pour une cellule, la réponse spectrale est constante à une longueur d'onde donnée. Si le matériau up-converteur émet à un domaine de longueur d'onde où la réponse spectrale est suffisamment importante, la variation de courant observée devrait traduire la variation d'intensité de luminescence du matériau up-converteur.

Les variations d'intensité de courant en fonction de la puissance d'excitation sont représentées sur la Figure V.7 avec une échelle Log-Log et une pente de 1.5 a été obtenue, en accord avec les résultats obtenus dans le chapitre II.

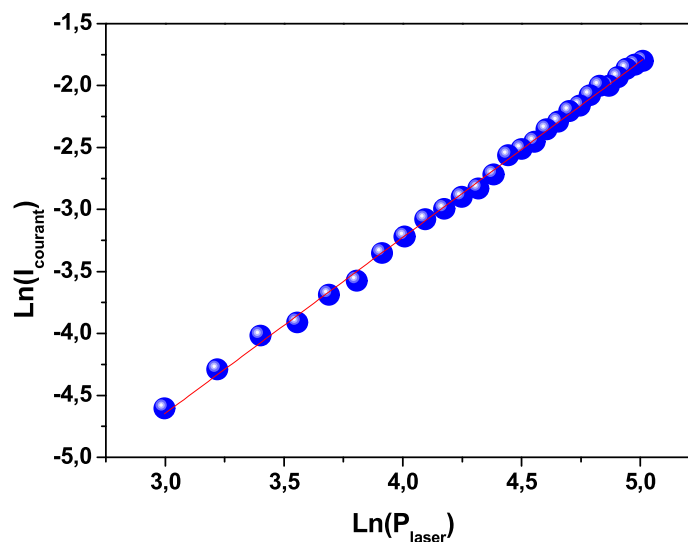


Figure V.7: Détermination du processus d'up-conversion mis en jeu par une mesure électrique réalisée sur la cellule en fonction de la puissance d'excitation.

Cette mesure montre que le processus d'up-conversion mis en jeu est un processus à 2 photons, ce qui signifie que l'émission se produit majoritairement à 980 nm, ce qui constitue un avantage car les phénomènes de pertes par thermalisation dans la cellule sont réduits.

#### IV. Effet de la température

Pour être efficaces, les matériaux up-converters utilisés en face arrière d'une cellule solaire nécessitent une densité d'excitation élevée atteinte par concentration solaire. Cette concentration du rayonnement solaire se traduira par un échauffement important du matériau. Pour cette raison, il est important d'étudier le comportement de celui-ci en fonction de la température.

L'oxyde d'yttrium est connu pour ses excellentes propriétés thermiques : température de fusion de 2410°C et conductivité thermique de  $0.33 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , ce qui assure la stabilité thermique du matériau. Cependant, les propriétés optiques des matériaux dépendent de la température. Une étude visant à déterminer l'évolution des propriétés optiques des matériaux en fonction de la température a été réalisée. Ainsi, le spectre d'up-conversion d'un même échantillon, constitué d'une pastille de microparticules d'oxyde d'yttrium ( $\text{Y}_{1.90}\text{O}_3$ : Er (4%), Yb (1%)) obtenu par voie hydrothermale, a été enregistré à différentes températures. Les résultats sont représentés sur la *Figure V.8*.

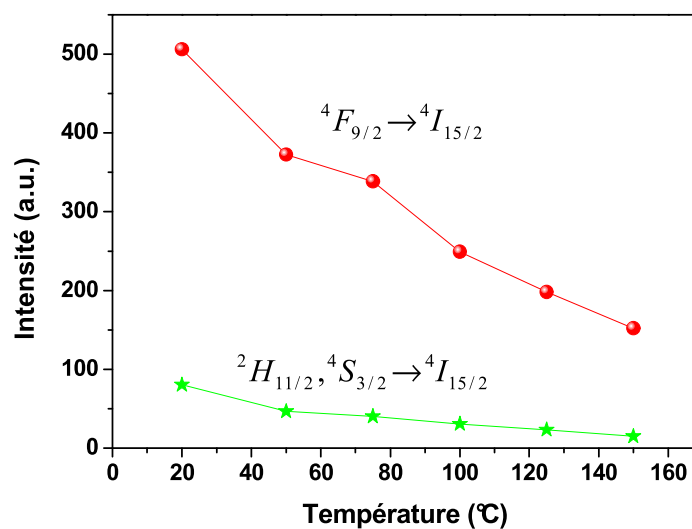


Figure V.8: Évolution des intensités de luminescence en up conversion de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ : Er (4%), Yb 1% en fonction de la température.

Lorsque la température augmente, l'intensité de luminescence diminue, à la fois pour la luminescence rouge ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ), et la luminescence verte ( ${}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ). Ce phénomène peut être expliqué par la relaxation multiphonon. En effet comme décrit dans le chapitre I, dans un processus de relaxation impliquant "p" phonons, la probabilité de relaxation multiphonon est donnée par<sup>[5][6][7]</sup> :

$$W_p(T) = W_p(0)[1 - \exp(-\hbar\omega/kT)]^{-p}$$

Avec  $W_p(0)$  la probabilité de relaxation multiphonon à 0K.

Deux paramètres sont à prendre en compte ; l'énergie de phonons de la matrice étudiée et la température. D'après cette expression, il apparaît que plus la température augmente, plus la probabilité de relaxation multiphonon augmente. De plus, plus les énergies des phonons sont faibles, plus l'effet de la température sur la relaxation multiphonon est important. Dans le cas de l'oxyde d'yttrium, comme l'énergie de phonon est faible ( $<600\text{cm}^{-1}$ ), on peut donc en déduire que cet effet non radiatif constitue une raison plausible pour l'extinction de la luminescence du matériau en fonction de la température.

Une comparaison entre l'effet de la relaxation multiphonon en considérant trois types de matrices ayant des énergies de phonons différentes a été réalisée dans la littérature et confirme l'hypothèse ci-dessus (Figure V.9).

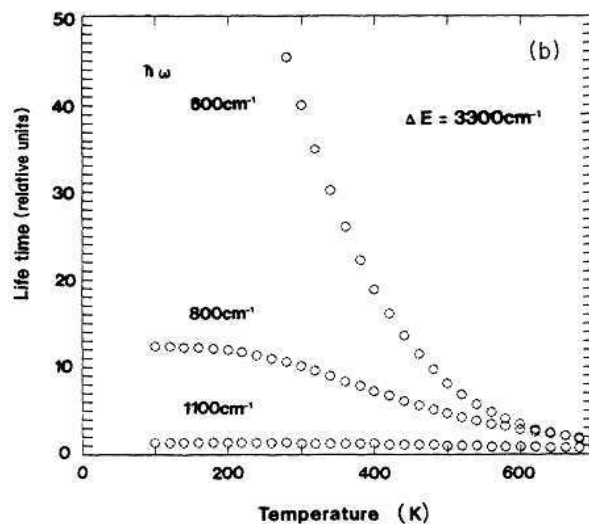


Figure V.9: Calcul de la variation de la durée de vie du niveau intermédiaire  ${}^4I_{11/2}$  en fonction de l'énergie de phonon de la matrice considérée et de la température<sup>[7]</sup>.



## V. Up-conversion sous illumination solaire

### V.1- Description des montages expérimentaux

D'une manière générale, les phénomènes d'up-conversion sont généralement mis en évidence par l'utilisation d'un rayon monochromatique, avec des densités de puissance très élevées comparées à la densité de puissance disponible dans le spectre solaire. Les matériaux étant prévus pour une application en photovoltaïque, une étude visant à déterminer leurs propriétés dans des conditions se rapprochant de leur utilisation finale doit être réalisée. Ainsi, l'étude portant sur les propriétés des matériaux sous illumination (infra-rouge) solaire a été effectuée. Les expériences ont été faites au laboratoire PROMES (CNRS, UPR 4521), au four solaire d'Odeillo, la source d'excitation étant un concentrateur solaire dont le montage expérimental est représenté sur la *Figure V.10*.

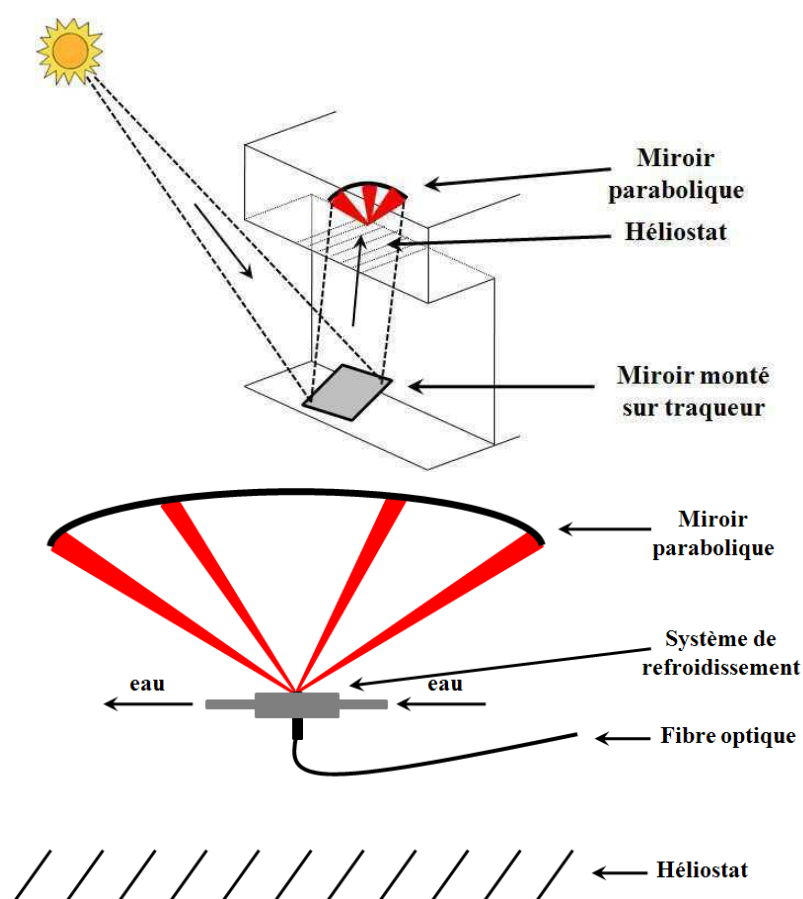
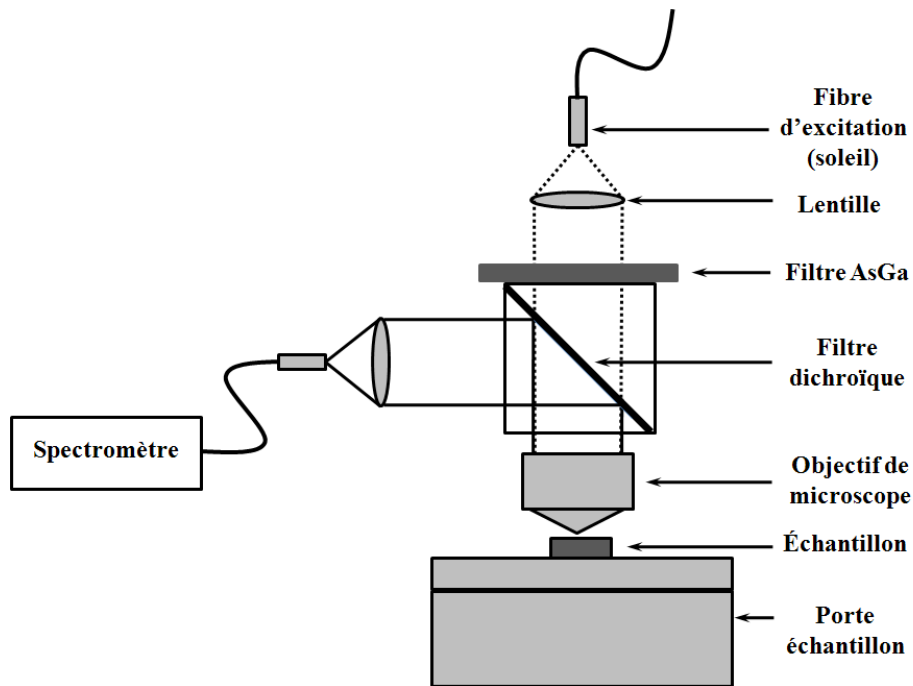


Figure V.10: Représentation schématique du concentrateur solaire du laboratoire PROMES à Odeillo, utilisé comme source d'excitation.

Le concentrateur solaire est composé d'un miroir monté sur un traqueur permettant de réfléchir la lumière du soleil vers un miroir parabolique permettant de concentrer la lumière

du soleil en son point focal. Une fibre optique équipée d'un système de refroidissement à eau est placée au point focal du miroir parabolique afin de déporter le faisceau vers un montage optique. Un héliostat situé entre le premier miroir et le miroir parabolique permet de contrôler la densité de puissance injectée dans la fibre optique.

Le montage optique utilisé est en géométrie confocale analogue à celui représenté sur la *Figure V.11*.



*Figure V.11: Schéma du montage utilisé pour la caractérisation sous rayonnement solaire des matériaux up-converters.*

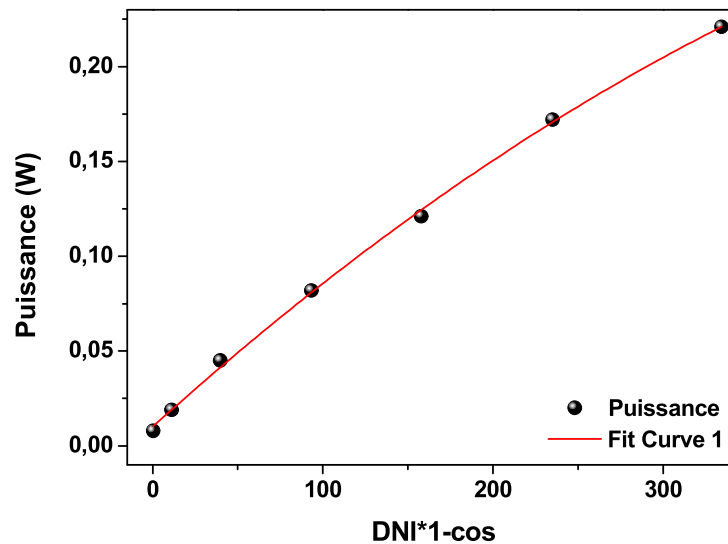
Afin de se rapprocher de la configuration du dispositif final (*Figure V.1*), des wafers de silicium et d'arséniure de gallium ont été utilisés comme filtre afin de couper la partie visible du spectre solaire. Ces matériaux ont été choisis car utilisés pour la fabrication de cellules solaires.

Deux types d'échantillons ont été ainsi caractérisés: un matériau très performant qui est une vitrocéramique mise au point par Auzel (le "père" de l'up-conversion) et un de nos échantillons ( $Y_2O_3: Er4\%, Yb1\%$ ) obtenu par voie hydrothermale.

## V.2- Résultats

### V.2-1) Calibration de la puissance d'excitation

Lors de cette expérience, la puissance d'excitation (en sortie de fibre) dépend de deux paramètres qui sont l'irradiance du soleil (DNI : Direct Normal Irradiance) et l'ouverture des volets de l'héliostat. Une relation permettant de relier ces deux paramètres à la puissance en sortie de fibre a du être établie. Pour cela, la mesure de la puissance a été réalisée pour différentes ouvertures des volets et pour différents DNI. Les résultats sont représentés sur la *Figure V.12*.



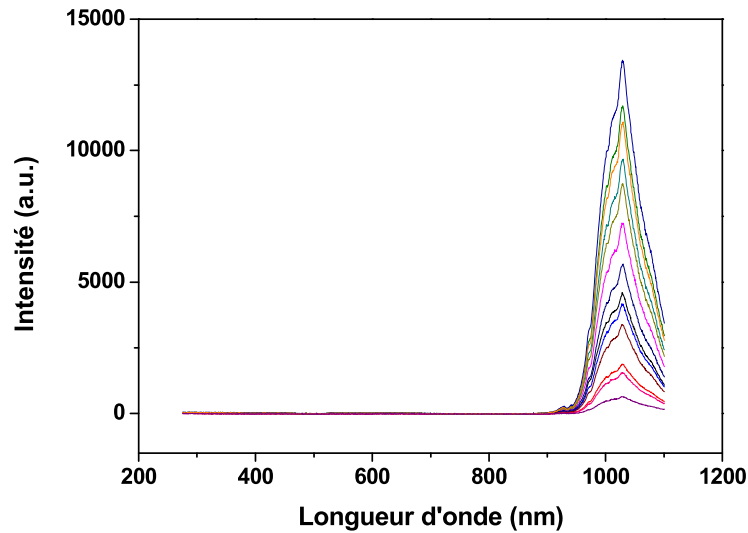
*Figure V.12: Variation de la puissance d'excitation en sortie de fibre en fonction de l'angle d'ouverture de l'héliostat et de l'irradiance du soleil.*

Un ajustement des résultats expérimentaux à une fonction polynomiale a pu être réalisé (ligne continue sur la courbe). Pour la suite, cette fonction sera donc utilisée pour calculer la puissance en sortie de fibre à partir de la DNI et de l'ouverture des volets.

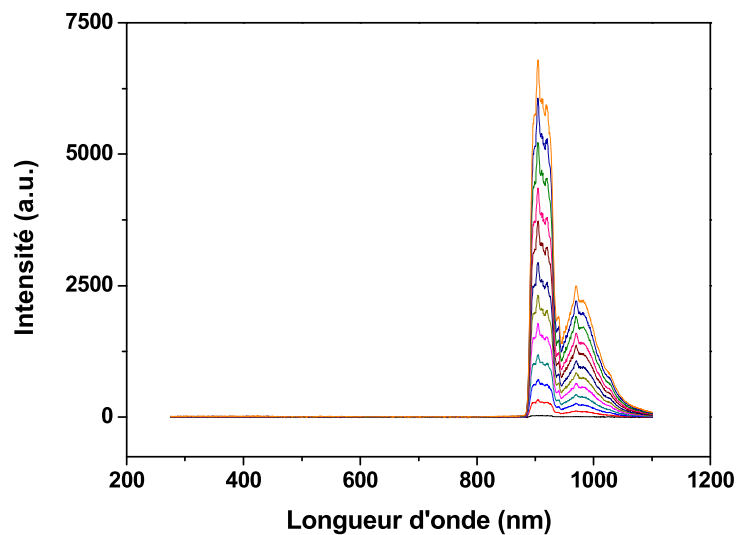
### V.2-2) Caractérisation des filtres en AsGa et en silicium

Comme précédemment décrit dans le paragraphe VII.1, des wafers en Silicium et en AsGa ont été utilisés comme filtre pour se rapprocher de la configuration des cellules visées. La transmission de ces filtres a donc été caractérisée dans la configuration de l'expérience (*Figure V.11*) Pour cela nous avons remplacé le matériau up-convertteur par un échantillon de référence (une pastille d' $Y_2O_3$  non dopé préparée de la même manière que tous les autres

échantillons). Les spectres enregistrés à différentes puissances sont représentés sur les *Figure V.13* et *Figure V.14*.



*Figure V.13 : Spectres obtenus avec le filtre en silicium cristallin sous rayonnement solaire concentré, à différentes puissances d'excitation.*



*Figure V.14: Spectres obtenus avec le filtre en arséniure de gallium cristallin sous rayonnement solaire concentré, à différentes puissances d'excitation.*

La *Figure V.13* montre que sous excitation par une lumière blanche, à forte densité de puissance, le filtre en silicium a une transmission non nulle dans le proche infra-rouge, qui est liée à son gap indirect. De plus, l'intensité de la bande enregistrée est très élevée et se

recouvre avec une des bandes de luminescence de nos matériaux (980nm). Pour ces raisons, l'utilisation du filtre en silicium a été abandonnée.

La Figure V.14 représente la transmission du filtre en AsGa en fonction de la puissance d'excitation. On observe que le filtre coupe bien la partie du spectre solaire qui possède une énergie supérieure ou égale à son gap et transmet les rayonnements dont les énergies sont insuffisantes pour être absorbées. On observe également que l'intensité du spectre transmis varie en fonction de la puissance d'excitation. Ces résultats correspondent aux comportements attendus pour les cellules bifaciales. Pour la suite, les mesures ont donc été réalisées exclusivement avec les filtres en AsGa.

### V.2-3) Mesure d'up-conversion sous rayonnement solaire

Peu de mesures d'up-conversion sous excitation polychromatique ont été rapportées dans la littérature, la plupart concernent des matériaux organiques<sup>[8][9]</sup>. Dans notre cas, la source lumineuse utilisée est constituée du rayonnement solaire concentré grâce au dispositif décrit dans le paragraphe V.1.

Plusieurs types d'échantillons ont été testés lors de ces mesures mais les meilleurs résultats ont été obtenus sur la vitrocéramique<sup>[10]</sup> mise au point au CNET par F. Auzel. Les résultats suivants ont donc été principalement obtenus avec ce matériau.

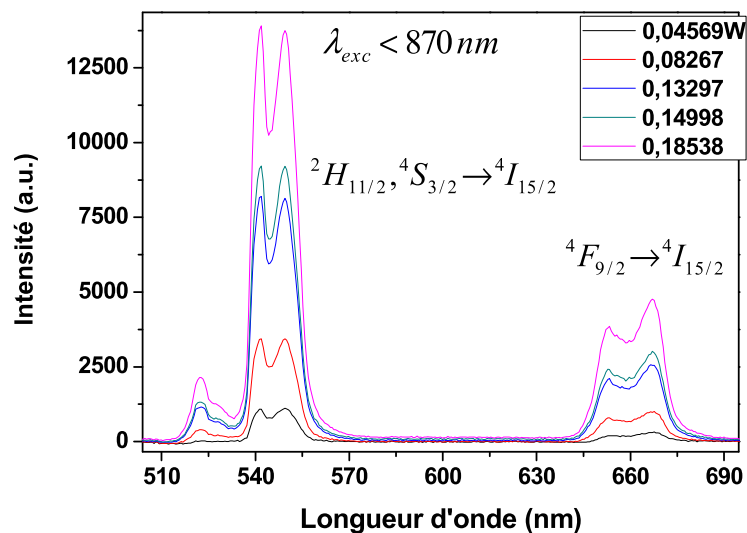


Figure V.15: Variation du spectre d'up-conversion de la vitrocéramique sous excitation solaire ( $\lambda_{exc} < 870 \text{ nm}$ ), en fonction de la puissance d'excitation.

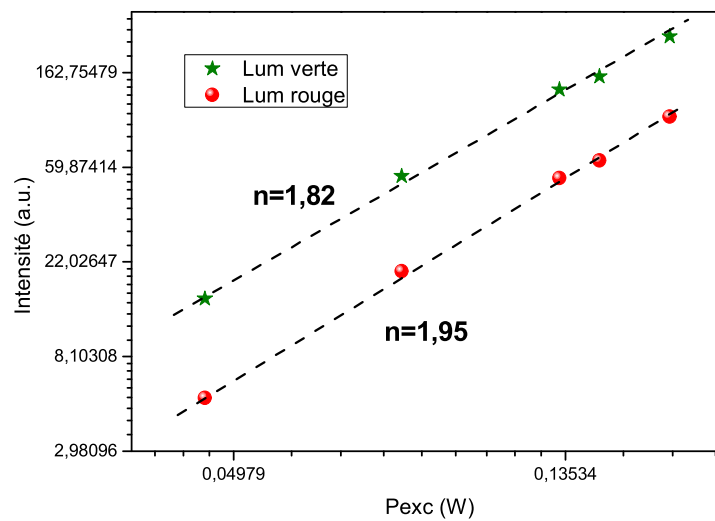


Figure V.16: Intégration de la luminescence en fonction de la puissance d'excitation.

Sous excitation infrarouge non monochromatique ( $\lambda < 870\text{nm}$ , le gap de l'AsGa), de l'échantillon, l'émission est identique à celle obtenue par excitation monochromatique.

L'intensité des spectres de luminescence est représentée, en échelle Log-Log, en fonction de la puissance d'excitation sur la Figure V.16, ce qui nous permet de montrer une variation quadratique de l'émission avec la puissance d'excitation.

Notons qu'actuellement, cette vitrocéramique est le matériau le plus performant à la disposition du laboratoire.

Une expérience similaire a également été réalisée sur l'un de nos échantillons ( $\text{Y}_{1,9}\text{O}_3$ : Er (4%), Yb 1%) et l'up-conversion, bien que faible, a été également observée (Figure V.17).

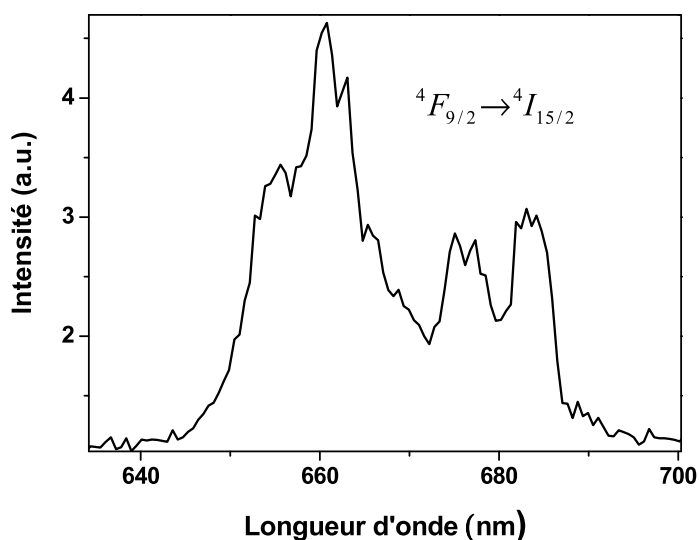


Figure V.17: Spectre d'up-conversion obtenu sur un échantillon  $Y_2O_3: Er (4\%), Yb (1\%)$  sous excitation solaire avec  $\lambda_{exc} < 870nm$ .

## VI. Conclusions

Les formes, ainsi que les morphologies des matériaux obtenus étant différentes, il est difficile de définir un critère permettant de les comparer. Le critère idéal utilisé pour la comparaison de différents matériaux est le rendement absolu, cependant, pour les deux familles de matériaux la détermination de ce paramètre reste très difficile et n'a pas pu être réalisée. En effet la détermination du rendement absolu sur poudre n'a pas pu être réalisée jusqu'à présent en raison des phénomènes de diffusion multiple. De la même manière, la calibration absolue d'un montage en confocal n'a jamais été réalisée.

Une comparaison en termes d'intensité de luminescence a donc été effectuée d'une part, entre les particules de différentes tailles et d'autre part, entre les couches obtenues par spin-coating et les couches obtenues par ALD. Il a été démontré que les particules obtenues par voie hydrothermale ( $\sim 5 \mu m$ ) présentent de meilleures propriétés optiques que les particules obtenues par précipitation homogène. De la même manière, pour une épaisseur équivalente, les couches déposées sur un substrat en or par ALD sont meilleures que les couches déposées sur silicium par enduction centrifuge.

Le couplage entre le matériau up-convertteur (pastille composée des particules obtenues par voie hydrothermale et de poudre commerciale d' $Y_2O_3$ ) et une cellule solaire bifaciale, dans la configuration de la cellule finale visée a été réalisé et a permis de valider le

concept up-conversion / photovoltaïque. En effet, lors de cette expérience, le prototype a permis d'observer une génération de courant sous une excitation à 1.54  $\mu\text{m}$ , longueur d'onde qui n'est généralement pas absorbée par une cellule en silicium cristallin.

Une expérience sous concentration solaire a également permis de démontrer que le phénomène d'up-conversion peut se produire, dans la même configuration que la cellule finale, sous un flux concentré du spectre solaire.



## **Bibliographie**

- [<sup>1</sup>] F. Auzel and D. Pecile, *Journal of Luminescence* 8 (1973) 32-43
- [<sup>2</sup>] S. Ivanova and F. Pellé, *Journal of the Optical Society of America B* 26 (2009) 1930-1938
- [<sup>3</sup>] G. Mie, *Annalen der Physik (Leipzig)* 25 (1908) 377-445
- [<sup>4</sup>] Y. Wei, J. Shen and H. Yu, *Particuology* 7 (2009) 76-82
- [<sup>5</sup>] C. B. Layne, W.H. Lowdermilk and M. J. Weber, *Physical Review B* 45 (1992) 4620-4625
- [<sup>6</sup>] M. D. Shinn, W. A. Sibley, M.G. Drexhage and R.N. Brown, *Physical Review B* 27(1983) 6635-6648
- [<sup>7</sup>] S. Tanabe, S. Yoshii, K. Hirao and N. Soga, *Physical Review B* 16 (1977) 10-16
- [<sup>8</sup>] S. Balushev, T. Miteva, V. Yakutkin, G. Nelles, A. Yasuda and G. Wegner, *Physical Review Letters* 97 (2006) 143903
- [<sup>9</sup>] S. Balushev, V. Yakutkin, G. Wegner, T. Miteva, G. Nelles, A. Yasuda, S. Chernov, S. Aleshchenkov and A. Cheprakov, *Applied Physics Letters* 90 (2007) 181103
- [<sup>10</sup>] F. Auzel, D. Pecile and D. Morin, *Journal of Electrochemical Society* 122 (1975) 101-107.

## **Conclusion générale**



L'objectif de cette thèse a été centré sur l'élaboration et la caractérisation d'oxyde d'yttrium (co-)dopé  $\text{Er}^{3+}$  ( $\text{Yb}^{3+}$ ) sous différentes formes afin d'en étudier les propriétés d'up-conversion, et en vue d'une application en photovoltaïque.

Dans un premier temps, le matériau a été étudié sous forme de particules sphériques non agglomérées et relativement monodisperses. Cette étude a montré que l'obtention des particules, respectant les contraintes morphologiques fixées nécessite une grande attention portée à la chimie utilisée. En effet, parmi le grand nombre de méthodes de synthèse chimique, seules la synthèse hydrothermale et la méthode de synthèse par précipitation homogène ont permis d'obtenir les morphologies désirées. L'utilisation de ces deux protocoles de synthèses, a également permis d'obtenir des particules, qui, en plus de respecter les contraintes imposées, présentent différentes tailles, ce qui nous a permis d'étudier l'effet de taille des particules sur les propriétés optiques. Ainsi, pour des particules de même composition, obtenues par précipitation homogène, l'intensité d'up-conversion augmente avec la taille des particules.

La comparaison des spectres obtenus sur les particules synthétisées par les deux méthodes avec celui d'un monocristal a permis de déterminer que l'environnement des ions erbium, dans les particules, est le même que celui des ions dans un monocristal. Les études de dynamiques de fluorescence, réalisées sur les différents échantillons ont également montré que d'une manière générale, les phénomènes de transfert d'énergies non radiatifs sont beaucoup plus importants dans les particules, comparé au monocristal, et les transferts sont d'autant plus importants que les particules sont petites.

Dans un deuxième temps, le matériau a été étudié sous forme de couches minces, déposées par enduction centrifuge. Cette étude a permis de définir une procédure pour l'élaboration de couches minces d'oxyde d'yttrium de bonnes qualités par une chimie en voie aqueuse. Ainsi, une étude sur la chimie de la résine a permis d'identifier les meilleures formulations et des études sur les procédures de dépôts ont permis de définir les conditions optimales de dépôts. Des multicouches d'oxyde d'yttrium dopé erbium d'épaisseur avoisinant 230 nm ont donc été obtenues par l'utilisation d'acide citrique et d'acide malique comme agents complexants. La caractérisation spectroscopique des couches a montré que d'une manière générale, les multi-couches obtenues par ces deux voies, présentent des propriétés spectroscopiques comparables et que l'intensité d'up-conversion augmente avec la cristallinité de la couche.

Des études exploratoires sur l'exaltation des propriétés d'up-conversion par l'utilisation de structures résonantes ont également été réalisées. Pour cela, des couches mixtes  $\text{YF}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$  ont été déposées par ALD sur un miroir d'or, puis, des structures résonantes périodiques ont été déposées à la surface. L'origine du fluor et donc de la phase fluorée, lors des dépôts, n'a pas été clairement identifiée mais les résultats des analyses SIMS et XPS semblent indiquer qu'une pollution des réactifs initiaux, principalement, du précurseur d'yttrium pourrait en être à l'origine. Les deux phases constituant les couches obtenues étant de bons matériaux up-converters, les études réalisées sur ces couches restent valables.

Deux types de couches et quatre structures différentes ont été étudiés. Des facteurs d'exaltation de l'ordre de 14 à 35 ont été obtenus, par comparaison avec une couche de référence déposée sur verre.

Après ces aspects élaborations et caractérisations des différents types de matériaux, une étude visant à déterminer le comportement des matériaux, dans les conditions d'application visées a été réalisée. Ainsi, un couplage entre un matériau up-convertisseur et une cellule bifaciale a permis la génération de courant, par un faisceau monochromatique non absorbé par la cellule, même si l'intensité du courant obtenu reste faible. Une étude sur l'évolution des propriétés optiques en fonction de la température a permis de démontrer que l'intensité de luminescence up-convertie des matériaux diminue lorsque la température augmente, cependant, ces variations restent modérées dans le domaine de température envisagé. Enfin, une étude sous flux solaire concentré a permis de démontrer que l'up-conversion, dans la configuration de cellule envisagée est possible sous excitation solaire concentrée. Il est important de souligner que ce type de résultat est obtenu pour la première fois avec ce type de matériaux. Ce résultat confirme que le concept d'up-conversion appliqué au photovoltaïque est réalisable.

Plusieurs perspectives pourraient être envisagées pour la suite de ce travail. En premier lieu, pour les particules à morphologie contrôlée, des études visant l'optimisation de la cristallisation des particules pourraient être envisagées. En effet, comme nous l'avons démontré, la cristallinité des matériaux joue un rôle important au niveau des propriétés optiques. L'idéal serait donc de parvenir à des particules monocristallines car cela permettrait de bénéficier, à la fois de meilleures propriétés optiques mais également d'une grande marge de manœuvre en terme de mise en œuvre des matériaux (dispersion dans un polymère, dans

un liquide d'indice...). Un mélange de particules contenant des dopants de différentes natures pourrait également être réalisé afin d'exploiter une bande plus large du spectre solaire.

Concernant les matériaux sous formes de couches minces, des études supplémentaires doivent être réalisées afin d'optimiser les différents paramètres impliqués dans ces structures : épaisseur de la couche active, concentration, optimisation des nanostructures d'or afin d'exploiter non seulement la résonance autour de  $1.5 \mu\text{m}$  mais également dans le visible, afin d'exalter à la fois l'absorption et l'émission du matériau.

Enfin, la réalisation d'un démonstrateur constitue une perspective envisageable à moyen terme.



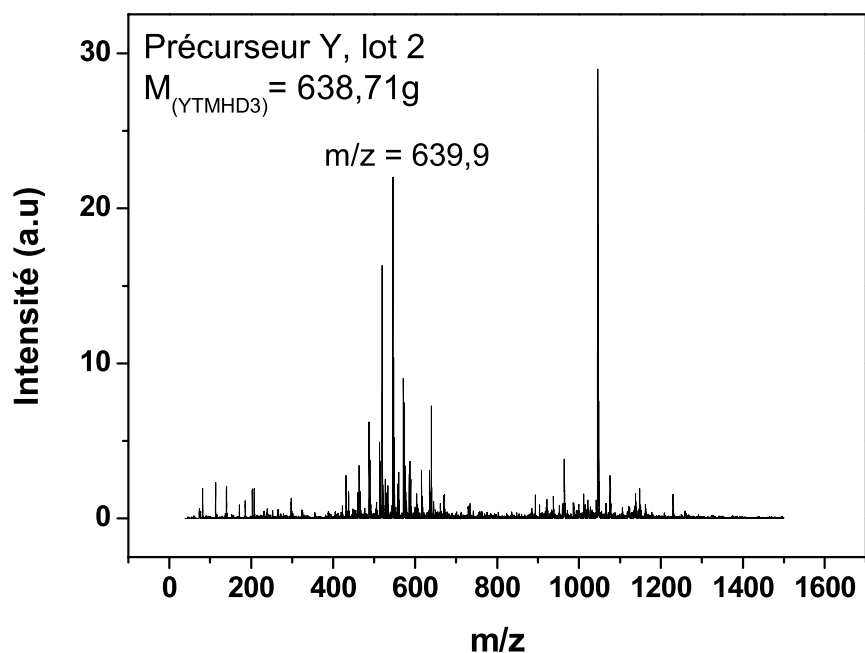
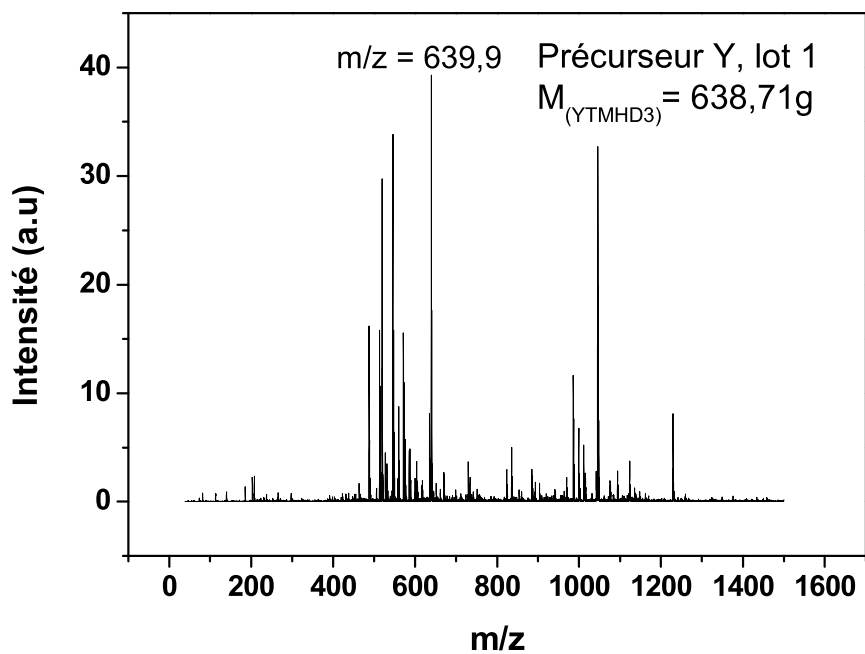
## **Annexes**







## Annexe II : Spectres de masse obtenus avec les précurseurs d'yttrium utilisé en ALD



L'objectif de ce travail est d'étudier un matériau up-converteur sous différentes formes capable d'étendre l'utilisation du spectre solaire par les cellules photovoltaïques existantes.  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$  ( $\text{Yb}^{3+}$ ) a été choisi comme matériau up-converteur et a permis d'étudier les propriétés d'up-conversion de ce matériau sous forme de particules sphériques monodisperses et sous forme de couches minces. Deux méthodes de synthèses : la synthèse par précipitation homogène et la synthèse par voie hydrothermale, ont permis d'obtenir les particules respectant les contraintes morphologiques prédéfinies. L'étude de ce matériau sous forme de particules a permis de déterminer l'influence des différents paramètres physiques et chimiques sur les propriétés d'up-conversion. Les couches minces d'oxyde d'yttrium ont été obtenues par spin-coating. La comparaison des propriétés de ces deux formes de matériaux a permis de démontrer que pour la même puissance d'excitation, les intensités de luminescence mesurées sur les couches sont beaucoup plus faibles que celles des particules; cependant, une étude réalisée sur la nanostructuration de couches minces d' $\text{YF}_3$  a permis de démontrer une exaltation des propriétés de luminescence des couches minces, grâce à l'interaction des ions émetteurs avec les structures métalliques résonantes. Des études réalisées en vue de l'application de l'up-conversion au photovoltaïque (génération de courant dans une cellule bifaciale c-Si par excitation sub-bandgap, mesures en fonction de la température, up-conversion sous excitation solaire) ont démontré la faisabilité du concept et ont permis de conclure que la réalisation du concept up-conversion/photovoltaïque doit encore passer par l'optimisation des matériaux up-converteur.

**Mots-clés:** up-conversion, oxyde,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , particules sphériques, spin-coating, terres rares, spectroscopie, photovoltaïque.

The aim of this work is the study of an up-converter under various forms, able to enhance the absorption of the solar spectrum in photovoltaic cells.  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$  ( $\text{Yb}^{3+}$ ) was chosen as up-converter. This material has been studied in different forms: monodisperse spherical particles and thin films. Two routes of synthesis: homogeneous precipitation method and hydrothermal synthesis, allowed us to obtain particles respecting the predefined morphological constraints. The study of this material in the form of particles allowed us to determine the effects of various physical and chemical parameters on the up-conversion property. Yttrium oxide thin films were obtained by spin-coating. Comparison made between properties of materials with these two forms allowed us to demonstrate that at the same excitation power, measured luminescence intensity of films is much weaker than those of the particles; however, the integration of films into resonant structures leads to a strong enhancement of the luminescence properties. Studies on application of up-conversion in the photovoltaic (generation of current in a bifacial c-Si solar-cell by sub-bandgap excitation, temperature effects, up-conversion under solar spectrum excitation) demonstrated the feasibility of the concept and allowed us to conclude that to reach the realization of the up-conversion/photovoltaic concept, optimization of up-converter must be done.

**Keywords:** up-conversion, oxide,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , spherical particles, spin-coating, rare earth, spectroscopy, photovoltaic.