



**HAL**  
open science

# Étude de la structure et des propriétés optiques de couches minces d'oxydes d'étain dopés avec des terres rares (Ce, Tb, Yb)

Florent Hild

► **To cite this version:**

Florent Hild. Étude de la structure et des propriétés optiques de couches minces d'oxydes d'étain dopés avec des terres rares (Ce, Tb, Yb). Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Lorraine, 2016. Français. NNT : 2016LORR0294 . tel-01541604

**HAL Id: tel-01541604**

**<https://theses.hal.science/tel-01541604>**

Submitted on 19 Jun 2017

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Physique

Présentée par :

**Florent HILD**

---

## **Etude de la structure et des propriétés optiques de couches minces d'oxydes d'étain dopés avec des terres rares (Ce, Tb, Yb)**

---

Thèse soutenue publiquement le 16 décembre 2016 à Nancy devant le jury composé de :

Président :	A.SLAOUI	Directeur de recherche	ICUBE-Strasbourg
Rapporteurs :	A-M. JURDIC	Directrice de recherche	ILM – Lyon
	C. LABBE	Maître de Conférences	CIMAP – Caen
Examineur :	G. PATRIARCHE	Directeur de recherche	C2N – Paris
Directeur de thèse :	M. VERGNAT	Professeur	IJL – Nancy
Invité :	X. DEVAUX	Chargé de recherche	IJL - Nancy

*Institut Jean Lamour, UMRS CNRS 7168*

*Université de Lorraine – Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique*



# Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe Nanomatériaux de l'Institut Jean Lamour. J'adresse dans un premier temps mes plus sincères remerciements à Michel Vergnat et Xavier Devaux pour leur encadrement, leur confiance et leur soutien tout au long de ces trois années. Michel, merci pour ton aide inestimable, en particulier dans les moments difficiles où je voyais du silicium partout. Mon travail doit beaucoup à ta patience et ton expérience de l'élaboration. Xavier, je te remercie de m'avoir appris que l'élaboration de matériaux, c'est aussi de la chimie. Merci également d'avoir su trouver les mots pour me donner confiance lors des moments pénibles de la rédaction.

Je remercie sincèrement les rapporteurs, Anne-Marie Jurdyc et Christophe Labbé, pour le temps qu'ils ont consacré pour décortiquer ce travail. Je remercie également Gilles Patriarche, et Abdelilah Slaoui d'avoir accepté d'examiner ma thèse et de participer au jury.

Je souhaite aussi remercier les autres membres de la petite équipe Nanomatériaux, avec d'abord Hervé Rinnert, pour son accueil, sa pédagogie et ses conseils précieux, notamment en optique. Merci également à Mathieu Stoffel pour sa sympathie. Enfin, un grand merci à Alexandre Bouché, pour les multiples discussions, p'tits cafés, et aussi pour les nombreuses heures passées ensemble durant l'élaboration des échantillons.

Mon sujet de thèse a nécessité d'aborder de nombreuses techniques de caractérisation. Je remercie donc Pascal Boulet pour son aide en diffraction, Sylvie Robert pour la réflectométrie (mais surtout sa bonne humeur), Denis Mangin pour ses mesures en SIMS, et enfin Cédric Carteret pour les mesures optiques au LCPME.

Je tiens à remercier Rémi Demoulin qui m'a permis d'améliorer ma compréhension du dopage au terbium par ses quelques mois passés au laboratoire.

Merci à tous les collègues enseignants de la Faculté des Sciences avec qui j'ai pu partager les joies de l'enseignement : Mathieu, Sébastien, Pierre et Claude. Merci particulièrement à Hélène qui m'a permis de faire des expériences sympas en collègue.

La vie de thésard permet de partager les joies et les peines de la vie de jeune chercheur avec ses homologues. Merci à Christopher, Dimitris, Sarah, Julien, Vincent, Hanna, Fahad et Ayoub, qui m'ont suivi ou précédé dans le dur labeur de thésard. En particulier je remercie tous ceux, qui à un moment ou à un autre, ont partagé mon bureau : Damien (qui m'a permis de connaître la tête qu'on fait quand on apprend qu'on va être papa), Jennifer, Sébastien et Arnaud. Mention spéciale à Seb, à qui il revient de protéger Le Fauteuil de la 104.

Je remercie très sincèrement tous mes amis avec qui j'ai beaucoup partagé durant ces trois années : Thomas (que je suis presque partout depuis la 6<sup>e</sup>), Mama (ma jumelle d'estomac), Looch (le plus américain de tous), mais aussi Tomu, Momo, Matthias, Clothilde et Marty. Je remercie

tout particulièrement l'équipe éphémère de R2 des FDV : Ysée la carpette, Quiche, Nn, Cap'taine Toinou, Bechounet, Biquet, Alex et Ced (pour la camionnette embourbée). Merci plus généralement à tout le club des FDV, pour tous ces moments sportifs ou non.

Je tiens à remercier du fond du cœur ma famille et ma belle-famille, qui m'ont soutenu et toujours fait confiance depuis le début de mon cursus universitaire. Merci d'avoir toujours été là. Enfin je remercie Marine, pour son soutien inestimable (même si elle en doute), du premier jour jusqu'au jour J.

Merci pour tout !



# Table des matières

<b>Introduction Générale</b> .....	<b>10</b>
<b>Chapitre 1 - Etude Bibliographique</b> .....	<b>13</b>
1.1 La science des matériaux pour l'économie d'énergie .....	13
1.1.1 Photovoltaïque : la conversion photonique .....	13
1.1.2 Matériaux pour l'éclairage .....	17
1.2 L'oxyde transparent conducteur SnO <sub>2</sub> .....	18
1.2.1 Généralités sur les oxydes transparents conducteurs .....	18
1.2.2 Les oxydes d'étain .....	20
1.2.3 Luminescence de l'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> .....	23
1.3 Propriétés optiques des terres rares .....	25
1.3.1 Structure électronique des terres rares .....	25
1.3.2 Règles de sélection .....	27
1.3.3 Mécanismes de transfert d'énergie .....	29
1.4 Propriétés optiques des terres rares dans les oxydes d'étain .....	30
1.4.1 Cérium .....	31
1.4.2 Terbium .....	32
1.4.3 Ytterbium .....	34
1.4.4 Stannate de terre rare .....	36
1.5 Objectifs de la thèse .....	37
<b>Chapitre 2 - Techniques expérimentales</b> .....	<b>38</b>
2.1 Elaboration et traitement thermique des échantillons .....	38
2.1.1 Enceinte d'évaporation sous ultravide .....	38
2.1.2 Présentation de la technique d'évaporation des films minces .....	39
2.1.3 Détermination de la composition de l'échantillon .....	40
2.1.4 Etalonnage de la cellule d'effusion .....	41
2.1.5 Traitement thermique des échantillons .....	42
2.2 Techniques de caractérisation structurale des échantillons .....	43
2.2.1 Spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) .....	43
2.2.2 La Microscopie Electronique .....	44
2.2.3 Microscopie électronique à transmission .....	46

---

2.2.4 Spectroscopie de photoémission X (XPS) .....	57
2.2.5 Diffraction des rayons X.....	59
2.3 Techniques de caractérisation vibrationnelle.....	60
2.3.1 Spectroscopie de diffusion Raman .....	60
2.3.2 Spectroscopie d'absorption infrarouge .....	61
2.3.3 Modes de vibration dans les oxydes d'étain .....	62
2.4 Techniques de caractérisation optique .....	64
2.4.1 Transmission UV-Visible .....	64
2.4.2 Spectroscopie de photoluminescence .....	65
<b>Chapitre 3 - Etudes structurale et optique de couches minces de SnO<sub>2</sub> .....</b>	<b>70</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>70</b>
3.1 Processus d'oxydation de SnO vers SnO <sub>2</sub> .....	70
3.1.1 Approche cristallographique.....	71
3.1.2 Approche vibrationnelle.....	82
3.2 Microstructure des films de SnO <sub>x</sub> recuits à l'air .....	84
3.2.1 Microstructure et adhérence .....	84
3.2.2 Interaction entre SnO <sub>x</sub> et le substrat lors du recuit à l'air .....	90
3.3 Analyse par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie.....	93
3.3.1 Constat .....	93
3.3.2 Etude de super-réseau SiO <sub>2</sub> /SnO <sub>x</sub> .....	95
3.4 Propriétés optiques de l'oxyde d'étain.....	103
3.4.1 Evolution de la bande interdite .....	103
3.4.2 Propriétés de luminescence des films de SnO <sub>2</sub> .....	105
<b>Conclusions du chapitre.....</b>	<b>111</b>
<b>Chapitre 4 - Dopage optique de couches minces de SnO<sub>2</sub> avec des terres rares ..</b>	<b>112</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>112</b>
4.1 Influence du dopage sur la structure des films.....	113
4.1.1 Structure cristallographique .....	113
4.1.2 Caractérisation vibrationnelle de SnO <sub>2</sub> dopé avec des terres rares.....	118
4.1.3 Influences des terres rares sur la microstructure des films .....	120
4.1.4 Bilan des analyses structurale et microstructurale .....	132
4.2 Caractérisation par spectroscopie de photoluminescence des films dopés au cérium .....	132
4.2.1 Activation optique des ions Ce <sup>3+</sup> .....	133

---

4.2.2 Mécanismes d'excitation.....	136
4.2.3 Influence des propriétés d'élaboration.....	137
4.2.4 Conclusions sur les propriétés d'émission du cérium.....	138
4.3 Propriétés optiques des films dopés au terbium.....	139
4.3.1 Absorption optique des films dopés au terbium.....	139
4.3.2 Caractérisation par spectroscopie de luminescence.....	140
4.3.3 Conclusions sur les propriétés d'émission du terbium.....	152
4.4 Caractérisation par spectroscopie de photoluminescence des films dopés à l'ytterbium.....	153
4.4.1 Activation optique des ions ytterbium.....	153
4.4.2 Mécanismes d'excitation des ions $\text{Yb}^{3+}$ .....	155
4.4.3 Rendement quantique des films.....	157
4.4.4 Influence de la concentration d'ytterbium sur la luminescence.....	158
4.4.5 Effet de la température de mesure sur l'émission optique de l'ytterbium.....	160
4.4.6 Conclusions sur les propriétés d'émission de l'ytterbium.....	162
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>164</b>
<b>Annexe 1 : Détermination de la vitesse d'évaporation en fonction de la température.....</b>	<b>167</b>
<b>Annexe 2 : Liste des échantillons étudiés.....</b>	<b>169</b>
<b>Annexe 3 : Diagrammes d'Ellingham.....</b>	<b>170</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>171</b>



# Introduction Générale

L'année 2015 a vu 195 pays adopter pour la première fois un accord commun sur le climat, lors de la 21<sup>ème</sup> conférence des parties (COP 21). L'objectif affiché de cet accord est de contenir le réchauffement climatique à 2°C d'ici 2100. Cet objectif ambitieux nécessite notamment de mettre au point des matériaux innovants qui permettraient de respecter ces objectifs environnementaux.

L'oxyde stannique ( $\text{SnO}_2$ ) est un oxyde transparent conducteur (TCO pour « *transparent conductive oxide* »), qui allie une faible résistivité à une haute transparence au domaine visible du spectre électromagnétique. Les TCO sont généralement utilisés comme électrode transparente pour des applications optoélectroniques comme les affichages à écran plat, les panneaux solaires photovoltaïques ou plus généralement tout dispositif nécessitant un contact électrique ne réduisant pas le passage de photons du domaine visible. Les propriétés électriques de  $\text{SnO}_2$  sont généralement améliorées par un dopage par des impuretés extrinsèques. Ainsi, l'oxyde d'étain dopé au fluor fait partie des oxydes conducteurs transparents les plus connus. Ce matériau peut d'un autre côté être fonctionnalisé par des impuretés comme des terres rares pour devenir un matériau luminophore. Il pourrait alors être utilisé comme émetteur de lumière pour l'éclairage, mais aussi comme convertisseur photonique sur les panneaux solaires photovoltaïques.

Le domaine de l'éclairage a très longtemps été dominé par les ampoules incandescentes inventées par Edison en 1879. Ces ampoules possèdent aujourd'hui des défauts qu'il n'est plus possible de négliger, comme leur faible rendement lumineux (5%) et leur faible durée de vie (1000 heures). Pour remplacer ce type d'éclairage, d'autres technologies sont apparues, telles que les lampes fluocompactes. Ces dernières peuvent toutefois avoir l'inconvénient de contenir des polluants comme le mercure. Dans les années 1990, des travaux de recherches ont été réalisés sur de nouveaux moyens d'éclairage, qui ont permis l'émergence des diodes électroluminescentes (LED). En particulier, la LED blanche constituée d'InGaN (émettant dans le bleu), associé à luminophore jaune basé sur une matrice de grenat d'yttrium et d'aluminium (YAG) substituée par du gallium et du cérium a été mise au point. Ces travaux, réalisés par les japonais Isamu Akasaki, Hiroshi Amano et Shuji Nakamura ont été récompensés par le prix Nobel de physique 2014. Malgré les qualités de ces diodes, elles sont composées d'éléments nocifs comme l'arsenic. Les travaux de recherche actuels se penchent donc sur de nouvelles générations de LED composées de matériaux non-nocifs pour l'homme et l'environnement. L'utilisation d'impuretés comme des terres rares dans une matrice hôte peut donner naissance à des matériaux luminescents couvrant tout le domaine visible, selon la terre rare choisie. Ainsi, les oxydes transparents (comme  $\text{SnO}_2$ ) dopés avec des terres rares présentent des propriétés intéressantes pour un usage en tant que luminophore pour LEDs.

Dans le domaine des énergies renouvelables (hydraulique, géothermie, éolien, solaire, etc.), le solaire photovoltaïque (PV) représente encore une part minoritaire. Afin que l'énergie produite par des panneaux solaires PV devienne plus compétitive, des solutions sont activement développées. Alors que le marché est complètement dominé par les cellules PV à base de silicium mono- ou polycristallin (environ 90% en 2012 selon l'European Photovoltaic Industry Association EPIA), d'autres technologies ont émergé, comme les cellules à multi-jonctions ou encore à colorants organiques. Ces solutions, malgré leurs rendements élevés, ont montré des limites en termes de coût de production (multi-jonctions) ou de stabilité dans le temps (colorants). De nouvelles solutions ont alors été avancées pour augmenter le rendement des cellules basées sur le silicium (Si). Les limites du rendement des cellules à base de Si sont en partie dues au mauvais recouvrement du spectre solaire et du spectre d'absorption du Si. Alors que les photons infrarouges (IR) sont perdus par transparence, une partie de l'énergie des photons ultraviolets (UV) se dissipe par thermalisation dans la cellule. Une des clefs pour augmenter le rendement est de convertir une partie du spectre solaire pour l'adapter à la largeur de la bande interdite du Si. Les matériaux convertisseurs de longueur d'onde apparaissent donc comme une piste prometteuse pour l'augmentation des rendements des cellules solaires PV. L'un des intérêts de ces matériaux est qu'ils peuvent être intégrés aisément dans l'architecture des cellules ; en face avant pour les systèmes de « *down-conversion* » et en face arrière pour les systèmes d' « *up-conversion* ». L'oxyde stannique SnO<sub>2</sub> dopés avec des terres rares apparaît comme un bon candidat pour la conversion photonique de type « *down-conversion* ». Ceci repose sur l'absorption des photons UV par la matrice hôte, puis le transfert de l'énergie d'excitation à un ou plusieurs ions de terre rare qui émet de la lumière à plus basse énergie. Cependant, l'utilisation de ces mécanismes est loin de la maturité pour une application, bien que le concept de conversion photonique ait été largement démontré dans la littérature depuis les années 2000. La recherche se concentre actuellement sur la fabrication de matériaux optimisés dont les rendements de conversion seraient suffisants pour être appliqués sur des cellules solaires.

L'équipe Nanomatériaux possède une longue expérience dans le dopage avec des terres rares dans les matrices à base de silicium. Les travaux de thèse de G. Wora Adeola (soutenus en 2007) ont montré qu'un transfert d'énergie entre des nanocristaux de Si et des ions Er<sup>3+</sup> était possible. La thèse de E. Steveler (soutenue en 2012) s'est portée sur le dopage au néodyme, et ses résultats ont également montré que ce transfert était possible pour des ions Nd<sup>3+</sup>. Enfin, le travail de thèse de J. Wemmeirskirch-Aubatin (soutenue en 2014) a concerné le dopage de couches minces d'oxyde de silicium avec du cérium, ou co-dopées cérium-ytterbium. Ses résultats ont montré une forte luminescence des ions Ce<sup>3+</sup>, sous forme d'ions isolés ou de silicates de cérium pour les couches mono-dopées, ainsi qu'un transfert énergétique entre les ions Ce<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup> pour les films co-dopés.

Ce travail de thèse s'inscrit dans cette thématique, avec toutefois l'utilisation d'une matrice à base d'étain. Il porte sur l'élaboration et la caractérisation structurale de couches minces luminescentes à base d'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  dopé avec du cérium, du terbium ou de l'ytterbium. L'objectif est d'étudier les mécanismes de luminescence dans ces systèmes pour différentes microstructures. Le plan du manuscrit est le suivant :

Le premier chapitre présente une étude bibliographique. Il débute par les applications potentielles des films minces d'oxyde d'étain dopés avec des terres rares. Les propriétés générales des oxydes conducteurs transparents et plus particulièrement de l'oxyde stannique sont ensuite abordées. Pour clore ce chapitre, les propriétés de luminescence des terres rares dans les oxydes d'étain sont présentées.

Le second chapitre aborde les techniques expérimentales mises en œuvre, ainsi que les conditions particulières de manipulation. Le chapitre présente les techniques de dépôt et de traitement thermique, de caractérisation structurale et vibrationnelle, et enfin les techniques de caractérisation optique.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de films minces de  $\text{SnO}_2$  non dopé. La technique d'évaporation conduit à des films bruts sous-stœchiométriques. Un recuit oxydant est donc nécessaire pour cristalliser la structure  $\text{SnO}_2$  de type rutile. Une première partie est consacrée à l'effet de l'oxydation sur la structure et la microstructure des films. Une seconde concerne les propriétés de luminescence des films non dopés, dont l'origine est discutée.

Le dernier chapitre développe les propriétés des films minces d'oxyde d'étain dopés avec du cérium, du terbium ou de l'ytterbium. L'influence du dopage sur les propriétés structurales et microstructurales est étudiée en fonction de la température de recuit. Cette analyse est corrélée avec les propriétés optiques des matériaux.

# Chapitre 1 Etude Bibliographique

## 1.1 La science des matériaux pour l'économie d'énergie

### 1.1.1 Photovoltaïque : la conversion photonique

Parmi les énergies renouvelables, l'énergie issue des panneaux solaires photovoltaïques occupe une place encore minoritaire mais connaît une forte progression depuis quelques années. Cette progression reste toutefois limitée par plusieurs facteurs. Bien que plusieurs technologies soient en concurrence dans le domaine du photovoltaïque à mono-jonction (tellure de cadmium CdTe, cuivre indium gallium sélénium CIGS), le marché est largement dominé par les cellules à base de silicium monocristallin et polycristallin (supérieur à 90 %) [1]. Il s'avère cependant que le rendement maximal des cellules solaires monocristallines (les plus performantes) est entre 15 % et 18 % [2]. Cette limite est principalement due à une correspondance spectrale limitée entre le spectre solaire et la bande interdite du silicium (figure 1). D'une part, 19 % des photons solaires ne sont pas absorbés par le semi-conducteur, puisque leur énergie est insuffisante. D'autre part, 33 % du spectre solaire est constitué de photons d'une énergie supérieure à la bande interdite du Si qui perdent une partie de leur énergie sous forme de phonons, et donc la totalité de l'énergie des photons incidents n'est pas convertie. L'efficacité maximale d'une cellule solaire photovoltaïque à base de Si est donc obtenue pour les photons d'une énergie légèrement supérieure ou égale à 1,12 eV. En tenant compte de ces pertes, Shockley et Queisser [5] ont estimé que le rendement maximum atteignable est de l'ordre de 31 % pour une mono-jonction possédant une largeur de bande interdite de 1,3 eV.

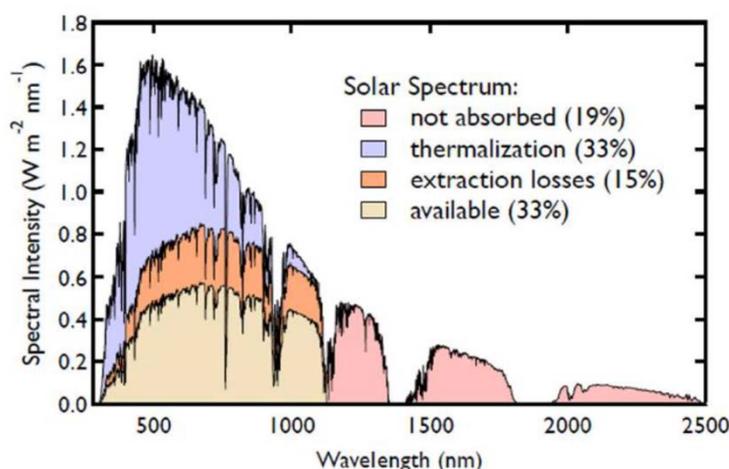


Figure 1 – Spectre solaire d'après [3], dont la partie disponible pour conversion à partir de cellules à base de silicium est en jaune.

Pour augmenter l'efficacité liée à la bande interdite du Si, deux voies sont explorées. D'un côté, le concept de cellule solaire multi-jonctions a été mis au point. Le principe est d'adapter l'absorption de la cellule au spectre solaire en superposant plusieurs matériaux semi-conducteurs avec une énergie de bande interdite différente. C'est ce type de cellules qui sont actuellement les plus performantes, avec par exemple un rendement de 44,7 % obtenu sur une cellule à quatre jonctions GaInP/GaAs/GaInAsP/GaInAs [4]. L'inconvénient est qu'elles nécessitent la réalisation d'hétérostructures complexes qui entraîne un coût de fabrication élevé. Une autre piste envisagée est d'adapter le spectre solaire à la cellule par conversion photonique. Effectivement, T. Trupke et al. [5] ont eu l'idée de déposer une couche supplémentaire sur les cellules photovoltaïques classiques pour permettre une conversion énergétique des photons vers le domaine des longueurs d'onde le mieux absorbé par la jonction. Ainsi, il serait possible d'augmenter le rendement théorique des cellules PV de 31 % à 39,63 %, soit une augmentation de presque 9 points. Deux voies s'ouvrent alors : convertir les photons UV en photons de plus basse énergie (« *down-conversion* »), ou inversement convertir des photons IR en photons de plus haute énergie (« *up-conversion* »).

La *down-conversion* est divisée en deux processus qui sont différenciés par leur rendement quantique maximal théorique. Il y a d'une part le décalage énergétique (« *down-shifting* ») où un photon de haute énergie est converti en un photon de basse énergie. C'est le type de conversion photonique le plus simple, qui est communément observé lorsqu'un semi-conducteur absorbe un photon de haute énergie (par rapport à sa bande interdite). Le rendement quantique idéal de ce phénomène est de 100 %. D'autre part, il existe le découpage quantique qui convertit un photon de haute énergie en deux photons de plus basse énergie. Le rendement quantique idéal d'un tel processus est de 200 %. Dans la voie de l'*up-conversion*, deux photons de basse énergie génèrent un seul photon de haute énergie, avec un rendement quantique maximal de 50 %. Les systèmes étudiés dans le cadre de cette thèse pourraient contribuer à l'obtention de couches à conversion par *down-conversion*.

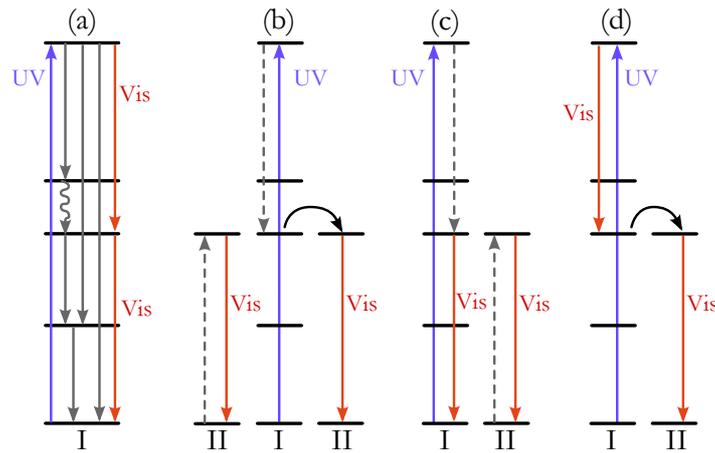
En ce qui concerne l'architecture de la cellule solaire, une couche de conversion photonique de type *down-conversion* est placée en face avant de la cellule solaire, dans le but d'absorber les photons UV avant cette dernière. Naturellement, le processus de réémission des photons est isotrope. Il n'y a donc que la moitié des photons émis qui pourront être captés par la cellule solaire. Afin de limiter les pertes, il est possible de jouer sur l'indice de réfraction de la couche [6]. A l'inverse, la couche à conversion de type *up-conversion* est placée en face arrière. L'association des deux couches a pour but de générer plus de paires électron-trou et ainsi de augmenter l'efficacité de la cellule PV [5, 7, 8].

Idéalement, une couche de conversion photonique doit réunir les propriétés suivantes : (i) un rendement quantique supérieur ou égal à 100 % ; (ii) une large bande d'absorption dans la région où la cellule solaire est peu efficace ; (iii) un haut coefficient d'absorption ; (iv) une bande d'émission étroite dans la gamme d'absorption la plus efficace de la cellule ; (v) une séparation

entre les bandes d'absorption et d'émission afin de limiter un phénomène de ré-absorption dans le matériau ; (vi) une stabilité physico-chimique pour une période de 20-25 ans ; (vii) un faible coût. A l'heure actuelle, aucun matériau ne réunit parfaitement toutes ces propriétés. Il s'agit donc de réaliser le meilleur compromis. Parmi les matériaux étudiés pour la conversion de longueur d'onde appliquée au photovoltaïque, il y a les nanocristaux semi-conducteurs, et les matériaux dopés aux terres rares [6].

Dans les nanocristaux semi-conducteurs, l'idée est d'exploiter les pertes par thermalisation pour multiplier le nombre de porteurs dans les nanoparticules [9]. L'absorption d'un photon de haute énergie crée des porteurs dits « chauds » dans les nanocristaux. Si l'énergie des relaxations intrabandes est suffisante pour former une seconde paire électron-trou, alors la recombinaison des deux excitons permet l'émission de deux photons. La multiplication de porteurs a été observée pour plusieurs systèmes tels que PbSe [10, 11] CdSe [12] PbTe [13], et InAs [14]. Pour que ce phénomène soit efficace, il faut que la multiplication des porteurs ait un rendement élevé. Cependant, d'autres effets compétitifs tels que l'effet Auger ou la relaxation intrabande par émission de phonons entrent en jeu et limitent l'efficacité du processus. Au final, il a été montré que la multiplication de porteurs au sein des nanocristaux semi-conducteurs n'augmente que faiblement le rendement des cellules solaires.

Dans les matériaux dopés aux terres rares, un matériau phosphorescent inorganique est dopé avec quelques pourcents atomiques d'un ion de terre rare, qui est responsable de la luminescence. Les transitions optiques, issues de transitions électroniques intra- $4f$  sont peu modifiées par la matrice, puisque ces niveaux sont écrantés de leur environnement chimique par les électrons  $5s$  et  $5p$ . L'utilisation des ions de terres rares permet de réaliser un découpage quantique de photons de haute énergie de deux manières, en utilisant une seule ou deux espèces de terre rare [6, 15]. Ces deux processus sont schématisés figure 2. Le découpage quantique se produit avec un seul ion de terre rare lorsque la configuration électronique de l'ion permet de générer plusieurs émissions lumineuses à partir d'un photon de haute énergie. Ce processus est généralisé figure 2-a où l'excitation UV (flèche bleue) et les émissions IR (flèches rouges) sont représentées, ainsi que des transitions non désirées pour la *down-conversion*, comme les transitions non-radiatives (flèche ondulée). Le découpage quantique se produit également lorsque deux ions interagissent entre eux. La figure 2 b-d illustre trois mécanismes de *down-conversion* par transfert d'énergie d'un ion donneur I à un ion accepteur II. La structure électronique de l'ion I présente une absorption de haute énergie, tandis que l'ion II subit le transfert d'énergie. L'ion I peut distribuer la totalité (figure 2-b) ou une partie (figure 2-c et d) de son énergie à un ou plusieurs ions II, ce qui entraîne l'émission de deux photons.



**Figure 2 – Diagrammes d'énergie décrivant les mécanismes de découpage quantique avec des ions de terre rare [15]. (a) émission de deux photons par un seul ion ; (b) relaxation croisée des ions I et II puis transfert énergétique de I vers II ; (c,d) relaxation croisée suivie d'une émission de I et II.**

Le découpage quantique à un ou deux ions de terre rare a été observé expérimentalement. Le premier a été reporté dès le milieu des années 1970 avec l'ion praséodyme ( $\text{Pr}^{3+}$ ) où des photons d'une longueur d'onde de 185 nm ont été convertis en photons bleus (408 nm) et rouges (620 nm) dans une matrice de  $\text{YF}_3$ . Le rendement de ce processus a été évalué à  $140 \pm 15 \%$  [16]. Plusieurs couples de terre rare ont également montré des rendements quantiques internes prometteurs pour des applications photovoltaïques. Le premier transfert d'énergie est reporté pour le couple  $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ , dans une matrice de  $\text{LiGdF}_4$  dopée à l'euporium, qui montre une émission à 612 nm des ions  $\text{Eu}^{3+}$  avec un rendement interne de quasiment 200 % [17]. Pour des cellules solaires à base de silicium, l'ion ytterbium ( $\text{Yb}^{3+}$ ) est intéressant pour son émission autour de 1000 nm dont l'énergie correspondante (1,24 eV) est légèrement supérieure à l'énergie de bande interdite du Si. Ainsi, les couples  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  [18, 19] ou  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  [20, 21] ont été étudiés, et chaque couple présente des rendements quantiques internes de l'ordre de 190 %.

Un processus de conversion photonique efficace nécessite une absorption élevée des photons UV. Comme la plupart des terres rares, le terbium possède une faible section efficace d'absorption (de l'ordre de  $10^{-21} \text{ cm}^2$ ) dans le domaine proche UV/visible en raison de transitions intra- $4f$ , interdites par les règles de sélection. Le cérium est une exception parmi les terres rares grâce à sa structure électronique particulière, qui lui permet d'émettre dans le visible (bleu/violet). Cette émission est issue des transitions électroniques  $4f-5d$ , permises par les règles de sélection, et possède une section efficace d'absorption de  $10^{-18} \text{ cm}^2$  [22].

Les couples  $\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  ont été étudiés dans différentes matrices. Dans les années 2000, beaucoup d'études ont été réalisées dans des matrices cristallines à base de terre rare. L'idée est d'insérer le couple par substitution dans ces matrices. Par exemple, Ueda et al. [23] ont étudié le couple  $\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  dans une matrice YAG, où un transfert a été montré avec une efficacité de transfert quantique autour de 65 %. La matrice  $\text{YBO}_3$  a été étudiée par Chan et al. [24], qui ont déterminé une efficacité de rendement de 175 %. Van der Kolk et al. [25] ont

montré que dans le cas d'une matrice de  $\text{NaLaF}_4$ , le transfert d'énergie entre  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  se fait via un transfert de charges. Zhou et al. [26] ont obtenu des rendements de conversion entre 161 % et 194 % dans une matrice d' $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ . Enfin pour les chalcogénides, Gao et al. [27] ont obtenu un rendement de conversion plus faible de l'ordre de 119 %. Le transfert d'énergie a aussi été mis en évidence dans des matrices amorphes, comme par exemple dans les travaux de Chen et al. [22], qui se sont intéressés au transfert d'énergie entre les ions  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  dans une matrice de verre contenant du bore et du lanthane. La conversion photonique a aussi été mise en évidence avec une efficacité quantique évaluée à 174 %. Les études citées précédemment mettent en évidence la présence d'un couplage entre  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  possédant un rendement supérieur à 100 %.

Le couple  $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  a également fait l'objet de nombreuses études dans des matrices cristallines à base de TR. Un transfert d'énergie coopératif a été observé dans de nombreux systèmes comme  $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$  [28], de la silice co-dopée  $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  [29],  $(\text{Yb},\text{Y})\text{PO}_4:\text{Tb}^{3+}$  [30],  $(\text{Yb},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Tb}^{3+}$  [31] et  $(\text{Yb},\text{Gd})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$  [32]. Pour toutes ces matrices, le couplage entre les ions  $\text{Tb}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  est prouvé et les rendements observés sont supérieurs à 100 %.

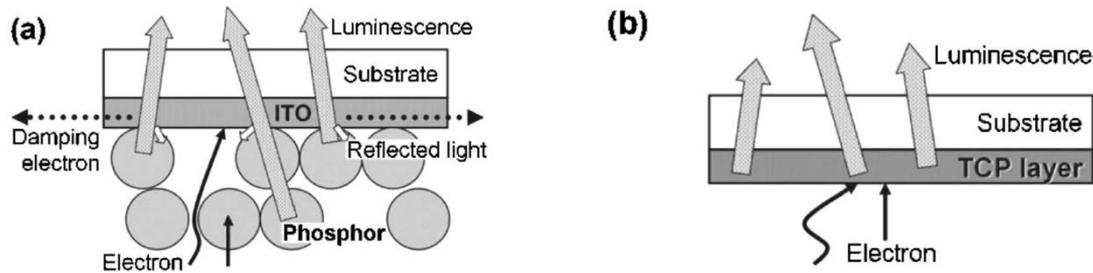
Le transfert coopératif entre ions de TR a déjà été étudié dans la matrice  $\text{SnO}_2$  avec le couple  $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  dans le cadre de la thèse de K. Bouras à l'université de Strasbourg [33]. Des mesures directes d'efficacité quantique interne ont été réalisées sur des poudres préparées par la technique sol-gel, et sur des films minces élaborés par pulvérisation cathodique. Des résultats préliminaires ont montré une efficacité quantique interne de 1,9 % pour la poudre de  $\text{SnO}_2$  et 0,4% pour le film mince.

## 1.1.2 Matériaux pour l'éclairage

Bien que les fortes propriétés de luminescence des terres rares soient connues depuis le début du XX<sup>ème</sup> siècle, c'est au début des années 60 que ces propriétés sont maîtrisées, à travers le développement des premières applications de lasers à solide dopés avec des terres rares. Alors que Maiman présente le premier laser à rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) en 1960 [34], Snitzer [35] en 1961 puis Sorokin [36] en 1962 développent respectivement un laser à base de verres de baryum dopé  $\text{Nd}^{3+}$  et de cristal de  $\text{SrF}_2$  dopé  $\text{Sm}^{2+}$ . Un peu plus tard, en 1964, le laser à forte puissance YAG :  $\text{Nd}^{3+}$  est mis au point. Plus récemment, l'intérêt s'est porté sur l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  afin de réaliser des lasers à impulsion femtoseconde à forte puissance moyenne, pompés par diode laser [37].

A partir des années 1970, les terres rares sont utilisées à l'échelle industrielle comme luminophores (émetteur de lumière) dans les tubes fluorescents. La superposition de l'émission de trois luminophores dont le  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  [38] (bleu), le  $\text{YGdBO}_3:\text{Tb}^{3+}$  [39] (vert) et le  $\text{YGdBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  [40] (rouge) permet l'application à l'affichage. Plus récemment, les trois couleurs primaires des téléviseurs LCD et plasma sont obtenues de la même manière, grâce aux ions d'euporium divalent (bleu), d'euporium trivalent (rouge) et de terbium trivalent (vert).

Depuis les années 1990, la recherche de technologies d'éclairage à basse consommation d'énergie s'est développée. Ainsi, l'éclairage électroluminescent a concentré un intérêt grandissant pour sa consommation énergétique moins importante que les lampes à incandescence. En 1992, S. Nakamura, de la société Nichia, met au point une diode électroluminescente bleue à base d'InGaN [41] dont l'intérêt est de réaliser une LED blanche, une fois associée à un matériau phosphorescent YAG émettant dans le jaune, tel que  $[Y_{1-x}Gd_x]_3[Al_{1-y}Ga_y]_5O_{12}:Ce$  [42]. Ces travaux sont récompensés par le prix Nobel de physique 2014, remis aux japonais Isamu Akasaki, Hiroshi Amano et Shuji Nakamura.



**Figure 3 – Schémas (a) d'une structure classique luminophore/ITO et (b) d'une structure où l'ensemble luminophore/ITO est combiné en une seule couche TCP (*Transparent conductive phosphor*) [43].**

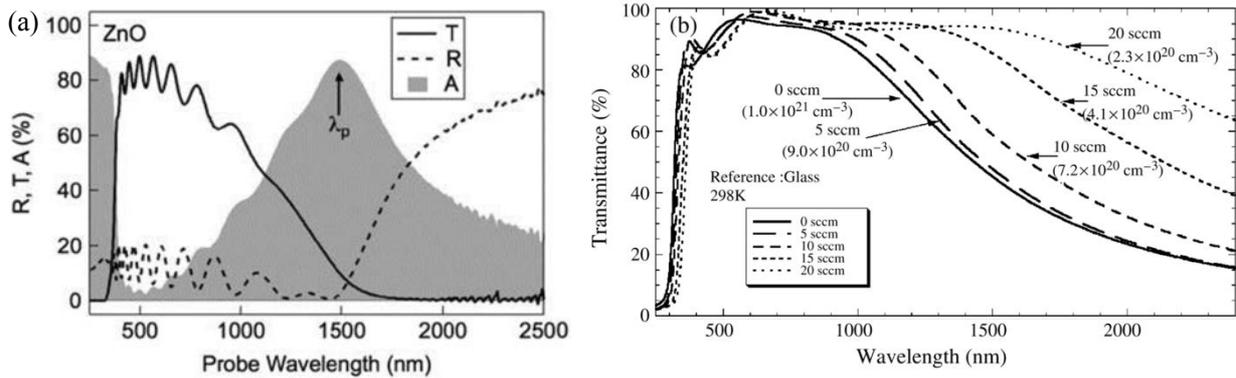
Les diodes électroluminescentes nécessitent un contact transparent pour une meilleure extraction des photons générés par le luminophore. Généralement, ce contact est réalisé avec un oxyde transparent conducteur, comme l'oxyde d'indium étain (ITO) ou l'oxyde d'étain dopé au fluor [44] (figure 3-a). Le développement de diodes à base d'oxyde d'étain est intéressant car cela permettrait de combiner le luminophore avec le contact transparent [43]. Le processus de réalisation de la diode serait alors simplifié, ce qui en diminuerait le coût. L'oxyde d'étain est un oxyde conducteur transparent qui, dopé avec des terres rares, pourrait être envisagé pour de telles applications. En effet, des terres rares comme l'euprimum [45], le dysprosium [46], le cérium [47], l'ytterbium [33] ou encore le terbium [48] ont déjà montré des propriétés d'émission optique intéressantes dans une matrice de  $SnO_2$ .

## 1.2 L'oxyde transparent conducteur $SnO_2$

### 1.2.1 Généralités sur les oxydes transparents conducteurs

La plupart des conducteurs électriques sont opaques, et la plupart des solides transparents aux photons du domaine visible sont des isolants électriques. La conduction électrique dans un solide transparent existe seulement pour une petite quantité de matériaux. Parmi eux, les oxydes conducteurs transparents (TCO) sont des oxydes métalliques qui combinent une faible résistivité avec une transparence (généralement supérieure à 80%) dans le domaine visible. Les TCO présentent également une importante réflectivité dans le domaine infrarouge. L'association des propriétés de transparence et de conduction sont recherchées dans nombres d'applications

comme les électrodes transparentes pour les cellules solaires [44], les diodes électroluminescentes (LED) [44], ou les écrans plats. Plus généralement le domaine applicatif peut être élargi à tout dispositif optoélectronique où un contact électrique ne doit pas empêcher le passage de photons [49, 50]. De plus, la combinaison de réflectivité des photons infrarouges avec la transparence à la lumière visible de ces matériaux a été mise à profit dans l'élaboration de fenêtres qui laissent pénétrer la lumière visible en bloquant le rayonnement infrarouge, grâce à un revêtement en TCO [51, 52, 53].



**Figure 4 – (a) Spectres typique d'absorption, de transmission et de réflectivité UV-IR d'un TCO (exemple de ZnO) [54]. (b) Spectres de transmission UV-IR de ZnO dopé au Ga pour différentes concentrations de porteurs. On observe un décalage pour les deux seuils d'absorption en fonction de la concentration de porteurs [55].**

Les TCO sont généralement des semi-conducteurs à large bande interdite qui ont besoin d'être dopés électriquement pour devenir conducteurs. Les TCO les plus connus sont l'oxyde d'étain dopé SnO<sub>2</sub> au fluor, l'oxyde de zinc ZnO dopé à l'aluminium et le plus performant, l'oxyde d'indium étain (ITO pour « *indium tin oxide* »).

Les propriétés optiques des TCO sont illustrées figure 4-a, avec les spectres typiques d'absorption, de réflectivité et de transmission de ZnO, dans la gamme 200-2500 nm. Dans le cas de ZnO, comme beaucoup d'autres TCO, le spectre est caractérisé par une transparence dans la gamme 400-700 nm, de l'ordre de 80-90%. L'absorption dans le domaine proche UV correspond à l'excitation des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Enfin, la décroissance de la transmission conjuguée à l'augmentation de l'absorption est associée aux oscillations collectives des électrons de conduction. L'énergie est absorbée sous forme de plasmons à une fréquence  $\omega_p$  correspondant à une longueur d'onde  $\lambda_p$ , qui est propre au matériau. Le modèle de Drude permet de déterminer que la fréquence  $\omega_p$  est fonction de  $\sqrt{n}$ , où  $n$  est la densité de porteurs. Cette évolution est illustrée figure 4-b avec l'exemple de ZnO dopé au gadolinium. Les spectres de transmission UV-IR sont tracés pour plusieurs valeurs de concentration de porteurs libres, allant de  $7.10^{20}$  à  $1.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , où la diminution de la transmission pour les longueurs d'ondes supérieures à 1200 nm est due à l'absorption plasmonique. Il apparaît que l'augmentation de la concentration de porteurs conduit à une réduction de la fenêtre de transmission du TCO. La hausse du nombre de porteurs libres conduit également à un autre

phénomène qui est le décalage du seuil d'absorption UV vers les hautes énergies (effet Burstein-Moss). On voit donc que les propriétés de conduction restent intrinsèquement liées aux propriétés de transparence dans les TCO.

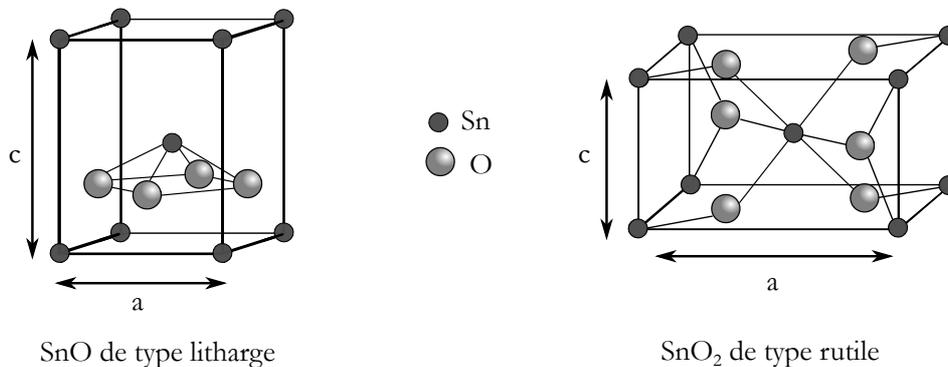
### 1.2.2 Les oxydes d'étain

L'oxyde stannique  $\text{SnO}_2$  est un semiconducteur de type  $n$  faisant partie de la famille des TCO. Bien qu'il soit plus communément utilisé lorsqu'il est dopé au fluor, le  $\text{SnO}_2$  est conducteur même lorsque le matériau est pur. La raison de la coexistence de la conductivité électrique avec la transparence optique dans ce matériau n'est pas encore complètement comprise. Il est postulé depuis longtemps que l'alliance de ces deux propriétés serait liée à l'existence de niveaux donneurs peu profonds [56, 57], proches de la bande de conduction, formés par une grande concentration de lacunes d'oxygène. Bien que ces niveaux impliquent une absorption dans l'infrarouge lointain, ils laissent l'absorption fondamentale du semiconducteur intacte, et donc le matériau est transparent dans le domaine visible. En effet, la conduction dans  $\text{SnO}_2$  pur est corrélée à sa stœchiométrie [58, 59, 60] et à sa concentration en défauts intrinsèques, liée à l'oxygène. Lorsqu'il est stœchiométrique,  $\text{SnO}_2$  est très résistants [61]. Aussi répandu que soit ce scénario, tout à fait cohérent avec les mesures expérimentales, il soulève quelques questions :

- Les lacunes forment généralement des niveaux profonds (c'est-à-dire non conducteurs) dans la bande interdite des isolants (comme dans  $\text{SiO}_2$ ) et des semi-conducteurs (Si et GaAs). Pourquoi ces lacunes forment-elles des niveaux peu profonds (donc conducteurs) dans  $\text{SnO}_2$  ?
- La position du niveau de Fermi à l'intérieur de la bande de conduction devrait permettre l'absorption à partir du niveau de Fermi vers des niveaux excités de la bande de conduction, ce qui rendrait le matériau opaque (comme un simple métal). Pourquoi un matériau  $\text{SnO}_2$  riche en électrons est-il toujours très transparent dans le domaine visible ?

Ces questions sont fondamentales pour la compréhension générale du phénomène de conductivité transparente. Pour y répondre, Kiliç et Wagner [62] ont effectué des simulations *ab initio* sur les énergies de formation et des niveaux électriques pour plusieurs défauts intrinsèques (lacune d'oxygène, lacune d'étain, étain interstitiel, etc.) à  $\text{SnO}_2$ . Ils ont montré que les lacunes d'oxygène introduisaient un niveau 114 meV sous la bande de conduction, tandis que les atomes d'étain interstitiels introduisent un niveau 203 meV au-dessus de la bande de conduction, délivrant spontanément des électrons dans la bande de conduction. De plus, la présence d'étain interstitiel diminue considérablement l'énergie de formation des lacunes d'oxygène, expliquant la déficience naturelle et plus généralement la non-stœchiométrie de  $\text{SnO}_2$ . Enfin, l'absence d'absorption à l'intérieur de la bande de conduction est une conséquence de la structure de bande particulière de  $\text{SnO}_2$ , manifestant une large bande interdite à l'intérieur de la bande de conduction (4,75 eV dans le massif) qui empêche l'absorption optique dans le domaine visible.

L'élaboration de l'oxyde d'étain peut conduire à deux phases stables, selon la quantité d'oxygène présente dans la structure. Ces deux oxydes sont possibles grâce à la double valence de l'étain. L'oxyde stannique de formule  $\text{SnO}_2$  contient de l'étain en état de valence 4+, tandis que dans l'oxyde stanneux  $\text{SnO}$ , l'étain est présent en état de valence 2+ dans la structure. Les propriétés de stabilité et l'abondance plus importante de  $\text{SnO}_2$  en font un matériau bien plus étudié que  $\text{SnO}$ .



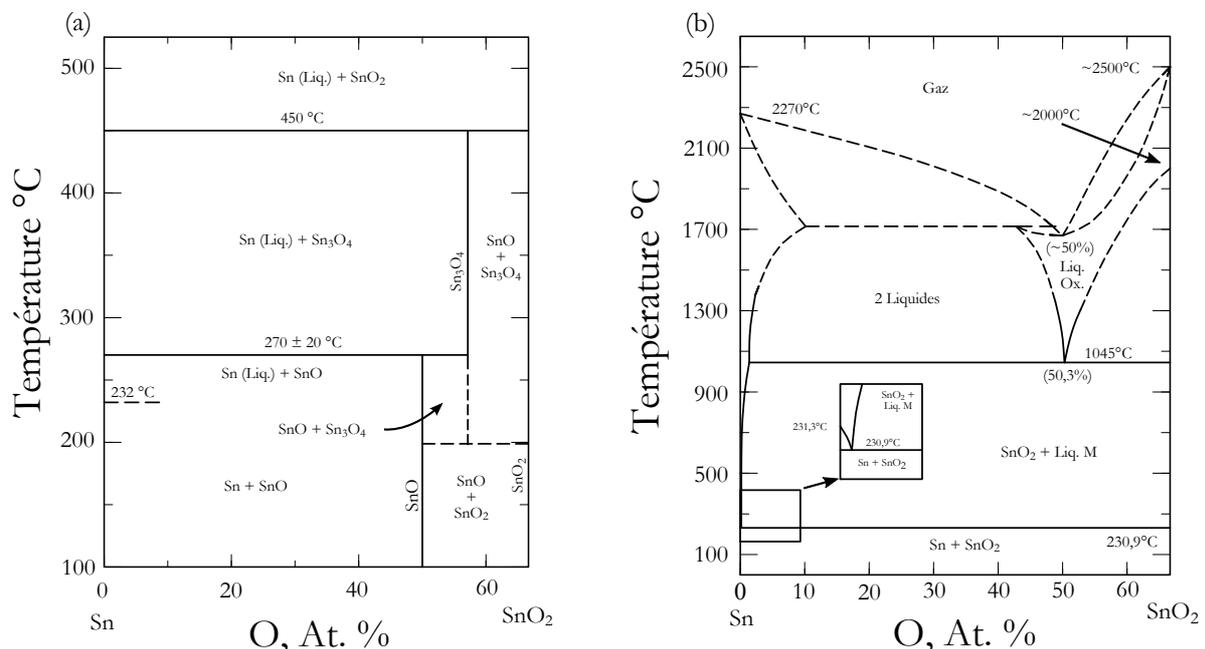
**Figure 5 - Mailles élémentaires des structures  $\text{SnO}$  de type litharge et  $\text{SnO}_2$  de type rutile.**

L'oxyde stanneux  $\text{SnO}$  possède également une large bande interdite entre 2,7 et 3,4 eV selon les auteurs [63, 64], cependant, c'est un semi-conducteur de type *p*. Cet oxyde cristallise en structure tétragonale de type  $\text{PbO}$  (structure litharge dans sa forme minérale). La structure  $\text{SnO}$  appartient au groupe d'espace  $P4/nmm$  avec les paramètres de maille  $a = b = 3.8029 \text{ \AA}$  et  $c = 4.8382 \text{ \AA}$  (figure 5). Chaque atome (Sn ou O) est de coordinance 4 (tétraèdre) avec une longueur de liaison de 2,23  $\text{ \AA}$ . Les plans de type (001) sont constitués d'une superposition de sous-réseaux d'étain séparés par un sous-réseau d'oxygène. Autrement dit, dans la maille élémentaire, les atomes d'étain constituent le sommet d'une pyramide avec pour base quatre atomes d'oxygène. Ainsi,  $\text{SnO}$  a concentré plus d'attention ces dernières années, mais les propriétés physiques de  $\text{SnO}$  n'ont pas encore été reportées en détails. Il n'existe que quelques études portées sur sa conductivité de type *p*, qui peut être améliorée par un dopage à l'antimoine ou l'yttrium [65].

L'oxyde stannique  $\text{SnO}_2$  possède une bande interdite plus large de 3,6 eV (matériau massif à 300 K). Le dioxyde d'étain présente une seule phase stable à pression ambiante appelée cassitérite, et adopte une maille quadratique de type rutile. Son groupe d'espace est  $P4/mnm$ . La maille élémentaire a pour paramètres  $a = b = 4,75 \text{ \AA}$  et  $c = 3,18 \text{ \AA}$  (figure 5). Chaque ion étain, sous forme  $\text{Sn}^{4+}$ , est au centre d'un octaèdre presque régulier formé par six ions  $\text{O}^{2-}$ , alors que chaque O est au centre d'un triangle isocèle constitué d'ions  $\text{Sn}^{4+}$  correspondant à chaque sommet. Les rayons ioniques ions  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{O}^{2-}$  sont respectivement de 0,71 et 1,4  $\text{ \AA}$ .

La réaction d'oxydation entre  $\text{SnO}$  et  $\text{SnO}_2$  est facilement réversible. L'oxydation de  $\text{SnO}$  a été largement étudiée dans la littérature, à travers différentes techniques de préparation [66, 67, 68, 69]. La figure 6 présente les diagrammes de phase Sn-O en fonction de la proportion

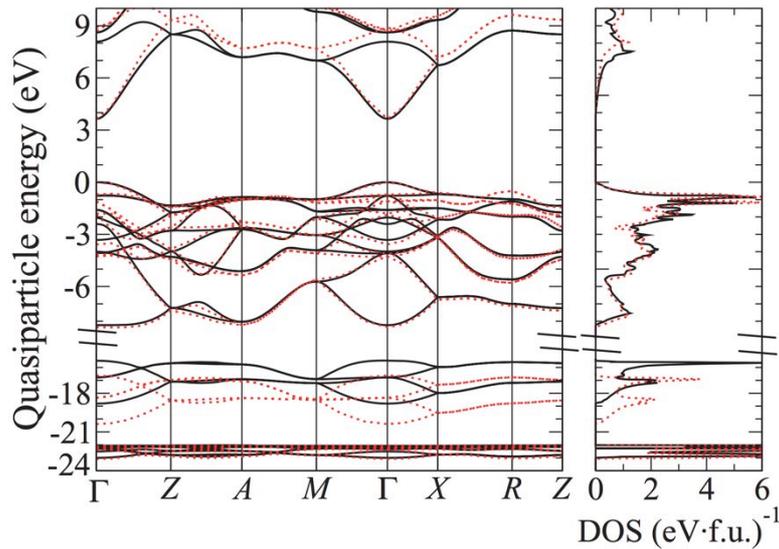
d'oxygène. Pour des températures inférieures à 500°C, le diagramme (a) indique la présence de phases d'oxyde d'étain intermédiaires entre SnO et SnO<sub>2</sub>. La composition Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est généralement donnée [70] mais Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a également été envisagée [71]. Dans ces phases d'oxyde intermédiaire, Sn est présent sous ces deux états de valences Sn(II) and Sn(IV) [70]. D'après le diagramme (a), la phase SnO<sub>2</sub> serait atteinte autour de 450°C, quelle que soit la concentration d'oxygène, avec formation d'étain liquide. Ces résultats sont différents de ceux présentés dans le diagramme (b), où aucun oxyde intermédiaire n'apparaît. Ce diagramme présente toutefois SnO<sub>2</sub> stable en phase solide jusque 1045°C. Ces deux diagrammes sont contradictoires, mais ils s'accordent sur le fait que SnO<sub>2</sub> est plus stable thermiquement que SnO. De plus, il semble communément admis que des phases d'oxyde intermédiaire de type Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> métastables apparaissent lors de l'oxydation de SnO [66, 68, 69].



**Figure 6 - Diagrammes de phase Sn-O pour des températures allant jusque 500°C. (a) est extrait de [72] et (b) de [73].**

Afin d'exploiter au mieux SnO<sub>2</sub> pour de nouvelles applications, il est essentiel de connaître sa structure de bande électronique. Malgré une littérature fournie, de nombreuses divergences et questions non résolues existent encore. Le grand nombre d'atomes dans la maille primitive de SnO<sub>2</sub> (deux d'étain et quatre d'oxygène), rend le calcul de la structure de bande électronique difficile. Bien qu'il ait été reporté que SnO<sub>2</sub> puisse être un semi-conducteur à transition indirect [74, 75], il est maintenant admis que la bande interdite de SnO<sub>2</sub> est à transition directe et correspond à une transition dipolaire interdite par les règles de sélection. Cette affirmation est basée sur des arguments de théorie des groupes et sur l'allure du seuil d'absorption de la bande de valence à la bande de conduction [76]. Elle s'accorde aux mesures expérimentales d'absorption à un photon [76, 74, 77]. Malgré les faibles taux d'absorption, Summit et al. [74] ont mesuré un large dichroïsme pour une lumière polarisée parallèle ou

perpendiculaire à l'axe  $c$ , avec un écart de 0,3 eV. Bien que les transitions à un photon soient interdites par les règles de sélection, elles sont permises pour des transitions bi-photoniques, qui ont permis de mesurer une valeur de bande interdite de 3,6 eV [78, 79]. Cette valeur est maintenant largement acceptée. Ces mesures sont en adéquation avec les simulations réalisées par plusieurs équipes qui ont estimé la largeur de bande interdite à 3.7 eV (Mishra et al. [80]), et 3.6 eV (Robertson [81], Barbarat [82] et Calatayud et al. [83]).



**Figure 7 – Structure de bande quasi-particulaire et densité d'états de la structure rutile de  $\text{SnO}_2$  déterminée par les approches (ligne rouge pointillée)  $\text{HSE03} + \text{G}_0\text{W}_0$  et  $\text{LDA}+\text{U}+\Delta$  (voir [84] pour plus de détails).**

Les simulations les plus récentes et les plus complètes ont été réalisées par Schleife et al. [84]. Ils ont publié la structure de bande quasi-particulaire de la structure rutile de  $\text{SnO}_2$ , présentée figure 7. Leurs simulations ont permis d'obtenir une valeur de bande interdite de 3,65 eV. La bande de conduction est essentiellement constituée des orbitales  $s$  et  $p$  des atomes d'étain. Le minimum de la bande de conduction est situé au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin, principalement formé d'états électronique  $\text{Sn } 5s$  [81]. Les bandes situées plus bas dans la structure électronique de  $\text{SnO}_2$  sont originaires des états  $s$  de l'oxygène. Au-dessus de ces états se trouvent les bandes de valence supérieures, formées des états  $p$  de  $\text{Sn}$  et  $\text{O}$  [85]. Robertson et al. [86] ont reporté que la bande de valence comprise entre 0 eV et -8,1 eV comprend les états  $2p$  de l'oxygène avec un mélange des états  $s$  et  $p$  de  $\text{Sn}$ . Enfin, les bandes de plus basse énergie ( $\sim -16$  eV) sont composées des états  $2s$  de l'oxygène.

### 1.2.3 Luminescence de l'oxyde d'étain $\text{SnO}_2$

De nombreux travaux de recherche ont été focalisés sur les propriétés électriques de  $\text{SnO}_2$ . Peu de groupes se sont intéressés aux propriétés de photoluminescence de  $\text{SnO}_2$ . Ce matériau possède des propriétés de luminescence même lorsqu'il est pur. La spectroscopie de photoluminescence est très efficace pour sonder la structure électronique, et ainsi déterminer les défauts structuraux menant à la création de centres luminescents, comme les lacunes d'oxygène et d'étain dans la structure  $\text{SnO}_2$ . Il est généralement admis que les lacunes d'oxygène de surface

jouent un rôle important sur le comportement électronique des nanostructures de  $\text{SnO}_2$  [87, 88, 89, 90], et un rôle primordial sur les propriétés de luminescence.

Cependant, la complexité des nanostructures et l'absence d'évaluation théorique systématique rend l'interprétation des spectres de luminescence difficile. Généralement, l'émission de nanoparticules de  $\text{SnO}_2$  peut être divisée en deux parties. Une première dont l'énergie est proche des transitions bande à bande dans le domaine violet-proche UV (autour de 400 nm), et une seconde bande dans la gamme du visible attribuée à des niveaux profonds de la bande interdite (500-650 nm). La large bande d'émission dans le domaine visible est due aux différents types de défauts intrinsèques de la structure de  $\text{SnO}_2$ . Il existe un modèle assez répandu pour expliquer les spectres de photoluminescence de nanostructures de  $\text{SnO}_2$ . Ces états de défauts seraient principalement composés des lacunes d'oxygène ( $V_{\text{O}}$ ), des oxygènes interstitiels ( $\text{O}_i$ ), des lacunes d'étain ( $V_{\text{Sn}}$ ) et des atomes d'étain interstitiels ( $\text{Sn}_i$ ). Il a été montré que les lacunes d'oxygène  $V_{\text{O}}$  introduisaient des niveaux proches de la bande de conduction, et que les atomes d'étain interstitiels  $\text{Sn}_i$  introduisent un niveau électronique dans la bande de conduction [62]. Ce modèle est proposé par plusieurs études [91, 90, 92]. Néanmoins, un modèle plus raffiné existe sur l'origine de la luminescence de  $\text{SnO}_2$ , basé sur les états électroniques introduit par les lacunes d'oxygène dont la concentration est élevée dans  $\text{SnO}_2$  [93]. En chimie du solide, une lacune d'oxygène neutre, notée  $V_{\text{O}}^0$ , possède deux électrons piégés sur son site puisque, initialement, le site est occupé par un ion  $\text{O}^{2-}$ . Cependant, ces lacunes peuvent s'ioniser à température ambiante, soit thermiquement soit à l'aide d'un trou de la BC, une fois pour donner  $V_{\text{O}}^{\cdot}$  et deux fois pour donner  $V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ .

Les différentes bandes d'émission dans le visible peuvent être attribuées à la formation de ces défauts, qui seraient donc des centres luminescents. Le modèle est basé sur trois niveaux d'énergie qui sont la bande de valence, la bande de conduction, et les niveaux issus des lacunes d'oxygène. Dans un premier temps, l'absorption d'un photon de haute énergie conduit à l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Il est proposé que le processus de relaxation puisse se produire par plusieurs chemins de recombinaison (résumés figure 8) :

1. Un électron de la BC se recombine avec un trou de la BV en émettant un photon UV. Cette émission est plutôt attribuée à une recombinaison entre des états situés en queue de bande, avec une énergie d'émission légèrement inférieure à la largeur de bande interdite.
2. Un second canal de recombinaison radiatif peut avoir lieu lorsqu'un électron de la BC se recombine avec un trou piégé par un piège  $V_{\text{O}}^{\cdot}$  ou  $V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ . Ces recombinaisons donneraient lieu à l'émission d'un photon dans le visible.
3. Un électron d'une lacune d'oxygène neutre peut se recombiner avec un trou
4. L'électron et le trou peuvent être piégés pour finalement se recombiner via des processus de recombinaison non-radiative.

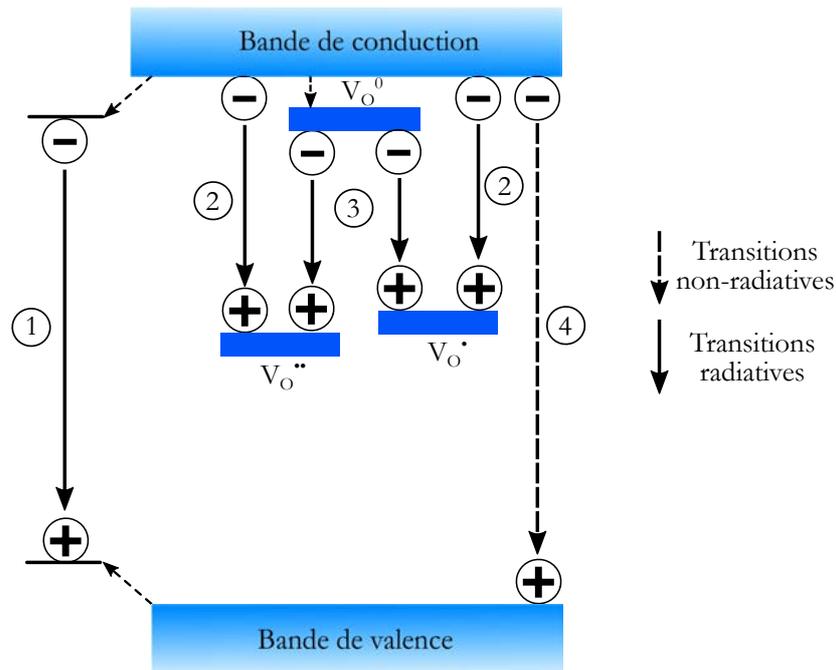


Figure 8 - Schéma illustrant les chemins de recombinaison radiatifs et non-radiatifs possibles une fois la paire électron-trou créée dans  $\text{SnO}_2$  [93].

### 1.3 Propriétés optiques des terres rares

Les matériaux luminescents dopés avec des terres rares, sont de nos jours largement utilisés pour les affichages à écran plat et les lampes fluorescentes. Ces luminophores sont principalement formés d'un matériau solide inorganique composé d'une matrice hôte dopée avec des impuretés. Les propriétés de luminescence dépendent de la matrice hôte. Les terres rares ajoutées dans les matériaux inorganiques montrent plusieurs fines bandes d'émission dans une gamme spectrale allant du proche UV à l'infrarouge, selon la terre rare choisie.

#### 1.3.1 Structure électronique des terres rares

Les terres rares font partie d'une famille de 17 éléments comprenant le scandium, l'yttrium et les 15 lanthanides. Leurs propriétés physico-chimiques voisines sont dues à une couche électronique  $4f$  incomplète alors que les couches  $5s$  et  $5p$  sont complètement remplies. Les configurations électroniques du cérium, du terbium et de l'ytterbium sont respectivement  $[\text{Xe}]-4f^1 5d^1 6s^2$ ,  $[\text{Xe}]-4f^9 6s^2$  et  $[\text{Xe}]-4f^{14} 6s^2$ . Lorsqu'ils sont insérés dans une matrice, ces trois terres rares peuvent passer en état trivalent ( $\text{RE}^{3+}$ ), mais les états tétravalents sont également possibles pour le cérium ( $\text{Ce}^{4+}$ ) et le terbium ( $\text{Tb}^{4+}$ ). Notons que pour le cas du Ce, la configuration tétravalente ne comporte aucun électron dans le niveau  $4f$ . Cette forme de Ce ne possède donc pas de propriétés optiques. L'ytterbium, quant à lui, existe aussi en état divalent ( $\text{Yb}^{2+}$ ). Dans ces différents états d'ionisation, les propriétés optiques de ces éléments vont donc être majoritairement gouvernées par les transitions intra- $4f$ . La dégénérescence des niveaux  $4f^n$  est déterminée par l'équation (1-1) :

$$C_{14}^n = \frac{14!}{n!(14-n)!} \quad (1-1)$$

Cette dégénérescence vaut 14 pour le  $Ce^{3+}$  et  $Yb^{3+}$  et 3003 pour le  $Tb^{3+}$ . Elle va être partiellement levée par plusieurs interactions, dont les principales sont l'interaction coulombienne (dont l'hamiltonien est noté  $H_e$ ) et l'interaction spin-orbite ( $H_{so}$ ) dans le cas de l'ion libre. Lorsqu'un ion lanthanide  $Ln^{3+}$  est incorporé dans une matrice cristalline, il est soumis au champ cristallin des ions qui l'entourent, donnant lieu à une interaction supplémentaire ( $H_{CC}$ ). On peut ainsi écrire l'hamiltonien :

$$H = H_{libre} + H_{CC} = H_0 + H_e + H_{so} + H_{CC} \quad (1-2)$$

Les trois contributions de l'hamiltonien libre  $H_{libre}$  s'écrivent sous la forme suivante :

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \frac{Z^* e^2}{r_i}, H_e = \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}, H_{so} = \sum_i^N \zeta(r_i) s_i \ell_i \quad (1-3)$$

$H_0$  se rapporte à l'énergie cinétique des  $N$  électrons du niveau  $4f$ , additionnée à leur énergie potentielle dans le champ du noyau de charge  $Z$ , dans le modèle du champ central. Le champ du noyau est écranté par les couches électroniques internes et seul le champ effectif  $Z^*$  est réellement perçu par les électrons du niveau  $4f$ . Ces interactions n'ont pas le même ordre de grandeur, et dans le cas des terres rares :  $H_{CC} \ll H_{so} \ll H_e$ . La faible influence du champ cristallin s'explique par l'écrantage des couches électroniques  $4f$  par les couches  $5s$  et  $5p$ . L'hamiltonien  $H_e$ , traité en perturbation sur  $H_0$ , conduit à une levée de dégénérescence des niveaux  $4f$  en  $(2L+1)(2S+1)$  termes, notés  $^{2S+1}L$ . L'application de  $H_{so}$  conduit à une décomposition en termes  $^{2S+1}L_J$ , dégénérés  $(2J+1)$  fois (figure 9). Ces niveaux correspondent à ceux de l'ion libre, dont la symétrie est sphérique.

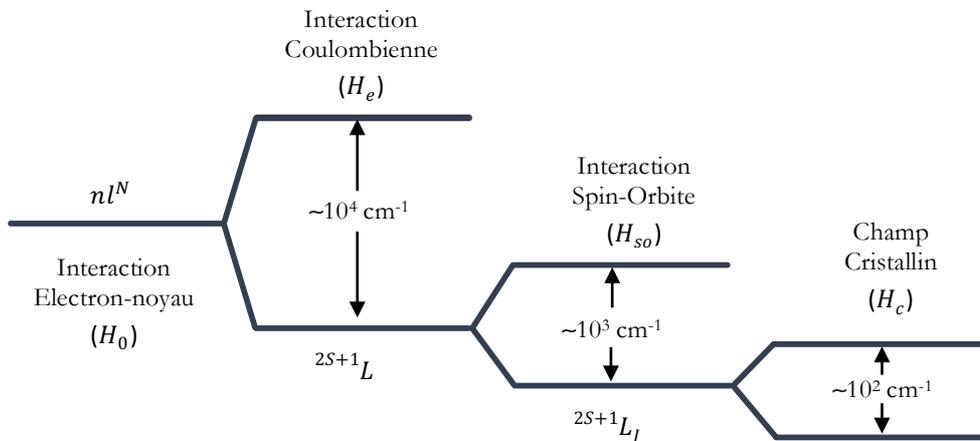


Figure 9 - Ordre de grandeur des hamiltoniens principaux participant à la levée de dégénérescence des niveaux  $4f$  des ions  $Ln^{3+}$ .

Lorsque les ions  $\text{Ln}^{3+}$  sont insérés dans une matrice hôte, cette symétrie est brisée par l'influence du champ cristallin. L'hamiltonien du champ cristallin possède effectivement les mêmes symétries que le site cristallographique occupé par l'ion. Par conséquent, il réduit la symétrie sphérique de la fonction d'onde de l'ion libre, et les niveaux spectroscopiques sont éclatés en sous-niveaux Stark (figure 9).

Dans une matrice d'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$ , le site d'insertion de la terre rare n'est pas connu. Les diagrammes énergétiques des ions dopants ne sont donc pas établis avec précision. Or, l'influence du champ cristallin est minime, due à l'écrantage des couches externes  $5s$  et  $5p$ . Donc, pour chaque ion de terre rare, les niveaux d'énergie  $4f$  sont relativement invariants vis-à-vis de la nature du matériau hôte. Ainsi, dans les années 1960, les énergies des niveaux  $4f$  des terres rares trivalentes ont été mesurées expérimentalement dans un cristal de  $\text{LaCl}_3$  et rassemblées dans un diagramme par Dieke [94]. Ce diagramme sert généralement de référence.

### 1.3.2 Règles de sélection

Les transitions entre niveaux  $4f$  sont de type dipolaire électrique [95]. Pour un ion isolé, la règle de Laporte [96] interdit ce type de transition entre niveaux de même parité. L'ensemble des règles de sélection concernant les nombre quantiques  $L$ ,  $S$ ,  $J$  et  $M$  sont les suivantes :

$$\Delta L = \pm 1 \quad (1-4)$$

$$\Delta S = 0 \quad (1-5)$$

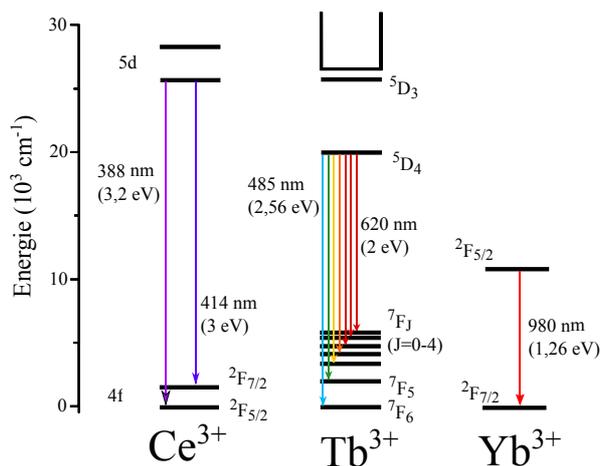
$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (1-6)$$

$$\Delta M = 0, \pm 1 \quad (1-7)$$

Il est cependant observé expérimentalement que certaines transitions non-autorisées engendrent l'émission de photons. Par exemple, dans le cas des ions  $\text{Tb}^{3+}$ , la bande de luminescence observée la plus intense correspond généralement à la transition  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ . Cette transition est doublement interdite par les règles de sélection sur  $\Delta S$  et  $\Delta J$ . L'existence de bandes de luminescence caractéristiques de transitions a priori interdites est certainement la conséquence d'un mélange d'états, induite par le champ cristallin. Dans ce cas, une transition entre états de parité différente devient possible.

Il est possible de déterminer les probabilités de transition radiatives des niveaux  $4f$  des terres rares par la théorie de Judd-Ofelt [97, 98]. Il est intéressant de noter que les transitions interdites par les règles de sélection mais possibles lorsque l'ion est inséré dans une matrice possèdent des temps de vie longs, de l'ordre de la milliseconde. L'intensité de luminescence de telles transitions est donc limitée, puisque la probabilité de recombinaison non-radiativement devient plus importante. De plus, les sections efficaces d'excitation des transitions entre niveaux  $4f$  sont faibles (de l'ordre de  $10^{-21} \text{ cm}^2$ ), et il est donc difficile d'exciter les terres rares directement avec des photons du domaine proche UV/visible. Les règles de sélection permettent toutefois les

transitions des niveaux  $4f$  vers les niveaux  $5d$ . Pour les ions  $Ce^{3+}$ , ces transitions permettent une émission dans le bleu/violet (entre 350 et 450 nm environ), et possèdent une section efficace d'absorption bien plus importante (de l'ordre de  $10^{-18} \text{ cm}^2$ ). De plus, elles possèdent un temps de vie court, compris entre la dizaine et la centaine de nanosecondes [99], et une intensité importante. Ces transitions existent aussi dans les ions  $Tb^{3+}$  mais à des énergies plus élevées. Cette bande d'absorption a été mesurée à 225 nm dans des particules d'oxyde de terbium [100], mais sa position exacte dépend du champ cristallin [101].



**Figure 10 – Structures électroniques et transition optiques des ions  $Ce^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  et  $Tb^{3+}$ , extraits du diagramme de Dieke [94].**

Intéressons-nous aux trois terres rares utilisées pour ces travaux de thèse, le cérium, l'ytterbium et le terbium. La structure électronique ainsi que les transitions électroniques des ions trivalents qui vont nous intéresser sont présentées sur la figure 10.

L'émission de l'ion  $Ce^{3+}$  dans le domaine 350-450 nm est intéressante pour des applications dans le domaine de l'éclairage. De plus, sa forte absorption dans le proche UV peut jouer le rôle de sensibilisateur dans une couche à conversion photonique.

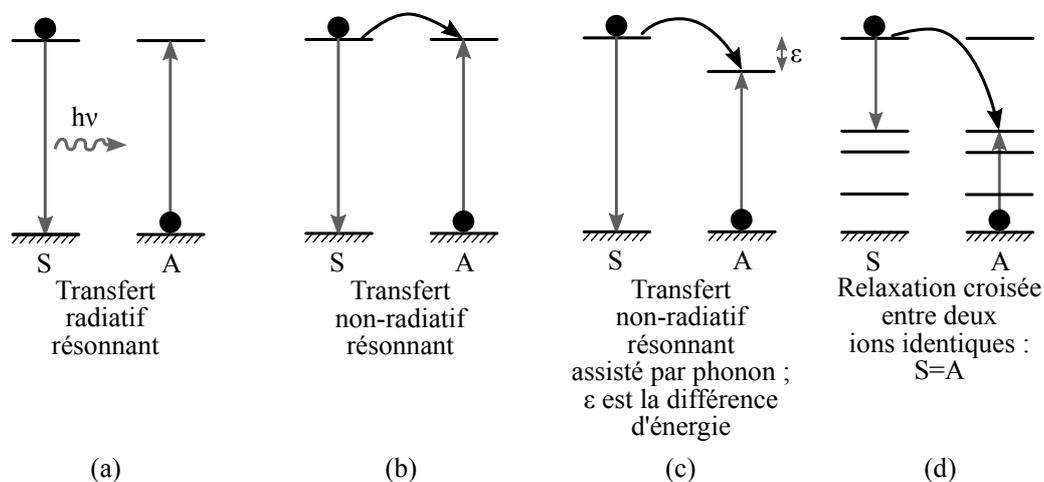
L'ion  $Tb^{3+}$  possède plusieurs bandes d'émission dans le domaine visible dont la plus intense se situe dans le vert. Un transfert d'énergie entre la matrice hôte de  $SnO_2$  et la terre rare peut donner lieu à une luminescence intéressante des ions  $Tb^{3+}$ . On peut prévoir de faibles excitations directes du niveau  $^5D_4$  à 482 nm ou du niveau  $^5D_3$  et des niveaux voisins à partir de 381 nm. Cette dernière excitation devrait permettre d'observer des raies d'émission correspondant aux transitions  $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ . Les transitions du niveau  $^5D_4$  vers les états  $^7F_j$  ont des probabilités qui varient selon la théorie de Judd-Ofeld [97, 98]. Les calculs n'ont pas été effectués dans le cas du terbium, mais il est généralement observé expérimentalement que la transition  $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ , de longueur d'onde approximative de 540 nm présente l'intensité la plus élevée.

Les ions  $Yb^{3+}$  présentent une transition électronique à une énergie de 1,26 eV, légèrement supérieure à l'énergie de bande interdite du silicium. Cet ion paraît donc idéal dans l'optique d'un transfert d'énergie pour une couche de conversion photonique.

### 1.3.3 Mécanismes de transfert d'énergie

#### 1.3.3.1 Généralités

Il existe plusieurs mécanismes de transfert d'énergie entre ions de terres rares qui peuvent mener au mécanisme de transfert coopératif, et donc à la conversion photonique. Ces processus de transfert entre un ion sensibilisateur (S) et un ion activateur (A) sont représentés schématiquement sur la figure 11. Dans le transfert résonant (a), les photons émis par S sont absorbés par A. Il est donc attendu que le spectre d'émission de S soit modifié avec la concentration de A. Un transfert non-radiatif résonnant est également possible avant que S ne fluoresce (b), qui peut être assisté par des phonons (c). Enfin, lorsque S et A sont identiques, un phénomène de relaxation croisée est possible.



**Figure 11 – Schémas représentant les transferts d'énergie possibles entre deux ions : l'activateur (A) qui reçoit l'énergie du sensibilisateur (S). Dans le cas particulier de la relaxation croisée (d), S=A [15].**

Lorsqu'un matériau contient une forte concentration d'ions optiquement actifs, la distance entre les ions peut favoriser l'interaction entre dopants. En particulier, les phénomènes de relaxation croisée permettent l'échange d'énergie d'un ion à l'autre. Dans ce cas, la probabilité que l'énergie d'excitation soit piégée par un état électronique non-luminescent (issu des défauts du matériau par exemple) augmente. Ce phénomène, pouvant conduire à l'extinction de la luminescence, est communément connu sous le terme « *concentration quenching* » en anglais.

Plusieurs mécanismes de transfert d'énergie non-radiatifs sont possibles : l'interaction électrostatique, l'interaction magnétostatique et l'interaction d'échange. Les transitions optiques dans les terres rares sont majoritairement de nature dipolaire électrique, et les interactions de type dipolaires magnétiques et échange sont généralement négligées.

#### 1.3.3.2 Interaction électrostatique

Le transfert d'énergie résonant par transfert non-radiatif entre deux fluorophores a été traité théoriquement par Förster par la mécanique quantique, en considérant l'interaction de type

dipôle-dipôle [102]. La probabilité de transfert d'énergie via une interaction dipôle-dipôle de l'ion S vers A, notée  $P_{SA}$ , est donnée en fonction de la distance  $R$  séparant les deux ions :

$$P_{SA} = \frac{1}{\tau_S} \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (1-8)$$

où  $\tau_S$  est le temps de vie de l'état excité de S, et  $R_0$  est le rayon critique pour lequel la désexcitation radiative de S et le transfert d'énergie à A sont équiprobables. La valeur de  $R_0$  possède une expression littérale complexe dont la valeur augmente lorsque le recouvrement spectral entre S et A est plus important. Des distances typiques de  $R_0$  ont été évaluées à des valeurs inférieures à 10 nm.

Lors du transfert, l'ion sensibilisateur passe de l'état excité à l'état fondamental alors que l'ion activateur passe de l'état fondamental à l'état excité. L'intensité de luminescence de l'ion S dépend donc de la concentration en ion A. De plus, la durée du temps de vie de fluorescence du sensibilisateur diminue. La probabilité d'un transfert d'énergie via une interaction multipolaire a été généralisée par Dexter :

$$P_{SA} = \frac{1}{\tau_S} \left( \frac{R_0}{R} \right)^S \quad (1-9)$$

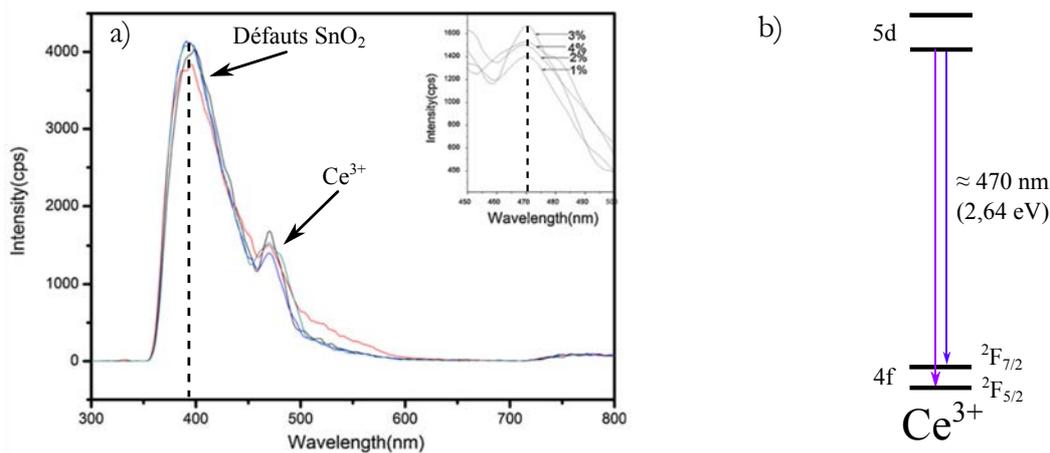
où  $S$  vaut 6, 8 ou 10, si l'interaction est respectivement de type dipôle-dipôle, dipôle-quadrupôle ou quadrupôle-quadrupôle. Ces dernières sont donc à plus courte portée.

## 1.4 Propriétés optiques des terres rares dans les oxydes d'étain

Le dopage optique de l'oxyde stannique par des terres rares est un sujet récent dans la littérature. Le premier article y faisant référence provient de l'équipe de H. Elhouichet et al. en 2003 [48], qui a étudié les propriétés d'émission du terbium dans une poudre de  $\text{SnO}_2$ . Ils ont mesuré une luminescence importante dans le domaine du vert sous une excitation directe à 488 nm. Plus tard, Fu et al. [103] ont observé une émission à 590 nm dans une poudre de  $\text{SnO}_2$  dopée avec de l'euporium. Cette émission a été attribuée aux transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  des ions  $\text{Eu}^{3+}$ . Morais et al. [104] ont ensuite inséré des ions erbium dans  $\text{SnO}_2$  et ont observé l'émission issue des transitions  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  à 1550 nm, par excitation directe des électrons  $4f$  vers les niveaux  $^4F_{7/2}$ . Dans tous ces travaux, les auteurs ont utilisé la technique sol-gel pour l'élaboration de leurs échantillons. C'est actuellement la technique la plus utilisée pour élaborer des poudres ou des films d'oxyde stannique dopés avec des terres rares. Récemment, des travaux réalisés à l'institut Jean Lamour, en collaboration avec le laboratoire Icube [105], ont montré qu'il était possible de d'élaborer des couches minces d'oxyde d'étain dopées au néodyme par des techniques d'évaporation. Une émission importante due au néodyme à 920, 1100 et 1300 nm a été mesurée sous une excitation UV.

### 1.4.1 Cérium

Peu de publications existent sur les propriétés de luminescence du cérium dans une matrice d'oxyde d'étain. Chen et al [47] ont étudié des films de  $\text{SnO}_2$  synthétisés par la technique sol-gel. Une étude par diffraction des rayons X des films montre une structure polycristalline de type rutile. Par l'absence de pic attribuable à une phase d'oxyde de cérium dans leurs diagrammes de diffraction, ils supposent que le dopant est incorporé dans la structure. Les auteurs ont étudié l'influence de la concentration en Ce entre (1-4%) sur la luminescence des films. Les spectres montrent (figure 12) une luminescence intense autour de 400 nm, attribuée aux défauts structuraux de la matrice (lacunes d'oxygène). Une bande supplémentaire moins intense et centrée à 470 nm est également mesurée, correspondant aux transitions électroniques des niveaux excités  $5d$  vers les niveaux fondamentaux  $4f$  des ions  $\text{Ce}^{3+}$ . La concentration en Ce influe peu les propriétés de luminescence du matériau. Toutefois, le maximum d'émission est mesuré pour une concentration de 3%, avec une légère extinction de la luminescence pour la concentration de 4%. Les ions  $\text{Ce}^{3+}$  sont excités directement par un rayonnement laser à 325 nm (transitions  $4f-5d$ ).



**Figure 12 – (a) Spectres de photoluminescence continue sous une excitation à 325 nm de films de  $\text{SnO}_2$  dopés avec différentes concentrations de Ce. L'insert correspond à l'agrandissement de la zone spectrale d'émission du cérium [47]. (b) Structure électronique des ions  $\text{Ce}^{3+}$  correspondante.**

Mohanapriya et al. [106] ont préparé des nanofibres d'oxyde d'étain par électrofilage. Ces fibres présentent la structure rutile. Par une analyse de diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB), ils avancent que les ions sont incorporés dans la structure jusqu'à des concentrations de 3 mol. %. Sous une excitation à 240 nm, les fibres montrent une émission intense à 390 nm, attribuée à des transitions entre des niveaux donneurs et la bande de valence de l'oxyde d'étain, ces niveaux pouvant être des lacunes d'oxygène. Les fibres dopées au cérium, avec des concentrations comprises entre 3% et 9%, montrent un pic additionnel à 467 nm, d'intensité très faible, et attribué aux ions cérium.

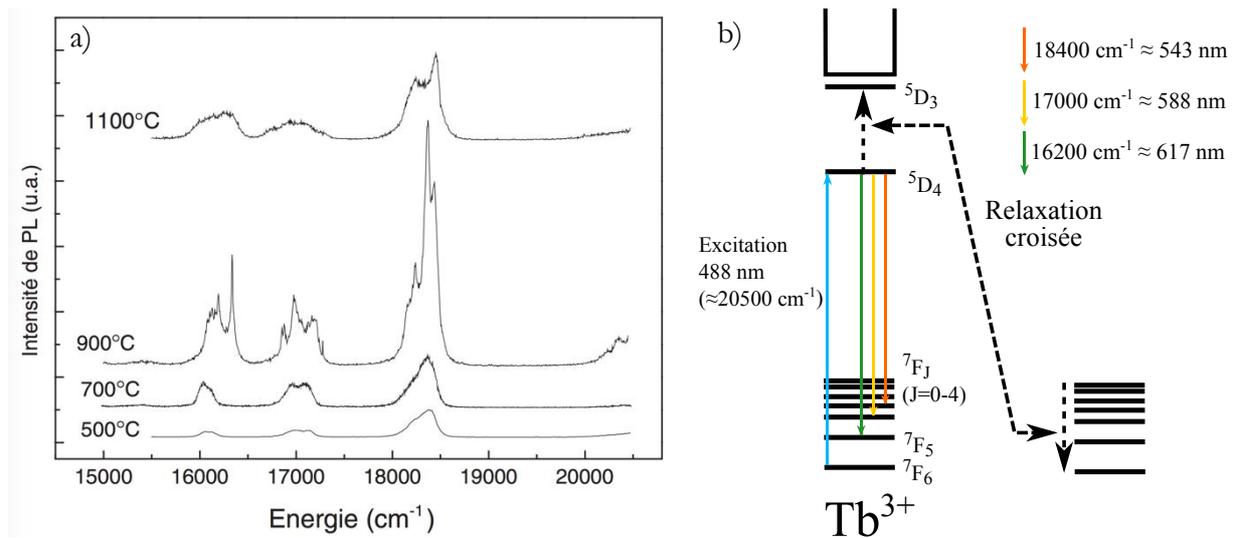
Gu et al. [107] ont étudié par spectroscopie de photoluminescence une poudre de  $\text{SnO}_2$  dopée avec 2% de Ce, réalisée par technique sol-gel. Leur interprétation n'est pas corrélée à des

techniques de caractérisation structurale et microstructurale des poudres dopées. Ils ont mesuré, avec une excitation à 300 nm, une première bande de luminescence intense à 400 nm, qu'ils attribuent aux états de défauts présents dans la bande interdite. La bande de luminescence que les auteurs ont attribuée aux ions  $\text{Ce}^{3+}$  est moins intense, asymétrique, et centrée à 460 nm. Comme les ions  $\text{Ce}^{3+}$  ont une configuration électronique  $4f^1$ , le niveau fondamental est constitué du doublet  $^2F_{5/2}$  et  $^2F_{7/2}$ . L'état excité de plus basse énergie est de configuration  $5d$ . Les transitions mesurées sont donc attribuées à des recombinaisons radiatives des niveaux  $5d$  vers les niveaux  $4f$ .

Le transfert d'énergie entre  $\text{SnO}_2$  et les ions  $\text{Ce}^{3+}$  semble peu efficace, et le cérium n'émet de manière importante que lorsqu'il est excité de manière directe.

### 1.4.2 Terbium

H. Elhouichet et al. [108] ont étudié une poudre de  $\text{SnO}_2$  dopée au terbium réalisée par la technique sol-gel. La taille des grains, déterminée en microscopie électronique à transmission (MET), est comprise entre 3 et 10 nm. Les auteurs indiquent que les analyses par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) qui ont été réalisées sur l'échantillon montre que le terbium est à l'intérieur des cristallites, sans toutefois présenter de figure de microscopie électronique. En excitant directement le terbium avec un laser à 488 nm, ils observent l'émission caractéristique du terbium. S. Dabboussi et al. [48] se sont intéressés aux propriétés de luminescence d'ions  $\text{Tb}^{3+}$  dans des films de  $\text{SnO}_2$  préparés par la technique sol-gel. Ces films ont été déposés sur des substrats de silicium monocristallin et de silicium poreux. Une analyse en MET montre la structure polycristalline des films, avec des grains sphériques ayant un diamètre compris entre 8 et 15 nm. Aucune technique de microanalyse n'est utilisée pour identifier la localisation du terbium dans le film. Les échantillons ont été excités avec la raie à 488 nm d'un laser à argon. Cette excitation quasi-directe de la transition  $^5D_4 \rightarrow ^7F_7$  a permis d'observer les différentes raies  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  ( $J=3-6$ ) pour différentes températures de recuit (figure 13-a). La microstructure associée à chaque température n'est cependant pas reportée. La luminescence des ions  $\text{Tb}^{3+}$  est maximale pour une température de recuit de  $900^\circ\text{C}$ , et une concentration de terbium de 1,33% at., mais cette observation n'est pas comparée à la microstructure. L'éclatement des sous-niveaux Stark est bien visible sur les spectres, supposant une cristallinité importante. Les auteurs supposent que les phénomènes d'extinction de la luminescence sont dus à un phénomène d'excitation mutuelle des ions  $\text{Tb}^{3+}$ , conduisant à la perte de l'énergie d'excitation.



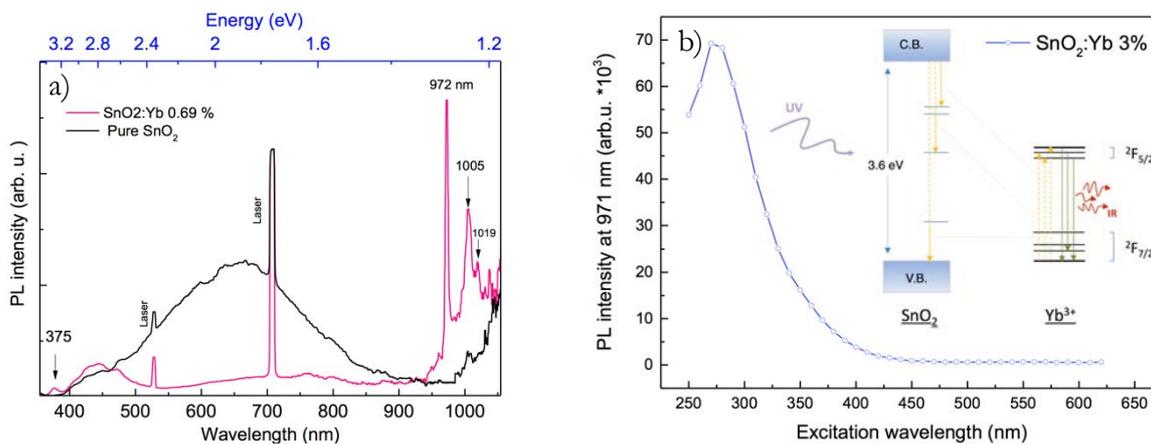
**Figure 13 – (a) Spectres de photoluminescence continue de films d'oxyde d'étain dopés au Tb (1% at.) en fonction de la température de recuit [48]. (b) Diagramme d'énergie d'un ion Tb<sup>3+</sup> illustrant la relaxation croisée.**

Z.Yuan et al. [109] ont préparé des films de SnO<sub>2</sub> par pulvérisation magnétron sur des substrats de silicium. Le dopage est obtenu par implantation d'ions Tb<sup>3+</sup>, la concentration atomique maximale de terbium étant estimée à 1,4%. Les films subissent plusieurs recuits de 500 et 1000°C sous oxygène après dépôt et après l'implantation pour guérir les défauts. La photoluminescence des films excités avec la raie à 325 nm d'un laser HeCd montre essentiellement deux bandes à 400 et 590 nm attribuées à la matrice. Les pics correspondant aux transitions  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  (J=4-5) sont à peine visibles. Pour exalter l'émission du terbium, les films ont été également dopés au phosphore. Ce traitement a pour conséquence une forte réduction de la bande de défauts de SnO<sub>2</sub> et l'apparition des quatre raies caractéristiques du terbium. Les auteurs supposent que l'insertion de phosphore conduirait au déplacement du terbium dans des sites favorisant leur luminescence. Aucune étude microstructurale ne soutient cette interprétation.

Généralement, les raies d'émission issues des transitions  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  (J=3-6) des ions Tb<sup>3+</sup> sont les plus intenses, et celles provenant des transitions  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  (J=0-2) ne sont pas observables. C'est également le cas des transitions à partir du niveau  $^5D_3$ , même si l'énergie d'excitation est suffisante pour exciter les transitions vers des niveaux supérieurs au  $^5D_3$  (à 325 nm par exemple). Ce phénomène s'explique par une relaxation croisée entre ions de terbium. En effet, si deux ions sont suffisamment proches l'un de l'autre, un transfert d'énergie est possible entre ces ions. Comme la différence d'énergie entre les niveaux  $^5D_3$  et  $^5D_4$  est approximativement égale à la différence d'énergie entre les niveaux  $^7F_0$  et  $^7F_6$ , l'énergie peut facilement être échangée entre un ion excité dans le niveau  $^5D_3$  et un ion dans l'état fondamental  $^7F_6$  (figure 13-b). Par conséquent, la photoluminescence bleue provenant du niveau  $^5D_3$  devient moins probable et la photoluminescence verte provenant du niveau  $^5D_4$  est augmentée. Ce phénomène de relaxation croisée est attendu dans les matériaux contenant une concentration élevée de terbium (> 1 % at.) ou dans les matériaux favorisant les agrégats de terbium.

### 1.4.3 Ytterbium

Les seuls travaux étudiant la luminescence d'ions  $\text{Yb}^{3+}$  dans une matrice de  $\text{SnO}_2$  ont été réalisés par K. Bouras durant sa thèse à l'université de Strasbourg (soutenue en 2016) [33]. Elle a étudié des poudres élaborées par techniques de co-précipitation et sol-gel, et des films minces préparés par pulvérisation cathodique.



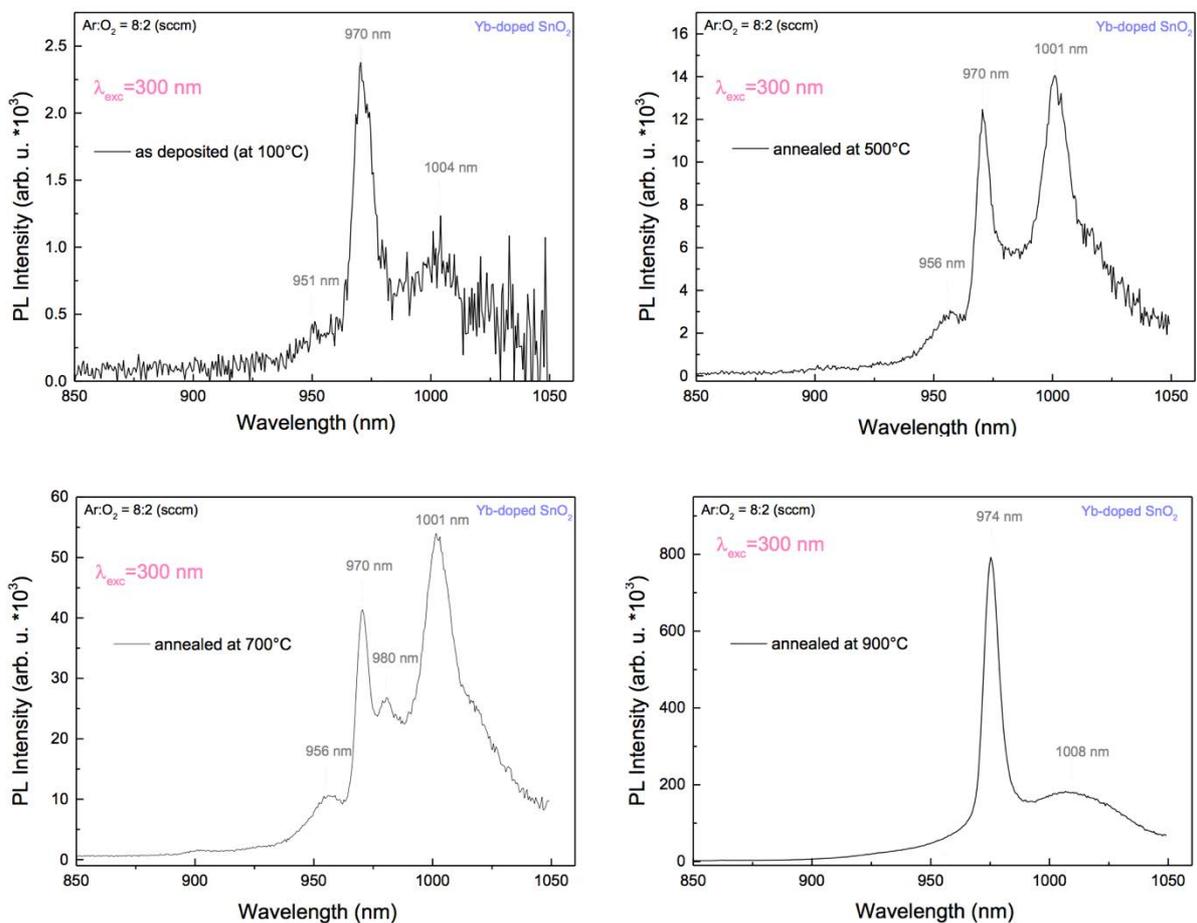
**Figure 14 – (a) Spectres de photoluminescence sous une excitation laser à 355 nm d'une poudre de  $\text{SnO}_2$  pure et dopée avec 0,69% d'Yb, préparées par la technique sol-gel. (b) Spectre d'excitation de photoluminescence à 971 nm d'une poudre de  $\text{SnO}_2$  contenant 3 % at. d'Yb [33].**

Les poudres réalisées par co-précipitation ont été caractérisées au MEB. La taille des cristallites est estimée à 50 nm. Une microanalyse EDS a révélé un signal caractéristique de l'ytterbium. L'insertion de la terre rare dans le matériau est déduite de la variation de paramètre de maille des cristallites de  $\text{SnO}_2$  par une analyse en DRX. L'étude par spectroscopie de photoluminescence a pu mettre en évidence l'activation optique des ions  $\text{Yb}^{3+}$ , caractérisée par deux pics à 973 et 1004 nm sous une excitation à 355 nm (figure 14-a). Cette excitation indirecte suppose un transfert d'énergie entre des états électroniques de défaut de  $\text{SnO}_2$  et les ions  $\text{Yb}^{3+}$ . Une large bande de luminescence centrée à 650 nm est également mesurée et attribuée aux défauts de l'oxyde.

Les poudres de  $\text{SnO}_2$  réalisées par la technique sol-gel ont été caractérisée au MET. La taille moyenne des cristallites décroît lorsque la concentration en Yb augmente. L'insertion de la terre rare dans le matériau est également déduite du décalage vers les plus petits angles des pics de diffraction, suggérant l'augmentation du paramètre de maille des cristallites de  $\text{SnO}_2$ . L'étude en spectroscopie de photoluminescence révèle l'émission caractéristique de l'ytterbium, avec une large bande d'émission entre 850 et 1050 nm. Une déconvolution de cette bande de luminescence a permis de mettre en évidence sept composantes, toutes associées à des transitions entre des multiplets de l'état excité  $^2\text{F}_{5/2}$  vers les multiplets de l'état fondamental  $^2\text{F}_{7/2}$ . Comme l'Yb ne possède que les états excités  $^2\text{F}_{5/2}$ , il est impossible de l'exciter directe avec une énergie aussi élevée. Cette émission ne peut être attribuée qu'à un transfert d'énergie entre des états

électroniques à l'intérieur de la bande interdite de  $\text{SnO}_2$ , issus de défauts de la structure. Cette hypothèse a été vérifiée par une mesure d'excitation de photoluminescence à 971 nm, et une représentation schématique du transfert a été proposée (figure 14-b).

Des films dopés à l'ytterbium ont également été élaborés par pulvérisation cathodique magnétron. L'étude par spectroscopie de photoluminescence en fonction de la température de recuit a montré une augmentation importante de la luminescence des ions  $\text{Yb}^{3+}$  avec la température de recuit, entre 100°C à 900°C. Cette évolution est présentée figure 15. En parallèle, une analyse par spectroscopie de photoémission X (XPS) et DRX a montré que la quantité de  $\text{SnO}$  dans les films augmentait avec la température de recuit. Il a donc été conclu que les lacunes d'oxygène pouvaient jouer un rôle important dans le transfert d'énergie entre  $\text{SnO}_2$  et l' $\text{Yb}$ .

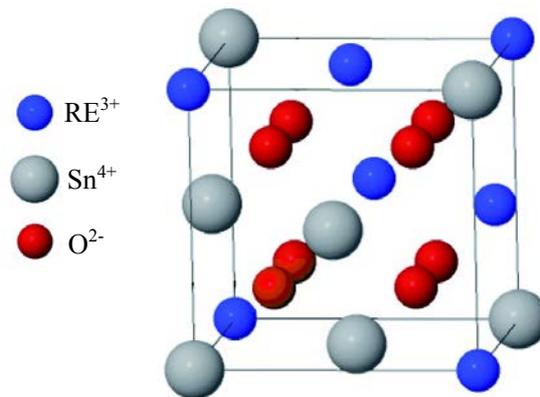


**Figure 15 – Spectres de photoluminescence continue de films de  $\text{SnO}_2$  dopés à l' $\text{Yb}$  élaborés par pulvérisation cathodique, sous l'excitation à 300 nm d'une lampe Xe [33]. Les films sont recuits à différentes températures, de 100°C à 900°C.**

Des mesures d'excitation de photoluminescence ont mis en évidence des bandes d'excitations attribuées à un transfert d'énergie entre des ions  $\text{Yb}$  divalents et trivalents. Ce type de transfert avait déjà été mis en évidence dans plusieurs phosphores [110, 111, 112, 113].

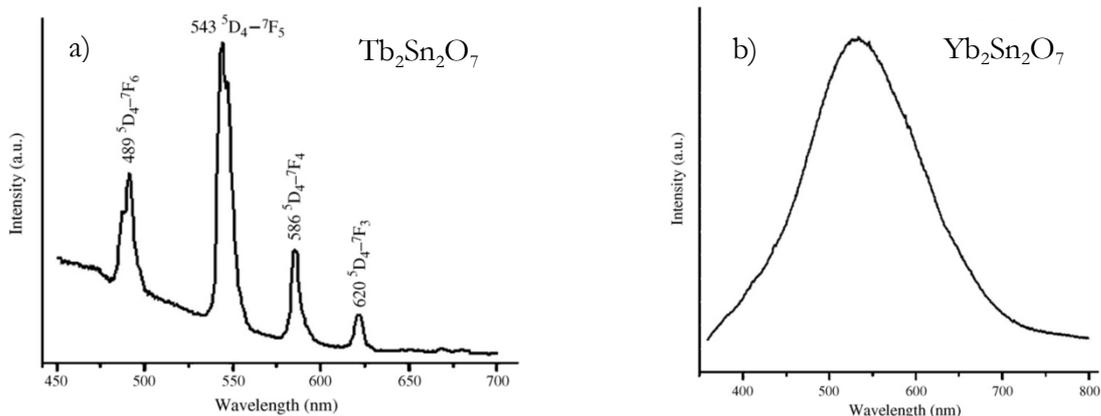
### 1.4.4 Stannate de terre rare

Dans la littérature, le terme de dopage constitue un abus de langage, au vu des quantités de terre rare insérées dans la matrice hôte. Les concentrations sont généralement de l'ordre de quelques pourcents atomiques pour observer une émission importante de la terre rare. De telles concentrations pourraient favoriser la formation de précipités. Bien que les diagrammes d'équilibre ne soient pas établis, l'existence de composés définis à base d'étain, de terre rare et d'oxygène est avérée. Ils sont nommés les stannate de terre rare, et possèdent une formule chimique de type  $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La-Lu}$ ) où la terre rare est présente sous forme trivalente. Ces composés cristallisent dans la structure de type pyrochlore, qui est cubique ( $\text{Fd-}3\text{m}$ ), dont la maille primitive est représentée figure 16.



**Figure 16 - Maille primitive de la structure de type pyrochlore  $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ .**

Les paramètres de maille de cette phase varient selon la terre rare. La paramètre  $a$ , a été estimé entre 10,3 et 10,7 Å, respectivement entre  $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  et  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  par une analyse de diffraction des rayons X [114, 115].



**Figure 17 – Spectres de photoluminescence continue de poudres nanocristallines de (a)  $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  et (b)  $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  sous une excitation laser à 325 nm [116].**

Les propriétés de luminescence de ces composés ont été étudiées par Zhu et al. [116]. Les spectres d'émission dans le visible pour des poudres de stannate de terbium et d'ytterbium ont été mesurés sous une excitation laser à 325 nm. Les propriétés de luminescence des ions  $\text{Tb}^{3+}$  ont été

prises en évidence avec les émissions associées aux transitions  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J=3-6$ ) (figure 17-a). Le spectre de photoluminescence du stannate d'ytterbium présente une large bande d'émission dans le domaine visible centrée à 525 nm (figure 17-b), qui est attribuée à une excitation par transfert de charge des ions  $\text{Yb}^{3+}$ . Ce type d'excitation, au cours de laquelle un électron de valence d'un atome peut temporairement occuper une orbitale vide d'un autre atome voisin, entraînerait une luminescence dans le visible dans le cas de l'ytterbium [117, 118].

Les stannates de terre rare ont également montré des propriétés intéressantes, notamment comme matrice hôte pour le dopage avec des terres rares. Des poudres de  $\text{M}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  (avec  $\text{M} = \text{Gd}$  ou  $\text{Y}$ ) dopées à l'euprotium ont été synthétisées par la technique hydrothermale par Z. Fu et al. [119]. Ils ont mesuré l'émission caractéristique de l'euprotium sous une excitation UV. L'émission des ions  $\text{Eu}^{3+}$  a également été mesurée dans une matrice de  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  [120]. Yang et al. [121] ont synthétisé une poudre de  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  dopée au cérium ou au terbium. Dans les deux cas, ils ont mesuré une luminescence intense caractéristique de la terre rare. En réalisant un co-dopage  $\text{Ce}/\text{Tb}$ , ils ont mis en évidence un transfert d'énergie efficace entre les ions  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$  sous une excitation directe du cérium à 330 nm. Dans ces travaux, l'insertion du dopant est déduite de la variation de paramètre de maille des cristallites, mesurée par une analyse de diffraction de rayons X.

## 1.5 Objectifs de la thèse

Dans la littérature concernant les propriétés de luminescence de terre rare dans  $\text{SnO}_2$ , l'incorporation du dopant dans la structure de la matrice hôte est généralement déduite de manière indirecte. Il est admis que quelques pourcents atomiques de dopants sont incorporés dans la structure. Cette insertion est généralement déduite par la variation de paramètre de maille de la matrice hôte, mesurée par diffraction des rayons X ou par spectroscopie vibrationnelle. Cependant, aucune mesure directe de la position du dopant dans la structure (à l'intérieur des cristallites ou au joints de grains) n'a, à notre connaissance, été reportée.

Ce travail de thèse est consacré à l'étude des propriétés structurales et optiques de couches minces d'oxydes d'étain dopés au cérium, au terbium, ou à l'ytterbium, préparés par des techniques d'évaporation. Afin de déterminer la position des dopants de ces systèmes de manière directe, les techniques de microanalyse par spectroscopies à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) et de perte d'énergie des électrons (EELS) ont été utilisées, conjuguées à des techniques de caractérisation par MEB et MET pour déterminer la microstructure. Les propriétés de luminescence des terres seront ensuite étudiées, et interprétées en lien avec la microstructure.

# Chapitre 2 Techniques expérimentales

Dans cette partie, les moyens techniques mis en œuvre pour ces travaux de thèse seront développés, ainsi que les principes physiques qu'ils exploitent. L'élaboration des échantillons sera présentée, avant d'aborder les techniques de caractérisation structurale. Les techniques de caractérisation vibrationnelle seront ensuite évoquées, avant de terminer avec les méthodes de caractérisation optique.

## 2.1 Elaboration et traitement thermique des échantillons

### 2.1.1 Enceinte d'évaporation sous ultravide

Les couches minces d'oxydes d'étain  $\text{SnO}_x$  ont été élaborées par évaporation dans des conditions d'ultravide avec une pression limite de  $10^{-10}$  Torr. Le bâti d'évaporation est composé de deux parties distinctes couplées par une vanne manuelle : un sas d'introduction et une chambre de dépôt.

Le sas d'introduction permet de stocker jusqu'à quatre substrats fixés sur des blocs de molybdène servant de support. Le vide est réalisé à l'aide d'une pompe primaire puis d'une pompe turbomoléculaire. Une fois le vide secondaire atteint, un manipulateur permet de transférer les substrats dans la chambre d'évaporation.

La chambre de dépôt est cylindrique de diamètre 500 mm en acier inoxydable (figure 18). Celle-ci comprend deux piquages pour les canons à électrons monocreusets, un piquage pour le canon à électrons multicreuset, et quatre piquages pour des cellules d'effusion. L'étuvage est réalisé à une température de  $100^\circ\text{C}$  à l'aide d'une lampe interne. Le vide est réalisé à l'aide des pompes du sas, puis d'une pompe cryogénique pour atteindre une pression limite de  $10^{-10}$  Torr. Le manipulateur est équipé d'une platine rotative qui permet d'uniformiser les couches pendant les phases de dépôt et d'un élément chauffant.

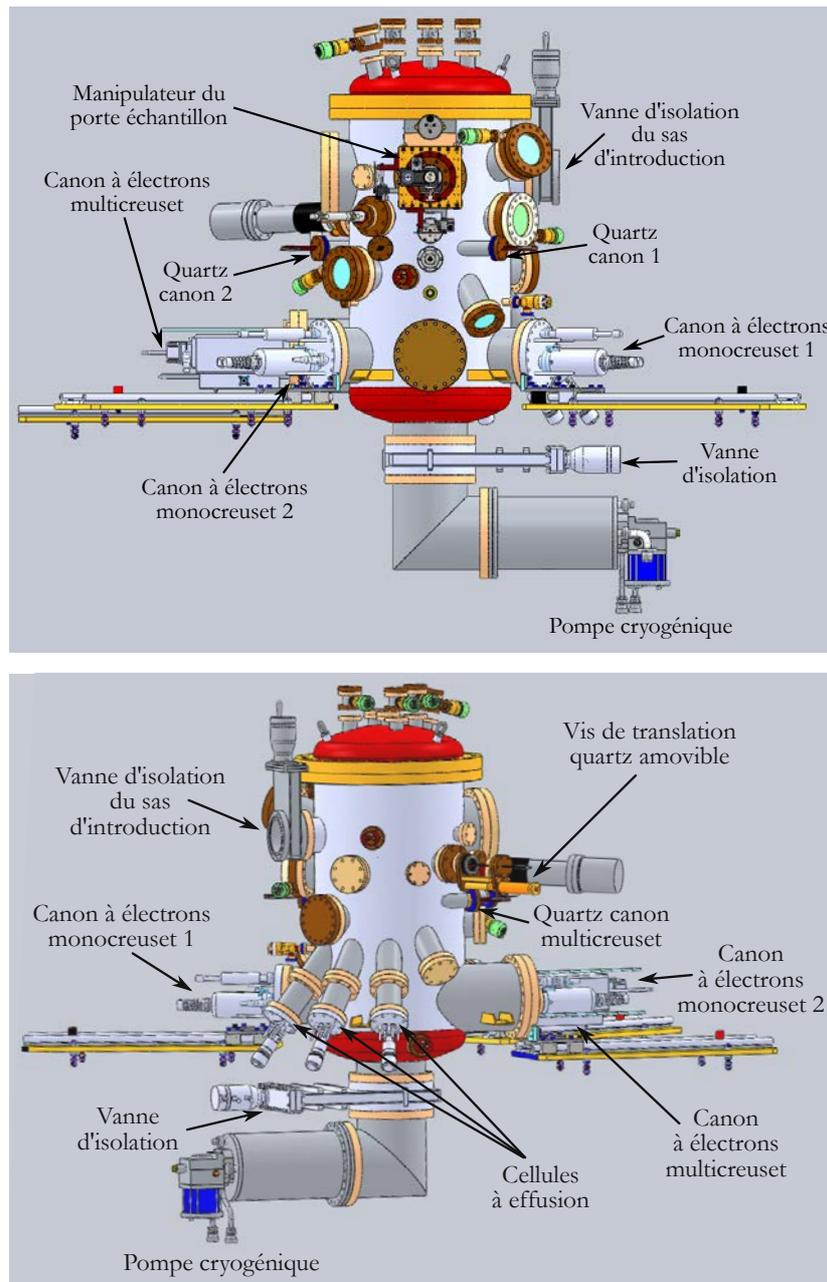


Figure 18 - Schémas de l'évaporateur et de l'ensemble de ses composants. Le sas d'introduction n'est pas visible sur ce schéma.

### 2.1.2 Présentation de la technique d'évaporation des films minces

Les films minces d'oxydes d'étain ont été déposés sur des substrats de silicium cristallin (100) ou de silice fondue dans la chambre de dépôt. Ils sont obtenus par évaporation de  $\text{SnO}_2$  sous un flux de terres rares lorsqu'ils sont dopés. L'oxyde est évaporé par un canon à électrons. Les terres rares sont évaporées à partir d'une cellule d'effusion.

Les creusets ont une contenance de 15 cc. L'alimentation d'une puissance de 6 kW permet de travailler avec une tension d'accélération variable entre 6 et 9 kV. Le courant d'émission peut varier entre 0 et 670 mA à 9 kV. En fait, l'oxyde  $\text{SnO}_2$  s'évapore avec un courant d'émission assez faible, de l'ordre de 10 à 30 mA, soit avec une puissance de l'ordre de 100 à

300 W. Pour une pression partielle de  $10^{-4}$  Torr, la température est estimée à  $1000^{\circ}\text{C}$  pour  $\text{SnO}_2$ . Durant l'évaporation, la stabilité du flux est influencée par l'homogénéité de la source. Le creuset du canon à électrons est donc rempli du matériau pur à évaporer, sous forme de grains. Le faisceau d'électrons creuse le matériau en créant un cône qui s'étend vers le fond du creuset. Si le balayage du faisceau d'électrons n'est pas suffisant, on peut donc avoir un phénomène d'ombrage qui va fausser la mesure de la vitesse de dépôt, car la géométrie du cône d'évaporation se modifie. Pour éviter ce problème, il faut régler manuellement le bombardement électronique sur la cible (position et balayage) avant chaque évaporation. L'épaisseur des échantillons est déterminée grâce à un système d'oscillateurs à quartz, qui sont sensibles à la masse de matériau déposé et par conséquent à la vitesse de dépôt. Un calculateur associé à la balance à quartz permet de calculer la vitesse de dépôt en temps réel, une fois paramétrées différentes grandeurs physiques telles que la densité ou le coefficient  $Z$  représentant l'impédance mécanique du matériau déposé. La vitesse de dépôt est maintenue constante grâce à un asservissement de la puissance du faisceau d'électrons à la mesure effectuée sur la balance à quartz. Comme la position du quartz n'est pas géométriquement équivalente à celle du substrat, il est nécessaire de déterminer un facteur géométrique donnant la relation entre l'épaisseur déposée sur le substrat et l'épaisseur donnée par le quartz. Le facteur géométrique est facilement mesurable dans l'enceinte grâce à une balance à quartz amovible, qui peut être placée à la place du substrat. Pour une vitesse de  $0,1 \text{ nm/s}$  mesurée par la balance à quartz associée aux différents canons,  $0,083 \text{ nm}$  est réellement déposé par seconde sur le substrat (facteur de  $0,83$ ).

En ce qui concerne l'évaporation des dopants, la température de la cellule d'effusion est progressivement augmentée jusqu'à une température proche de la température requise pour l'évaporation de la terre rare. Celle-ci est de l'ordre de  $1400^{\circ}\text{C}$  pour le cérium,  $1200^{\circ}\text{C}$  pour le terbium et  $400^{\circ}\text{C}$  pour l'ytterbium. Les températures d'évaporation étant très différentes, nous avons utilisé des cellules adaptées respectivement aux hautes et basses températures. Les températures de fusion à la pression atmosphérique sont égales à  $799^{\circ}\text{C}$ ,  $1356^{\circ}\text{C}$  et  $824^{\circ}\text{C}$  respectivement pour le cérium, le terbium et l'ytterbium. Le terbium et l'ytterbium s'évaporent donc par sublimation. À l'inverse des canons à électrons, les cellules d'effusion ne possèdent pas de balance à quartz dédiées au contrôle permanent de flux de terre rare. Il n'y a donc aucun contrôle de la vitesse d'évaporation des dopants pendant le dépôt. La méthode d'étalonnage sera détaillée dans les paragraphes suivants.

### 2.1.3 Détermination de la composition de l'échantillon

La détermination de la composition atomique de l'alliage nécessite de connaître le nombre d'atomes de chaque élément déposé sur le substrat. La densité d'une couche mince peut être différente de celle d'une couche massive, en particulier pour les couches déposées par évaporation qui présentent généralement une porosité importante. Les atomes déposés ont une faible énergie, contrairement à des atomes déposés par les techniques de pulvérisation cathodique. Pour les calculs de la concentration et de l'épaisseur, nous avons tenu compte du

facteur géométrique et considéré que la densité du film était égale à la densité du matériau massif. Les valeurs de la densité et de la masse molaire permettent de déterminer le nombre d'atomes arrivant sur le substrat lorsque la balance à quartz mesure une épaisseur donnée.

Pour déterminer la quantité d'oxyde d'étain déposée sur le substrat, les calculs ont été effectués avec une densité de  $6,95 \text{ g.cm}^{-3}$  et une masse molaire de  $150,69 \text{ g.mol}^{-1}$ . Ainsi, en prenant en compte le facteur géométrique, une vitesse de dépôt de  $0,1 \text{ nm/s}$  mesurée par la balance à quartz correspond à  $5,79.10^{-8} \text{ g.cm}^{-2}$  soit  $2,31.10^{14}$  molécules de  $\text{SnO}_2$  déposées sur le substrat chaque seconde.

Le calcul est légèrement différent pour déterminer la quantité de terre rare qui est évaporée de la cellule à effusion. Le flux de terre rare est relativement faible pour obtenir un dopage de l'ordre du pourcent. Pour le mesurer avec précision, la sensibilité de la balance à quartz est virtuellement augmentée en paramétrant la densité du matériau évaporé à  $1 \text{ g.cm}^{-3}$  sur le calculateur. La densité des terres rares utilisées est de  $6,69$ ,  $8,22$  et  $6,57 \text{ g.cm}^{-3}$  respectivement pour le Ce, le Tb et l'Yb. Ainsi, si l'on prend l'exemple du Tb, lorsqu'une vitesse de  $1 \text{ nm/s}$  est mesurée par la balance à quartz, alors  $10^{-8} \text{ g.cm}^{-2}$  soit  $3,79.10^{13}$  atomes de Tb seront déposés sur le substrat chaque seconde. La concentration de terre rare est définie dans la suite de ce mémoire comme le rapport du nombre d'atomes de terbium par rapport au nombre total d'atomes dans le matériau :

$$\%TR = \frac{[TR]}{[Sn] + [O] + [TR]} \quad (2-1)$$

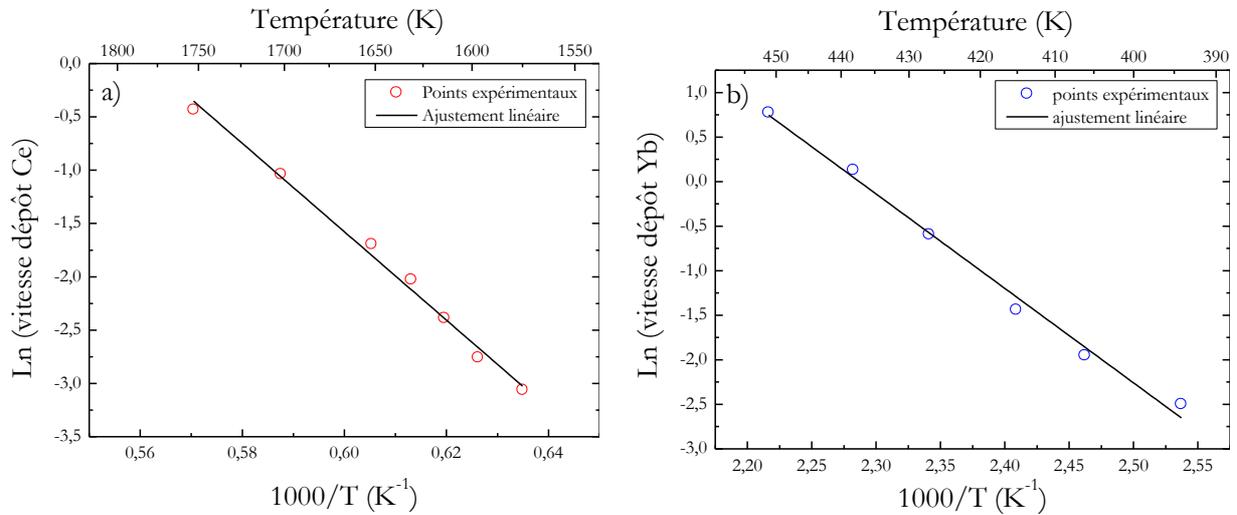
### 2.1.4 Etalonnage de la cellule d'effusion

Comme le flux de terre rare ne peut être mesuré en permanence pendant l'élaboration, il a été nécessaire d'estimer le flux de matière en fonction de la température de la cellule d'effusion. La thermodynamique nous permet de déterminer la relation fonctionnelle entre la vitesse d'évaporation  $v_{evap}$  d'un matériau et sa température  $T$ . Dans ce modèle, détaillé en annexe 1,  $v_{evap}$  est supposée proportionnelle à la pression de vapeur saturante du matériau évaporé. Lors de l'évaporation, la condition d'équilibre entre les phases gazeuse et solide est caractérisée par l'égalité de leur potentiel chimique. Cette égalité conduit à l'expression suivante de la vitesse d'évaporation :

$$\ln v_{evap} = A + \frac{B}{T} \quad (2-2)$$

Si l'on trace  $\ln v_{evap}$  en fonction de  $1/T$ , on obtient donc une droite avec  $B$  comme coefficient directeur, qui est l'enthalpie de vaporisation de l'élément évaporé. L'ordonnée à l'origine  $A$  va essentiellement dépendre des conditions d'évaporation comme la position de la pépite de terre rare dans le creuset, ou la dimension de l'ouverture de la cellule [122, 123]. La figure 19 présente

l'évolution expérimentale de  $\ln v_{evap}$  en fonction de la température de la cellule pour des évaporations de cérium et d'ytterbium.



**Figure 19 – Logarithme des vitesses expérimentales de dépôts du cérium (a) et de l'ytterbium (b) en fonction de la température de la cellule d'effusion.**

La figure montre que  $\ln v_{evap}$  varie bien linéairement en fonction de  $1/T$  pour les deux terres rares. A partir des pentes de chaque droite, les énergies de vaporisation du cérium et de l'ytterbium sont estimées respectivement à 3,57 eV et 0,91 eV. Ces valeurs sont légèrement différentes de celles répertoriées, qui sont de 4,29 eV pour de Ce et 1,32 eV pour l'Yb. Cette erreur peut être due aux incertitudes de mesures sur la température ou un échantillonnage en température trop faible.

L'équation (2-2) permet donc d'estimer indirectement la température de cellule associée à une concentration en terre rare. Elle n'est cependant pas suffisante à la vue des fluctuations expérimentales. La vitesse d'évaporation des terres rares a donc été étalonnée avant chaque évaporation selon la procédure suivante. Une balance à quartz amovible est placée au niveau des substrats afin de mesurer le flux de dopant reçu. Une fois la vitesse d'évaporation souhaitée atteinte, la température de la cellule d'effusion n'est plus modifiée, et un étalonnage est effectué pendant 10 minutes. Il permet de déterminer plus précisément la vitesse d'évaporation et également d'assurer la stabilité thermique de la cellule (et donc du flux d'atomes). Une fois l'étalonnage effectué, la balance à quartz est retirée afin de procéder à l'élaboration des films minces. Quand le dépôt est terminé, un second étalonnage de 10 minutes est effectué, afin de vérifier la stabilité du flux de dopants au cours du dépôt.

### 2.1.5 Traitement thermique des échantillons

Lorsque  $\text{SnO}_2$  est évaporé sous vide, il se dissocie en  $\text{O}_2$ ,  $\text{SnO}$  et  $\text{Sn}$  [57]. Ainsi, les échantillons bruts d'élaboration sont sous-stœchiométriques et une oxydation ultérieure est

nécessaire pour obtenir la phase d'oxyde d'étain (IV). Les traitements thermiques oxydants ont été réalisés par l'intermédiaire de deux fours.

Un four tubulaire a permis de recuire à l'air, ou sous ultravide par l'intermédiaire d'un tube en quartz inséré dans le four (pression limite de  $9.10^{-9}$  Torr assurée par une pompe ionique). Pour les recuits à l'air, les échantillons ont directement été placés dans le four. L'échantillon est chauffé par rayonnement thermique pour les recuits sous vide et par convection pour les recuits à l'air. La température de l'échantillon est contrôlée par un thermocouple placé à proximité. La procédure de recuit sur ce four est la suivante. Les échantillons sont placés dans le four encore froid. La montée en température est paramétrée à  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à atteindre la température maximale. Le temps de recuit est défini comme la durée d'exposition à la température maximale (sans le temps de montée). Ce temps a été fixé à une heure pour tous les échantillons. Une fois le recuit terminé, les échantillons sont retirés du four pour refroidir à température ambiante.

Un four à recuit rapide RTA (Rapid Thermal Annealing) a servi pour les recuits sous atmosphère contrôlée d'oxygène. Ce four est caractérisé par une rampe très importante de l'ordre de  $800^{\circ}\text{C}/\text{min}$  assurée par deux lampes halogène. Les montées en température sont précédées de trois cycles de pompage primaire suivis d'injection du gaz. La température est contrôlée par un thermocouple jusque  $800^{\circ}\text{C}$ , puis par un pyromètre au-delà.

Pour conclure cette section traitant de l'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain dopé ou non avec des terres rares, le lecteur est invité à consulter les deux tableaux récapitulatifs des différentes couches minces élaborées dans le cadre de ce travail de thèse, disponible en annexe 2.

## 2.2 Techniques de caractérisation structurale des échantillons

### 2.2.1 Spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS)

C'est une technique de caractérisation de surface destructive qui permet de réaliser des profils de concentration en fonction de la profondeur. Le principe de cette spectrométrie est d'éjecter les atomes de la cible à analyser à l'aide d'une source d'ions accélérés puis focalisés. Le bombardement d'un matériau par un faisceau d'ions accélérés à quelques kiloélectronvolts donne lieu notamment à l'émission de plusieurs types de particules dont des atomes neutres de la cible (pulvérisation cathodique), des ions primaires rétrodiffusés ou encore des ions du matériau (ionisation secondaire). Ce sont ces derniers qui vont être analysés grâce à un spectromètre de masse.

Lors de la réalisation d'une analyse, l'échantillon est pulvérisé par bombardement, la zone analysée se situe au fond du cratère en train de se creuser. En traçant le profil d'analyse ionique en fonction du temps, il est possible d'obtenir un profil de concentration en fonction de la

profondeur. La résolution est limitée par la planéité de la zone analysée. Les profils obtenus sont généralement tracés en fonction du temps d'analyse. Il est seulement possible de convertir ce temps en épaisseur pour les échantillons où la densité ionique et l'homogénéité, tant du point de vue de la composition chimique que de l'orientation cristalline, sont constantes.

Les mesures ont été réalisées sur le spectromètre est le modèle IMS 7f de Cameca avec une source d'ions primaires au césium accélérés à 3 keV. Durant l'analyse, l'échantillon est placé sous ultravide ( $10^{-9}$  mbar) pour limiter les effets de contamination. La résolution en masse est donnée par le rapport  $M/dM$  où  $dM$  est la différence entre deux masses atomiques. Elle vaut 10000 pour le spectromètre de masse utilisé. La limite de cet appareil se trouve essentiellement dans les interférences de masse durant l'analyse. En effet, une interférence de masse se produit lorsque deux ions différents de masse très proche sont détectés simultanément. Dans le cadre d'étude sur des couches minces de  $\text{SnO}_2$  dopées au cérium, le spectromètre n'a pas pu résoudre l'écart entre les masses de  $\text{SnO}$  et du  $\text{Ce}$ .

## 2.2.2 La Microscopie Electronique

Cette section introduit les bases des interactions électron-matière, et leur utilisation dans la microscopie électronique. Les différents concepts nécessaires à la compréhension des microscopies et spectroscopies électronique seront présentés, s'appuyant principalement sur les écrits de Williams et Carter [124].

### 2.2.2.1 Interaction électron-matière

Les électrons sont des particules chargées, manipulables à partir de lentilles magnétiques. En principe, la microscopie électronique est comparable à la microscopie optique, où les lentilles optiques sont remplacées par des lentilles magnétiques. L'utilisation d'électrons à la place de photons permet d'atteindre des résolutions bien supérieures. Dans le microscope, les électrons sont produits soit par émission thermo-ionique, soit par effet de champ. Ils sont ensuite accélérés par une différence de potentiel qui va fixer leur longueur d'onde puis, focalisés sur l'échantillon-cible. Dans un microscope électronique à transmission en particulier, la vitesse des électrons (accélérés à des tensions supérieures à 80 kV) nécessite de prendre en compte des effets relativistes. L'interaction avec l'échantillon donne lieu à une multitude de phénomènes qui peuvent être exploités pour caractériser l'échantillon.

- Les électrons diffusés élastiquement concernent la majorité des interactions électron-matière dans un microscope électronique. Ils sont issus des interactions avec le noyau des atomes. Il y a d'abord les électrons rétrodiffusés, qui sont réémis de manière quasi-élastique dans une direction proche de celle des électrons incidents. Leur énergie est très proche de celle du faisceau initial. Ces électrons sont utilisés en microscopie électronique à balayage pour obtenir un contraste majoritairement dû au numéro atomique  $Z$ , car les atomes lourds favorisent cette diffusion par rapport aux atomes légers (diffusion de Rutherford). La résolution de ce type d'image est faible car l'énergie élevée de ces

électrons implique qu'ils peuvent être émis dans une grande profondeur de l'échantillon. Les électrons transmis élastiquement permettent de former une image agrandie de l'échantillon dans un microscope électronique en transmission.

- Un électron secondaire peut être émis lors d'une interaction inélastique entre un électron primaire et un électron du solide. Il est issu d'une ionisation d'un atome, par l'éjection d'un électron issu d'une couche proche de la bande de conduction du matériau. Ces électrons possèdent généralement une faible énergie de l'ordre de quelques dizaines d'eV. Ils sont donc issus des couches atomiques superficielles, nécessitant un faible travail de sortie. L'imagerie réalisée avec ce type d'électron sera donc très sensible à la topologie de surface.
- Un photon de plus faible énergie peut être émis lorsqu'un électron primaire ne transfère pas une énergie suffisante pour ioniser l'atome (quelques eV). Le retour à l'état fondamental (transition inter-/intra-bande) peut entraîner l'émission d'un photon dans le domaine visible.
- Des rayons X sont aussi émis par l'échantillon suite aux interactions inélastiques du faisceau électronique incident avec les électrons de cœur du solide. Lorsque le faisceau électronique transfère une énergie suffisante à un électron (d'une des couches K, L ou M par exemple), il peut sortir du champ d'attraction du noyau ; l'atome est excité. Il retourne à l'état fondamental en comblant le « vide » laissé par un électron d'une couche supérieure. Ce phénomène peut être accompagné de l'émission d'un photon X, d'une énergie correspondant à l'énergie de la transition. Comme chaque atome possède une structure électronique qui lui est propre, la collection de ces photons en spectroscopie à rayons X à dispersion en énergie (EDS pour « *energy-dispersive X-ray spectroscopy* ») permet d'identifier les espèces chimiques présentes dans l'échantillon.
- Si l'échantillon est cristallin, une partie des électrons primaires vont diffracter. Il est possible en MET de collecter uniquement ces électrons pour former une image de diffraction.
- Les électrons ayant interagi inélastiquement avec le solide ont cédé une partie de leur énergie. Ces électrons sont collectés en spectroscopie de perte d'énergie des électrons (communément désignée par l'acronyme EELS pour « *electron energy loss spectroscopy* »). Les différents processus inélastiques seront abordés plus en détails dans la section consacrée à l'EELS. L'étude des processus de perte d'énergie par ionisation permet en particulier d'analyser la composition élémentaire de l'échantillon.

### 2.2.2.2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage a permis la caractérisation en surface des couches minces d'oxyde d'étain. Dans ce type de microscope, des électrons sont émis par un canon puis accélérés par une haute tension. Ils sont ensuite focalisés à l'aide de lentilles magnétiques et enfin balayés sur l'échantillon par un autre système de lentilles. Le microscope utilisé est un

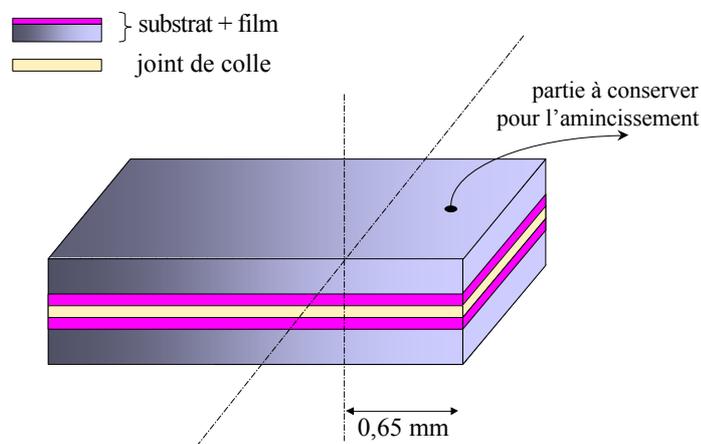
Philips/FEI XL30-FEG, équipé d'un canon à électrons à effet de champ. La tension d'accélération a été fixée à 5 kV, pour une distance de travail de 5 mm. L'image est formée à partir des électrons secondaires de faible énergie réémis par l'échantillon. Ils sont accélérés vers un détecteur Everhart-Thomley à faible grandissement, ou un détecteur « in lens » en haute résolution, pour former l'image. Le contraste des images est donc essentiellement lié à la topologie de l'échantillon.

## 2.2.3 Microscopie électronique à transmission

### 2.2.3.1 Préparation des échantillons

Pour ces travaux, les échantillons observés en MET ont été réalisés en coupe transverse. Le polissage préliminaire a été exécuté par la technique tripode. Voici un résumé des différentes étapes de l'amincissement.

1. Réalisation d'un « sandwich » par découpage et collage d'échantillons. Pour cela, deux bandes de 10 mm de long sur 2,4 mm de large sont découpées par une scie à fil diamanté. Pour la découpe, les échantillons sont fixés par une colle cristal (soluble dans l'acétone) sur un support en laiton, face échantillon contre le support afin de le préserver d'éventuels dommages. Ces bandes sont ensuite fixées l'une contre l'autre par une fine couche de colle époxyde (résistante au bombardement électronique du microscope) de l'ordre de 200 nm, pour former un sandwich (figure 20). Enfin, ce sandwich est une nouvelle fois découpé en bandes de 0,65 mm de largeur. C'est ce fragment qui est aminci.



**Figure 20 - Schéma du "sandwich" formé par le collage des deux bandes d'échantillon. La découpe est réalisée à la scie diamant (symbolisée par les traits discontinus) pour obtenir un échantillon à amincir de 0,65 mm.**

2. Préparation du tripode : avant de coller l'échantillon sur le tripode, il faut que ses trois pattes soient parallèles au support, afin de s'assurer de ne pas polir en biseau. Ce réglage se fait à l'œil, par visée. La face de pyrex qui accueillera l'échantillon est polie par les papiers diamantés de granulométrie comprise entre 30 et 6  $\mu\text{m}$ . Les rayures introduites sur le pyrex par le dernier polissage serviront de référence pour les mesures d'épaisseur

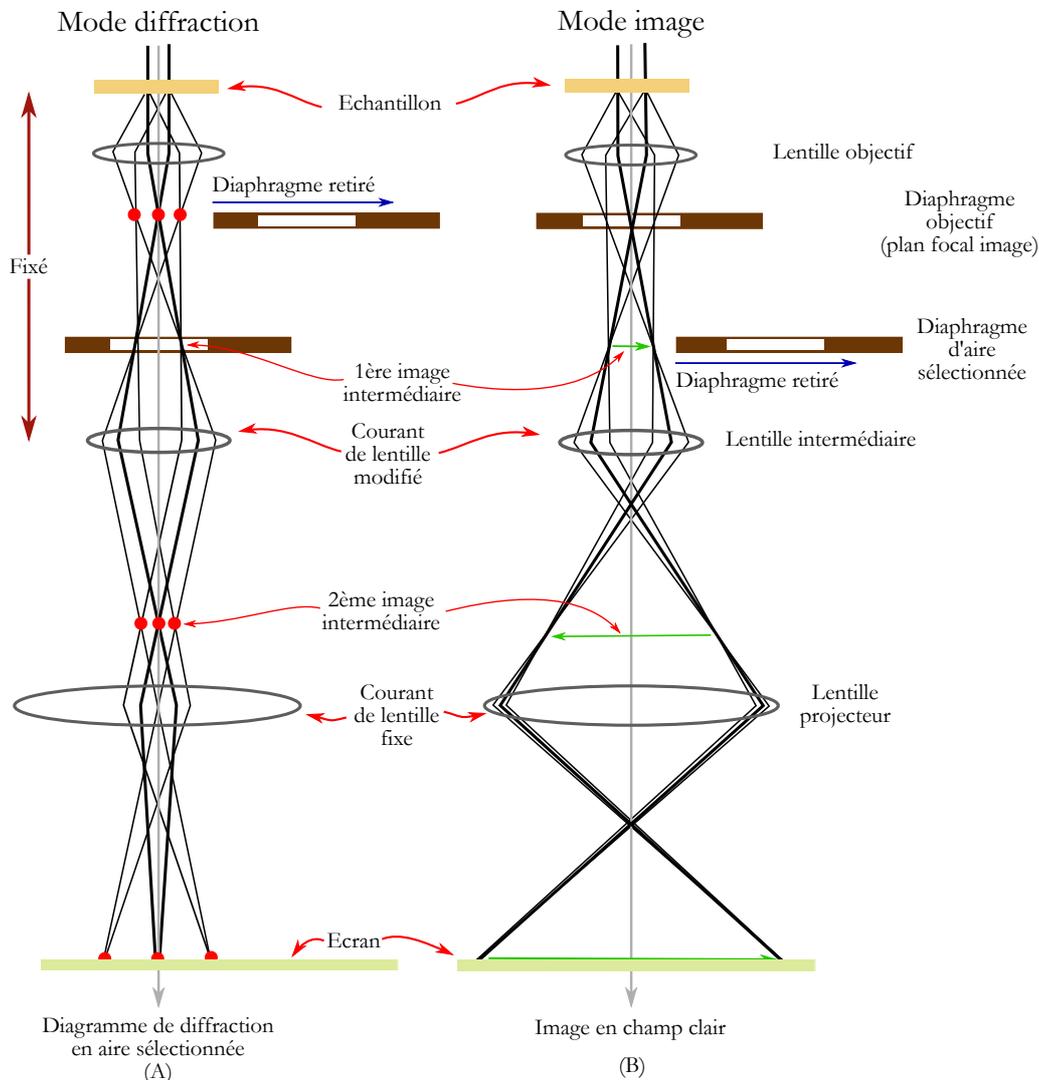
par microscope optique en transmission. Avant le collage de l'échantillon, les pattes amovibles du tripode sont abaissées pour prendre en compte son épaisseur.

3. L'amincissement se décompose en deux phases. La première consiste à polir la face qui servira de référence à la mesure d'épaisseur durant l'amincissement. A l'étape finale, la qualité du polissage est vérifiée avec un microscope optique en champ sombre pour identifier d'éventuels défauts à corriger (rayures, déchets dus au polissage). L'échantillon est ensuite retourné (détachement, polissage pyrex et recollage) pour débiter l'amincissement à proprement parlé. La majeure partie de celui-ci est réalisée avec le papier diamanté de granulométrie 30  $\mu\text{m}$ . Une fois qu'une épaisseur de 20-25  $\mu\text{m}$  est mesurée en microscopie optique, la finition débute aux granulométries de plus en plus faibles jusqu'à atteindre une épaisseur de 10  $\mu\text{m}$ . Cette transition est particulièrement visible en transmission puisque le Si devient transparent aux photons rouges. A chaque étape, la vitesse de rotation de la polisseuse est réduite pour éviter d'endommager l'échantillon et le joint de colle. La finition est réalisée avec un papier diamanté de granulométrie 0,1  $\mu\text{m}$ .
4. Fixation de l'échantillon aminci sur un diaphragme de 3 mm de diamètre par une colle époxyde (non soluble à l'acétone). L'ensemble est ensuite retiré du pyrex en dissolvant la colle cristal dans un bain d'acétone. L'échantillon est ensuite très soigneusement rincé à l'acétone, puis l'acétone absolue et enfin l'éthanol absolue pour éviter toute contamination due au processus d'amincissement.
5. La lame est placée dans un amincisseur ionique de la marque Gatan modèle PIPS (*Precision Ion Polishing System*). Cet outil fonctionne avec de l'argon, sous une pression de travail de  $3.10^{-5}$  Torr. Les courants des deux canons (supérieur et inférieur) sont réglés à 25  $\mu\text{A}$ . L'énergie du faisceau d'ions est fixée à 5 keV pour un angle d'incidence de  $7^\circ$ . Ce traitement dure approximativement une heure. Durant le traitement, la lame est soumise à une vitesse de 5 rotations par minute. L'amincissement est surveillé attentivement pour le stopper dès l'apparition d'un trou au niveau du joint de colle, afin que la lame soit la plus fine possible. La finition est réalisée avec une tension de 3 keV pour un angle d'incidence de  $4^\circ$ . L'ultime traitement est réalisé juste avant de placer l'échantillon dans le microscope, lorsque l'échantillon est disposé sur le porte-échantillon. Il s'agit d'un traitement de décontamination durant lequel l'échantillon est soumis à un plasma d'argon et d'oxygène pendant huit minutes, réalisé dans un nettoyeur plasma de la marque Gatan modèle Solarus. Il a pour objectif d'éliminer toute trace de colle à proximité de la zone mince et permettra notamment de limiter la contamination de l'échantillon lorsqu'il sera soumis à un bombardement électronique focalisé.

### 2.2.3.2 Microscopie Electronique à Transmission (MET)

En MET conventionnelle, l'échantillon transparent est soumis à un faisceau électronique cohérent et parallèle. Le trajet des électrons dans le microscope, après l'interaction électron-

matière dans l'échantillon est schématisé figure 21. Il apparaît à la sortie de l'échantillon un faisceau transmis et un ou plusieurs faisceaux diffractés. L'objet-image utilisé par la lentille intermédiaire sera différent selon le mode voulu (imagerie ou diffraction), via l'insertion d'un diaphragme et la variation des courants des lentilles intermédiaires.



**Figure 21 - Schémas simplifié des deux modes de formation d'une image en MET conventionnelle [124]. (A) Le mode diffraction permet de projeter le diagramme de diffraction sur l'écran et (B) le mode image permettant de projeter une image de l'échantillon. Le trajet des électrons est symbolisé par des traits continus. Il s'agit d'un diagramme très simplifié montrant seulement trois lentilles, alors que les MET en possèdent beaucoup plus.**

Le mode diffraction utilise l'image formée dans le plan focal image de la lentille-objectif comme objet de la lentille intermédiaire. Un diaphragme d'aire sélectionnée peut être situé dans la zone d'analyse souhaitée pour réaliser une analyse simplifiée. Le système de lentilles (intermédiaires et projecteurs) agrandit l'image jusqu'à former l'image finale (un diagramme de diffraction), projetée sur un l'écran. En mode image c'est la première image intermédiaire, située au niveau du diaphragme d'air sélectionnée qui est projetée sur l'écran. L'insertion du diaphragme

objectif au plan focal image permet de modifier le contraste en mode image. Le MET permet donc d'observer l'espace direct (mode image) et l'espace réciproque (mode diffraction).

L'interprétation des clichés obtenus en mode imagerie n'est pas forcément simple, compte tenu de la superposition de plusieurs contrastes. Il en existe trois, qui sont les contrastes d'absorption, de diffraction et de phase.

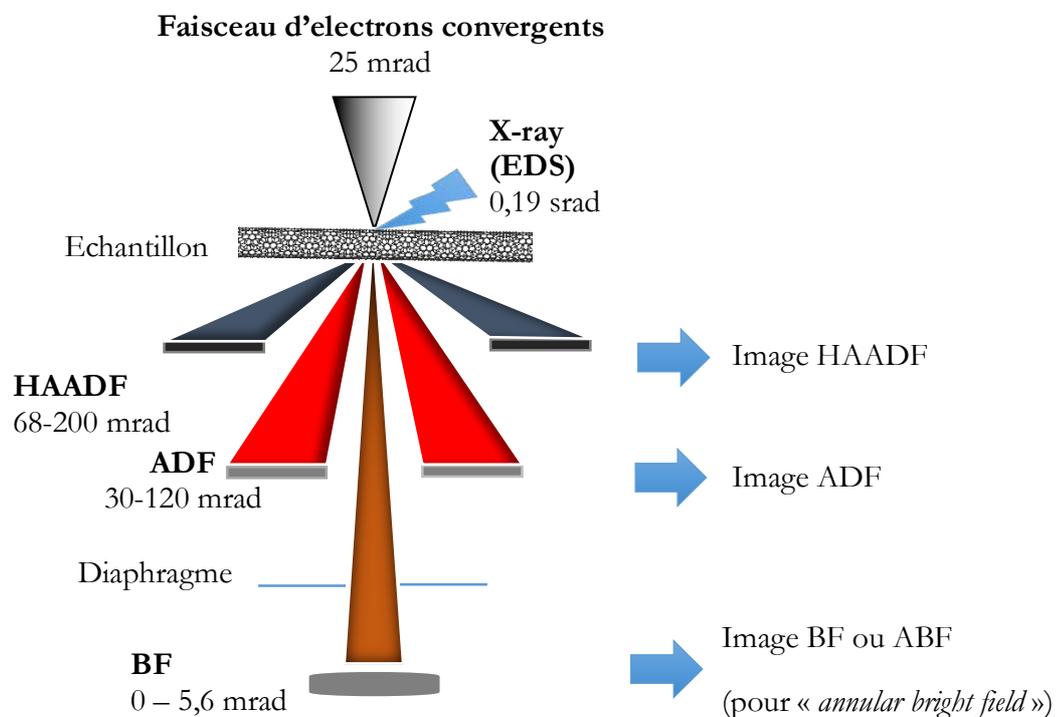
- Le contraste d'absorption dépend de la densité électronique des atomes présents dans l'échantillon. Il est visible essentiellement lorsque tous les faisceaux d'électrons transmis, diffractés et diffusés sont collectés pour former l'image, en l'absence de diaphragme. Ainsi, les zones très absorbantes de l'échantillon apparaîtront sombres alors que les zones peu absorbantes seront claires.
- Le contraste de diffraction va naturellement dépendre du caractère cristallin de l'échantillon. Il peut apparaître de deux manières différentes sur une image. En champ clair, seuls les électrons non-diffractés et non-diffusés par l'échantillon sont collectés. Dans ce mode, les zones qui diffractent apparaissent en sombre. En champ sombre, un faisceau diffracté est sélectionné avec le diaphragme objectif. A l'inverse du champ clair, les zones de l'échantillon qui participent à la tache de diffraction sélectionnée apparaissent en clair. Le contraste d'absorption est ici toujours présent et se superpose à celui issu de la diffraction.
- Le contraste de phase est dû à la différence de phase des ondes électroniques diffusées par l'échantillon. Il apparaît dès que plus d'un seul faisceau électronique contribue à l'image. Il s'agit d'un contraste interférentiel sensible aux conditions d'observation, comme la variation de focus ou d'astigmatisme de la lentille objectif. Il est notamment utilisé pour imager les structures atomiques.

Pour interpréter une image de microscopie électronique, il faut donc garder à l'esprit que les différentes conditions d'observation en imagerie vont favoriser l'un ou l'autre des contrastes, mais généralement, plusieurs d'entre eux contribuent tout de même à la formation de l'image. Il ne faut pas non plus oublier qu'une image de MET est une projection en deux dimensions d'un échantillon mince. Pour ces raisons, les clichés MET seront toujours explicitement accompagnés des conditions de mesure. Ces considérations appellent aussi à une certaine prudence quant à l'interprétation des images issues du MET.

### 2.2.3.3 Microscopie électronique à transmission et à balayage (STEM)

Le principe du STEM (pour « *scanning transmission electron microscopy* ») est de focaliser le faisceau électronique avec les lentilles condenseurs sur l'échantillon. Pour former une image avec une telle sonde, il est nécessaire de la balayer sur la surface de l'échantillon. La formation d'une image est donc fondamentalement différente de celle réalisée avec un faisceau parallèle en MET. En MET, des diaphragmes sont placés pour sélectionner les électrons qui vont former l'image, alors qu'en STEM, ce sont les détecteurs qui vont être utilisés en ce sens. Ainsi, un détecteur

champ clair (BF pour « *bright field* ») est positionné pour intercepter le faisceau transmis, et réaliser une image en champ clair. Les images en champ sombre sont obtenues à l'aide d'un détecteur annulaire pour collecter les électrons diffractés. Ce procédé est appelé champ sombre annulaire ou ADF (pour « *annular dark field* »). Un détecteur annulaire supplémentaire peut être utilisé pour collecter les électrons diffusés à des angles supérieurs et former une image couramment nommée HAADF (pour « *high angle annular dark field* »). L'HAADF est un mode d'imagerie incohérente. La diffusion aux grands angles est essentiellement dépendante du numéro atomique  $Z$  de l'atome considéré. Le contraste de ce type d'image sera donc essentiellement dépendant du  $Z$  moyen de la zone sondée. Une zone riche en atomes lourds apparaîtra donc claire sur l'image. Ce type d'imagerie donne des informations qualitatives sur la composition chimique. Le principe du STEM est résumé dans le schéma de la figure 22, qui montre également les angles de collections des différents détecteurs.



**Figure 22 - Schéma de principe du microscope électronique à balayage en transmission. Les angles de collection reportés pour les différents détecteurs correspondent à l'architecture du JEOL ARM-200F Cold FEG.**

L'avantage du STEM par rapport au MET est d'une part que les différentes images sont réalisées simultanément. De plus, leur résolution dépend de la taille de la sonde et de l'aire de la zone de balayage choisie.

#### 2.2.3.4 Dispositif expérimental

Les images de microscopie ont été acquises sur le microscope ARM-200F Cold FEG de l'institut Jean Lamour. Ce microscope peut fonctionner à deux tensions d'accélération, 200 kV pour lequel il présente les meilleures performances et 80 kV pour pouvoir observer des

échantillons sensibles aux dégâts d'irradiation. Afin d'obtenir les meilleures performances en spectroscopie de perte d'énergie comme en imagerie à faible tension d'accélération, la source d'électrons du microscope est constituée d'un canon à émission de champ à cathode froide permettant la formation de faisceaux électroniques intenses très focalisés qui présentent une dispersion en énergie pouvant être inférieure à 0,3 eV. Le microscope est équipé d'un système de balayage du faisceau permettant un fonctionnement en mode STEM. Le condenseur du microscope est pourvu d'un correcteur d'aberrations sphériques pour pouvoir illuminer l'échantillon avec un faisceau convergent très cohérent et atteindre la résolution atomique en mode STEM. Cinq détecteurs d'électrons sont disposés le long de la colonne, sous l'échantillon pour permettre la détection simultanée des électrons faiblement et fortement diffusés et permettre la détection en mode HAADF, ADF, ABF, BF. Deux caméras CCD de marque Gatan, l'une placée en port grand angle au-dessus de l'écran phosphorescent, l'autre au bout du filtre en énergie permettent l'acquisition des images dans les différents modes de fonctionnement en MET (diffraction, imagerie directe et imagerie filtrée en énergie). Enfin, pour l'analyse chimique, un spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) et un filtre en d'énergie post colonne (spectroscopie EELS et imagerie filtrée) complètent l'ensemble. Pour une tension d'accélération de 200 kV, la résolution de ce microscope est de 0,08 nm en mode STEM et de 0,19 nm en mode TEM. A 80 kV, elle est de 0,11 nm en mode STEM et de 0,28 nm en mode TEM.

### 2.2.3.5 Spectroscopie en microscopie électronique à transmission et à balayage

#### Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

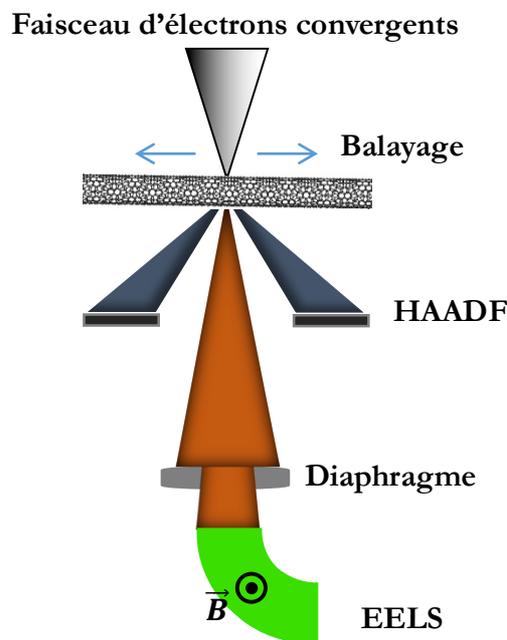
En plus de l'imagerie, la finesse de la sonde du mode STEM permet de réaliser de la microanalyse EDS. Comme chaque atome possède une structure électronique qui lui est propre, la collection de ces photons dans un MET permet d'identifier les espèces chimiques présentes dans l'échantillon. Ce principe d'analyse est particulièrement intéressant en STEM puisqu'il permet de réaliser ce qui est communément appelé des spectres-images (le principe sera développé dans une section suivante), ce qui rend cet outil particulièrement adapté à la cartographie.

Le microscope est équipé d'un détecteur SDD (pour « *Silicon-Drift Detector* ») qui permet de détecter le rayonnement X jusqu'à 40 keV, au-delà l'absorption du détecteur décroît rapidement. Les rayons X sont collectés dans un certain angle solide, qui vaut 0,19 sr. En EDS, il est important de réaliser des mesures comportant un grand nombre de coups, pour que la mesure soit statistiquement représentative de la zone étudiée. Ce nombre de coups est influencé notamment par la taille de spot en STEM, caractérisé par le demi-angle de convergence  $\alpha$ . Il est modifié par le diamètre angulaire du diaphragme situé dans la partie objectif. La majorité de mesures STEM ont été réalisées avec une valeur de 24 mrad. Cependant, certaines mesures en EDS notamment ont nécessité une sonde plus importante pour augmenter le nombre de coups

durant l'analyse (30 mrad). Certaines mesures ont été réalisées sous un faisceau accéléré par une tension de 80 kV, pour limiter les dégâts de la sonde sur l'échantillon.

### Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)

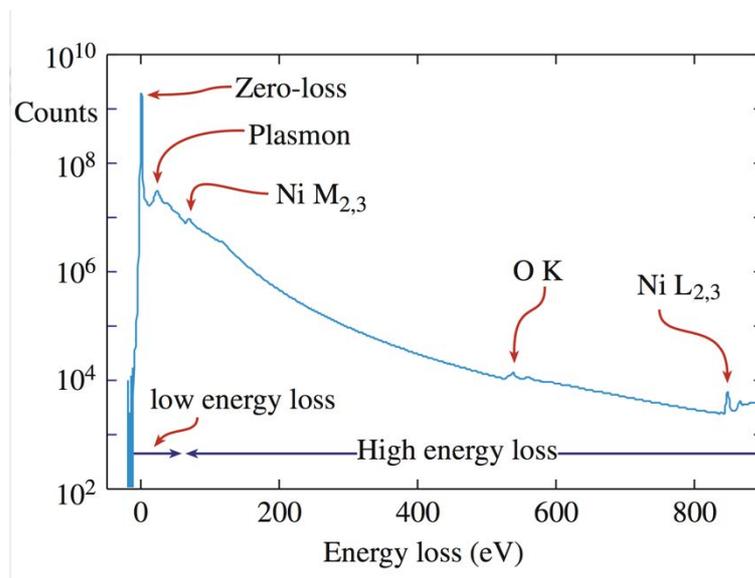
La spectroscopie de perte d'énergie des électrons se fonde sur les transferts énergétiques issus des interactions inélastiques entre l'échantillon et le faisceau primaire d'électrons. Quand un électron de haute énergie traverse un échantillon mince, il peut soit le traverser en préservant son énergie, soit en perdre une partie par un processus de diffusion inélastique. Les transferts énergétiques sont généralement dus aux excitations des électrons de valence ou de cœur du solide. Ces excitations peuvent être individuelles (ionisation, excitation intra-/inter-bandes) ou collectives (plasmons, phonons). Les pertes d'énergie de ces électrons diffusés sont donc caractéristiques des éléments sondés et de l'excitation engendrée, car elles dépendent majoritairement de leur structure électronique.



**Figure 23 - Schéma d'un spectromètre de perte d'énergie des électrons dans un STEM.**

Les électrons transmis par l'échantillon vont d'abord être sélectionnés (par un diaphragme) puis focalisés dans un prisme magnétique qui va les disperser en fonction de leur énergie (figure 23). En EELS, l'angle de collection  $\beta$  est déterminé par le diamètre angulaire de ce diaphragme. Pour la totalité des spectres EELS,  $\beta$  a été fixé à 41,7 mrad. Un système de lentilles placées à la sortie du prisme accentue cette dispersion avant que les électrons ne soient projetés sur une caméra CCD. Dans le microscope, le spectromètre Quantum SE de la marque Gatan (nommé GIF pour *Gatan Image Filter*) est placé au bas de la colonne pour capter le faisceau polychromatique issu de l'échantillon. L'architecture du spectromètre amène les électrons de même énergie à frapper la même zone du détecteur. On acquiert finalement un spectre du nombre de coups enregistrés par canal d'énergie. Cette technique est donc complémentaire à la technique EDS, mais elle est plus exigeante en terme d'épaisseur des lames car elle nécessite des

échantillons extrêmement fins (<50 nm). Si l'échantillon est trop épais, le signal de perte d'énergie devient indiscernable dans le spectre. Le spectre obtenu représente la distribution de l'intensité électronique en fonction de leur perte d'énergie. Le signal de perte d'énergie est nommé « seuil ». Un exemple de spectre EELS est présenté figure 24, il est généralement découpé en trois régions.



**Figure 24 – Spectre EELS d'un oxyde de nickel affiché en échelle log pour l'intensité [124]. Le pic de perte zéro est un ordre de grandeur plus intense que la partie des basses pertes d'énergie (caractérisé par le pic de plasmons), qui est lui de plusieurs ordres de grandeur plus intenses que les petits seuils d'ionisation identifiés dans la gamme des hautes pertes d'énergie.**

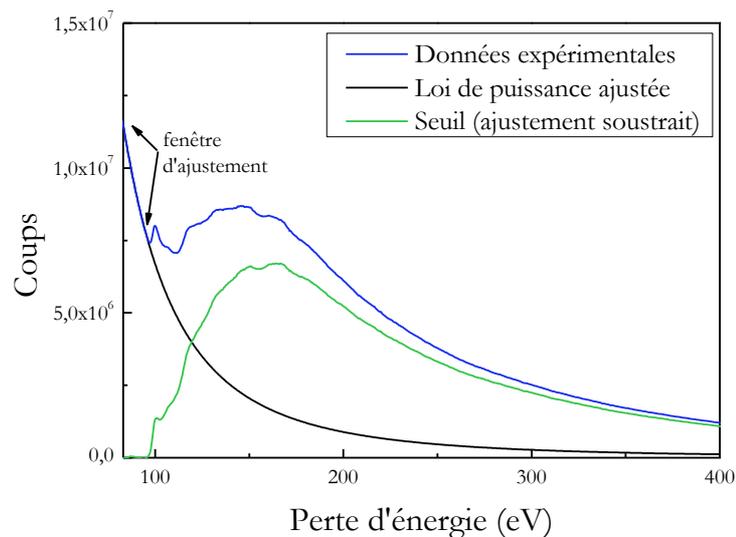
La première partie contient le pic le plus intense, le pic de perte nulle, qui représente les électrons n'ayant subi aucune perte d'énergie (diffusion élastique) ou une perte trop faible pour être résolue. C'est le cas des pertes dues aux phonons, qui sont de l'ordre de l'électron-volt.

La seconde partie du spectre concerne les pertes proches, ou faibles. Elle s'étend entre 1 et 50 eV, et correspond aux interactions entre les électrons primaires et les électrons des couches externes du solide. Soit l'interaction est individuelle avec l'excitation intra-bandes ou inter-bandes d'un électron donnant lieu à des pertes d'énergie faible de quelques eV, soit elle est collective et apparaît sous forme d'excitation plasmonique avec des pertes associées entre 5 et 30 eV. L'étude des pertes proches permet d'accéder aux propriétés optiques, plasmoniques et diélectriques du matériau.

La troisième partie du spectre regroupe les processus à pertes lointaines, qui sont dus aux phénomènes d'ionisations des électrons de cœur des atomes (50-4000 eV). Dans cette dernière gamme, l'EELS et l'EDS détectent donc différents aspects du même phénomène. L'intérêt des pertes d'énergie est qu'elles sont caractéristiques de l'atome sondé, de son degré d'oxydation et de son environnement local. Exactement comme les rayons X, où nous avons des pics attribués aux différentes couches (K, L, M, etc.) dans le spectre, les seuils d'ionisation sont répertoriés pour

chaque couche électronique des différents éléments. Dans ce travail, seuls les processus de haute perte d'énergie seront étudiés.

En EELS, l'intensité du signal décroît rapidement pour les pertes d'énergie croissantes. Ceci peut rendre l'acquisition difficile si l'on s'intéresse à des seuils situés à des pertes d'énergie espacées de plusieurs centaines d'électronvolts. Le spectromètre de type Quantum de la marque Gatan qui équipe le microscope de l'institut Jean Lamour permet une acquisition spécifique : la double acquisition. Ce système, appelé « *dual-EELS* » permet d'acquérir deux spectres dans la même zone spatiale de l'échantillon mais sur deux gammes de perte d'énergie différentes (séparées de 1024 eV maximum). De plus, le temps d'acquisition de chaque zone peut être différent. Ainsi, cette technique permet d'augmenter la qualité des mesures pour deux signaux d'intensité très différentes, en améliorant le rapport signal/bruit. Ce type d'acquisition peut par exemple permettre d'enregistrer le pic des pertes nulles pour chaque spectre (d'intensité très supérieure au reste du signal). Dans ce travail, le *dual-EELS* a été utilisé pour mesurer simultanément les seuils  $M_{4,5}$  de l'étain et K de l'oxygène d'une part, et les seuils  $M_{4,5}$  du terbium et K du silicium d'autre part.



**Figure 25 – Comparaison d'un spectre expérimental du seuil  $L_{2,3}$  du silicium, réalisé sur du silicium monocristallin, avant et après soustraction du signal de fond.**

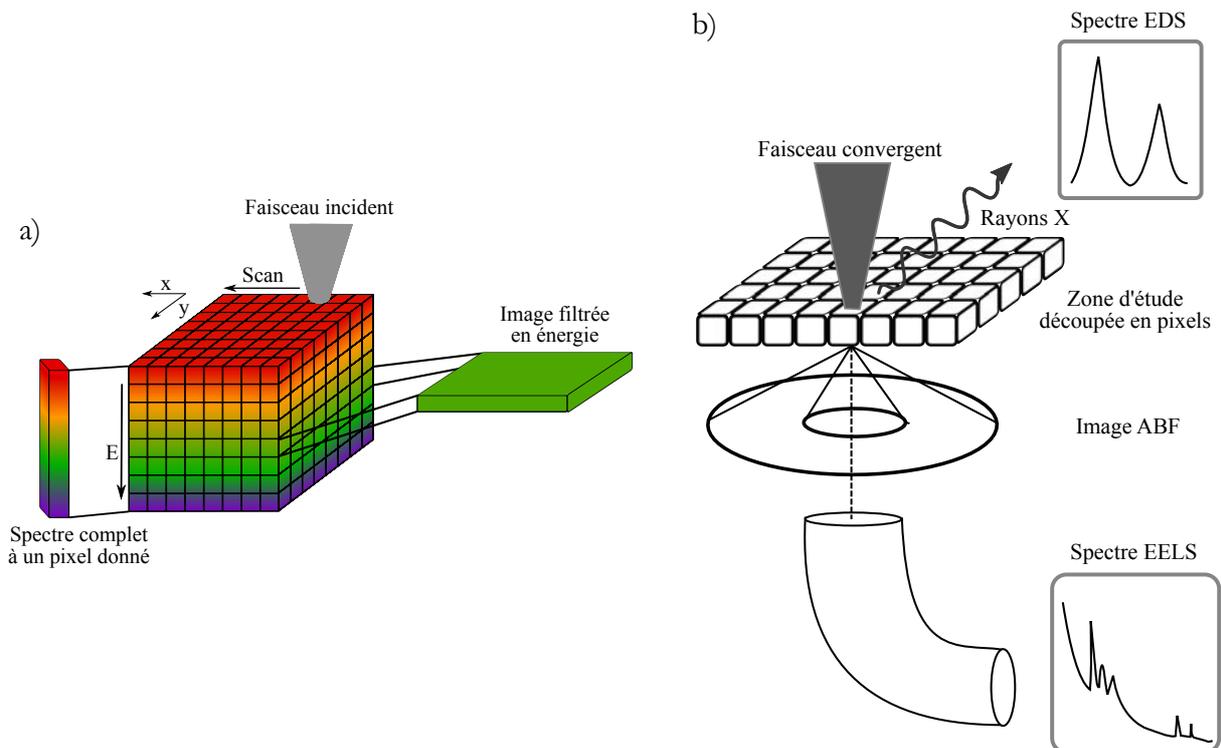
Les spectres expérimentaux mesurés dans cette gamme d'énergie ne sont pas directement exploitables, ils nécessitent un traitement spécifique avant d'être interprétés. Effectivement, les seuils d'ionisation se superposent à un signal de fond continu. Si les électrons collectés n'ont subi qu'une seule perte d'énergie, i.e. si l'échantillon est assez mince, le fond continu peut être soustrait de manière relativement simple. Un ajustement est réalisé sur une fenêtre de perte d'énergie avant le début du seuil selon une simple loi de puissance de la forme :

$$I = AE^{-r} \quad (2-3)$$

où  $A$  et  $r$  sont des paramètres ajustables et  $E$  la perte d'énergie. Cette courbe est alors extrapolée dans la fenêtre d'énergie contenant le seuil puis est soustraite à la courbe expérimentale, comme explicité sur la figure 25.

### Couplage de l'imagerie et de la spectrométrie

Parmi les modes d'acquisition possibles, il existe le spectre-image qui permet de combiner les analyses en imagerie et en spectrométrie. Ce mode d'acquisition se pratique en mode STEM. L'opérateur définit une zone d'étude sur l'échantillon et une taille de pixel. Un spectre complet est alors acquis pour chaque pixel. La somme de tous les spectres forme l'image de la zone balayée. Les données obtenues sont symbolisées par un cube de données (figure 26-a) où l'on peut observer soit le spectre obtenu pour chaque pixel, soit la somme des spectres sur plusieurs pixels ou encore réaliser des coupes en énergie sur un ou plusieurs pixels (images filtrées en énergie). Le principal inconvénient du spectre-image est son temps d'acquisition, bien plus important que pour le pointé. La qualité du spectre-image peut être grandement altérée notamment pas les dérives de l'échantillon à l'intérieur du microscope.



**Figure 26 – a) Schéma représentatif des données issues d'un spectre-image en STEM sous la forme d'un cube de données. Le faisceau balaye le plan  $x$ - $y$  de l'échantillon pour créer l'image. Un spectre complet est enregistré à chaque pixel, symbolisé par la troisième dimension  $E$ . Les variations de couleurs symbolisent les signaux énergétiques des rayons X ou de perte d'énergie collectés. b) Schéma d'une mesure simultanée en EELS et EDS.**

Le microscope ARM-200F Cold FEG de l'IJL est équipé pour combiner les spectroscopies EELS et EDS, et réaliser simultanément les deux types de mesure (figure 26-b). Réaliser deux spectres-images combinant les deux spectroscopies est toutefois délicat,

notamment parce que l'EDS nécessite un temps de comptage plus important que l'EELS pour obtenir un spectre représentatif du pixel sondé. Ces mesures seront d'autant plus sensibles aux dérives.

### Seuils d'ionisation dans les oxydes d'étain

Beaucoup de techniques de synthèse de  $\text{SnO}_2$  impliquent une variation de l'état d'oxydation de l'étain, de  $\text{Sn}^0$  à  $\text{Sn}^{4+}$ , en passant par l'état d'oxydation intermédiaire  $\text{Sn}^{2+}$ . De plus, ces processus peuvent engendrer un mélange de phases, parfois difficile à caractériser par des techniques standard du fait de leur dimension. Une autre difficulté de ces processus est que  $\text{SnO}$  subit une réaction de dismutation générant une phase métastable d'oxyde intermédiaire. Cette phase nécessite de hautes températures pour se transformer complètement en  $\text{SnO}_2$ . La microscopie électronique fournit la résolution spatiale adéquate pour distinguer individuellement chaque phase, par la spectroscopie de perte d'énergie des électrons. Il a été montré que l'EELS pratiquée en transmission dans un TEM permettait de détecter des différences dans les seuils d'ionisation de l'oxygène et de l'étain entre  $\text{SnO}$  et  $\text{SnO}_2$ .

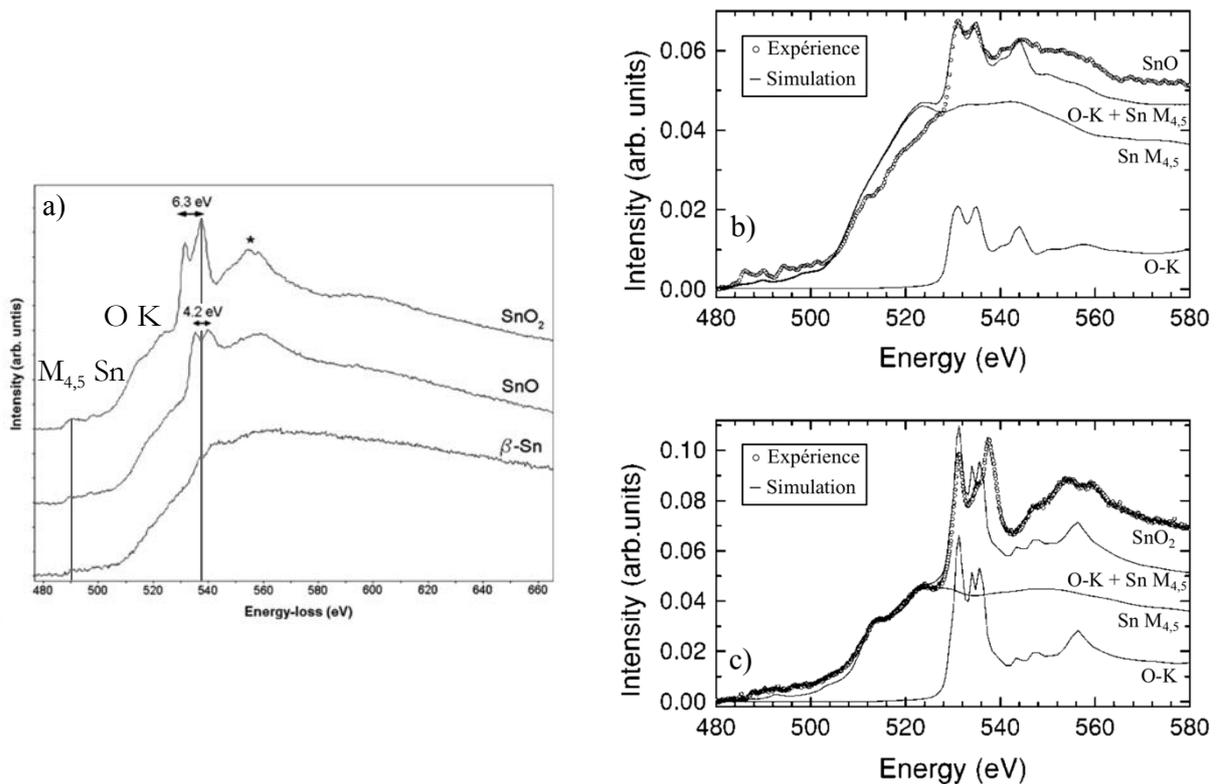


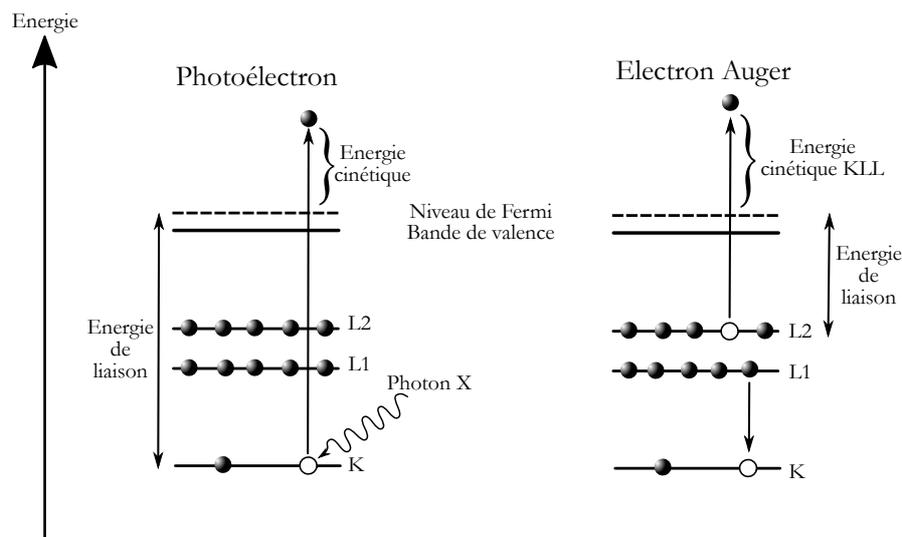
Figure 27 – a) Spectres expérimentaux de perte d'énergie de  $\beta\text{-Sn}$ ,  $\text{SnO}$  et  $\text{SnO}_2$  [125]. Les lignes verticales explicitent le déplacement des seuils. Comparaison de spectres expérimentaux et issus de simulations pour  $\text{SnO}$  (b) et  $\text{SnO}_2$  (c) [126]. La gamme de perte d'énergie représentée correspond aux seuils  $M_{4,5}$  de Sn et K de l'O.

La figure 27-a présente les différents seuils de perte d'énergie mesurés pour  $\beta\text{-Sn}$ ,  $\text{SnO}$  et  $\text{SnO}_2$  entre 480 et 660 eV. Le seuil de la phase pure d'étain ne présente aucune structure fine et l'augmentation de la proportion d'oxygène favorise l'apparition de structures supplémentaires

dans le spectre. Moreno et al. [126] ont montré à l'aide du code FEFF<sup>1</sup> que le signal de perte d'énergie mesuré pour SnO et SnO<sub>2</sub> était une superposition des seuils M<sub>4,5</sub> de l'étain et K de l'oxygène (figure 27-b et c). Leurs calculs montrent que les structures fines observées au-dessus de 530 eV sont dues aux états de l'oxygène, tandis que le seuil M<sub>4,5</sub> de l'étain contribue majoritairement à l'intensité du signal. En effet, la structure des seuils M<sub>4,5</sub> et O-K permet de distinguer les deux oxydes, grâce aux différences de l'environnement structural entre SnO et SnO<sub>2</sub>. L'écart le plus remarquable entre les deux phases se situe dans la région 530-550 eV. Le spectre mesuré sur SnO montre deux pics d'intensité équivalente, écartés de 4,2 eV. Pour SnO<sub>2</sub>, l'allure des deux pics varie légèrement et leur écartement augmente à 6,3 eV. Ces variations illustrent le changement de coordinence de l'oxygène entre les deux structures.

## 2.2.4 Spectroscopie de photoémission X (XPS)

La spectroscopie de photoémission X, ou en anglais « *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* » (XPS) est une technique d'analyse dont le principe est collecter les électrons émis par un matériau lorsqu'il est soumis à un rayonnement de photons X. Lorsque le faisceau de rayons X rencontre un matériau, l'interaction électron-matière peut entraîner l'émission d'un électron (figure 28). Cet électron peut avoir deux origines. Le photoélectron provient de l'ionisation d'un électron de cœur (couche K par exemple) suite à l'absorption du rayonnement X. La relaxation de l'atome vers son état fondamental peut se faire si un électron d'une couche électronique supérieure (couche L) se recombine avec le trou. L'énergie libérée par ce processus peut être captée par un autre électron d'une couche supérieure, qui sera éjecté ; c'est l'électron Auger. L'émission de ces électrons par le matériau est limitée par leur libre parcours moyen dans le solide, qui est de quelques dizaines d'angströms seulement. Ainsi, en XPS, seuls les plans atomiques les plus proches de la surface sont sondés.



**Figure 28 - Schémas de principe de la spectroscopie de photoémission X avec l'exemple de couches électroniques K et L.**

<sup>1</sup> Programme automatisé pour le calcul de diffusions multiples *ab initio* de l'université de Washington

Les photoélectrons émis auront une énergie cinétique  $E_C = h\nu - E_L - \Phi_S$ , où  $E_L$  est l'énergie de liaison de l'électron et  $\Phi_S$  est son travail de sortie. Les photoélectrons ont une énergie cinétique qui dépend de la source de rayons X, à l'inverse des électrons Auger. Généralement, on représente un spectre XPS en fonction de  $E_L$ . Comme cette énergie est déterminée par simple soustraction de l'énergie  $E_C$  des électrons mesurés à l'énergie  $h\nu$  de la source. Les pics Auger vont se déplacer selon l'énergie de la source, contrairement aux pics de photoélectrons qui resteront fixes.

La spectroscopie XPS est très sensible à l'environnement chimique des atomes dans le matériau, et donc au degré d'oxydation. C'est une analyse de surface qui dépend aussi de la contamination de surface. Un bombardement par un faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$  précédant l'analyse est possible afin de retirer les pollutions de surface. Un tel bombardement n'a pas été nécessaire pour étudier l'oxyde d'étain.

Le spectromètre utilisé est relié à la chambre d'élaboration par un tube sous ultravide permettant le transport d'échantillons. Il possède deux sources, l'une de Mg (raie  $K\alpha$  à 1253,6 eV) et l'autre de Al (raie  $K\alpha$  à 1486,3 eV). Le passage d'une source à l'autre a permis de dissocier facilement les pics Auger des pics de photoélectrons dans les spectres.

Il est important de préciser que les spectroscopies de photoémission X et de perte d'énergie des électrons sondent le même phénomène dans le matériau étudié. Les spectres obtenus par ces deux techniques sont totalement comparables, avec une résolution en énergie identique.

### Spectroscopie XPS des oxydes d'étain

Il est établi que l'analyse de surface par spectroscopie de photoémission X permet de distinguer les différents états d'oxydation de l'étain. Il est accepté qu'un écart mesurable d'approximativement 0,7 eV existe entre  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Sn}^{2+}$  [127, 128, 129].

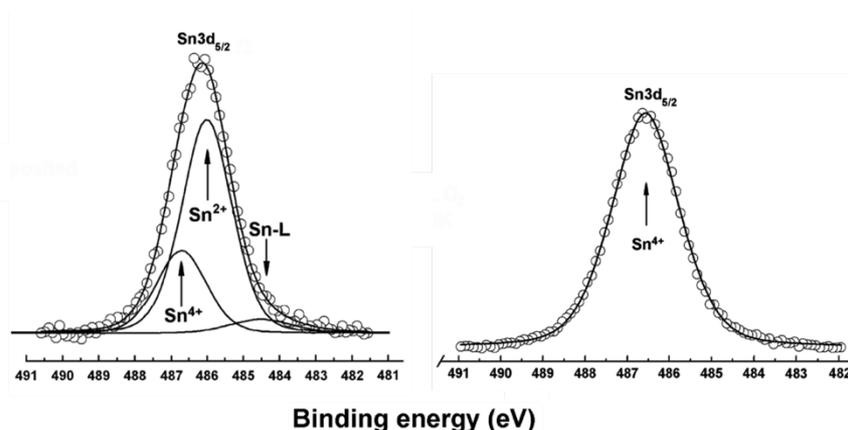


Figure 29 - Spectres XPS du pic Sn 3d<sub>5/2</sub> mesurés sur un film mince de SnO<sub>2</sub> élaboré par CVD, avant (gauche) et après (droite) traitement oxydant [130].

La figure 29 expose la décomposition de la raie  $\text{Sn}3d_{5/2}$  d'un film mince d'oxyde d'étain avant et après un traitement oxydant. Il apparaît sur le spectre de gauche que la raie mesurée se décompose en trois signaux distincts attribués aux différents degrés d'oxydation de l'étain. Ces trois états de l'étain sont enregistrés à trois énergies de liaison qui sont  $\text{Sn}^0$  (485,0 eV),  $\text{Sn}^{+2}$  (485,9 eV) and  $\text{Sn}^{+4}$  (486,6 eV)<sup>1</sup>. Ce type d'étude permet de supposer que la surface est composée d'un mélange de  $\text{SnO}$ , de  $\text{SnO}_2$ , et d'étain métallique. Les résultats présentés montrent que l'élaboration par CVD (*chemical vapor deposition*) suivie d'un recuit oxydant sous oxygène à 800 K permet la transformation de la totalité des atomes d'étain de surface en  $\text{Sn}^{+4}$ .

## 2.2.5 Diffraction des rayons X

C'est la technique la plus courante pour caractériser la structure de matériaux cristallins car la longueur d'onde des rayons X est de l'ordre de la distance interatomique (1 Å). Les rayons X interagissent avec le nuage électronique à travers un processus de diffusion élastique, qui est isotrope (diffusion de Rayleigh). Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique cohérent interagit avec un réseau ordonné d'atomes, les ondes diffusées vont interférer entre elles. L'onde diffractée est l'interférence constructive résultante, dont l'angle de diffusion  $\theta$ , dans le plan contenant la source et l'atome diffuseur, est donné par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \times \sin \theta = n\lambda \quad (2-4)$$

où  $d_{hkl}$  est la distance interréticulaire de la famille de plans repérés par les indices de Miller (hkl). L'entier  $n$  donne l'ordre de la diffraction et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X incidents. Un diagramme de diffraction affiche l'intensité du signal diffracté en fonction de l'angle  $\theta$ . Chaque diagramme est unique. De manière simplifiée, il dépend de la géométrie de la maille élémentaire, mais aussi des atomes qui la composent. Sur le diagramme, on repère les pics à différentes valeurs angulaires, et à l'aide de tables, on les associe à une structure cristalline. En diffraction des rayons X, la géométrie Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) est couramment utilisée, où la source reste fixe et ce sont l'échantillon et le détecteur qui vont bouger durant la mesure. Les angles  $\theta$  et  $2\theta$  désignent respectivement l'angle d'incidence des RX sur l'échantillon et l'angle formé par les RX incident et le détecteur. Pour étudier des couches minces, il est également possible de travailler en incidence rasante pour limiter la pénétration des RX dans la couche, et ainsi diminuer le signal issu du substrat.

### 2.2.5.1 Dispositif expérimental

Les mesures obtenues en condition Bragg-Brentano classiques ont été réalisées sur un appareil D8-Advance Bruker. Sur cet instrument, la raie  $\text{K}\alpha_1$  du cuivre est filtrée par un monochromateur de Ge (111). L'échantillon est placé dans un goniomètre rotatif pour améliorer la statistique de mesure. L'appareil est équipé d'un détecteur LynxEye PSD (Positive Sensitive Detector) qui possède une ouverture de 3°.

<sup>1</sup> Données issues de la "NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database"

Les diagrammes de diffraction en incidence rasante ont été obtenus sur un diffractomètre haute résolution X'Pert Pro MRD fabriqué par PANalytical. La raie d'émission  $K\alpha_1$  du cuivre ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ) est ensuite sélectionnée par un monochromateur hybride (équipement mixte composé d'un monochromateur et d'un miroir) puis dirigée vers l'échantillon. La partie détection se compose d'un détecteur linéaire de type PIXcel. Les diagrammes sont acquis pour des valeurs  $2\theta$  allant de  $20^\circ$  à  $100^\circ$ .

### 2.2.5.2 Réflectométrie des rayons X

La méthode de réflectométrie X est une méthode qui tire parti de la différence d'indice entre l'air est le milieu étudié. Son principe consiste à envoyer sur l'échantillon un faisceau de rayons X monochromatique en incidence rasante et à enregistrer le signal réfléchi de manière spéculaire lorsque l'angle d'incidence varie. L'étude d'une couche mince par cette technique permet de déterminer sa densité électronique, son épaisseur, ou encore sa rugosité de surface grâce à des simulations.

Dans ce travail, cette technique a été utilisée pour caractériser des super-réseaux, composés de doublets de matériaux différents. Dans ce type d'échantillon, les rayons X qui pénètrent dans les multicouches vont interférer, suite aux réflexions et réfractions successives induites par le changement d'indice entre les différentes couches. Ainsi, il est possible de mesurer le signal résultant des interférences issues de la périodicité des multicouches. Lorsque les faisceaux satisfont la condition de Bragg, une interférence constructive doit être observée. Ainsi, comme la structure est périodique, de longueur d'onde  $d$ , les pics de diffraction doivent apparaître pour des angles  $\theta_m$  vérifiant la condition de Bragg (en l'absence d'absorption) :

$$2d \times \sin \theta_m = m\lambda \quad (2-5)$$

avec  $m$  l'ordre du pic et  $\lambda$  la longueur d'onde de rayonnement X. Cette technique est sensible à l'épaisseur des doublets ainsi que la rugosité des interfaces. En effet, si la rugosité entre les multicouches est trop importante, la figure d'interférence disparaît.

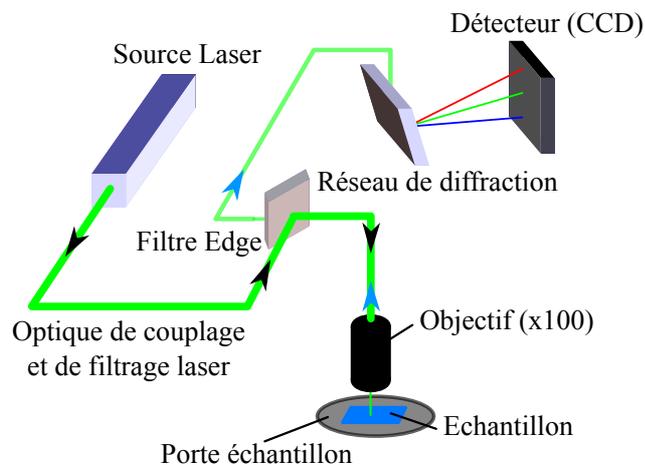
Les mesures de réflectométrie ont aussi été obtenues sur le diffractomètre haute résolution X'Pert Pro MRD en configuration  $\theta$ - $2\theta$ , avec la même source utilisée qu'en diffraction (raie  $K\alpha_1$  du cuivre). Le rayonnement réfléchi est détecté entre  $0$  et  $3^\circ$  par pas de  $0,005^\circ$ .

## 2.3 Techniques de caractérisation vibrationnelle

### 2.3.1 Spectroscopie de diffusion Raman

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation structurale de la matière qui se base sur l'interaction entre une onde lumineuse et les modes de vibration des atomes qui composent un matériau. Elle a l'avantage d'être non destructive pour les matériaux étudiés. Lorsqu'un élément chimique est soumis à un rayonnement électromagnétique, on observe deux

types de comportements. D'une part la diffusion élastique de Rayleigh dans laquelle les photons diffusés par la matière conservent leur longueur d'onde, et donc leur énergie. Il se peut aussi que le rayonnement incident soit diffusé à une énergie différente de l'excitatrice. Cet échange d'énergie entre les photons et la matière est un processus inélastique qui peut amener à la création (effet Raman/Stokes) ou à la destruction (effet Raman/anti-Stokes) d'un quantum de vibration du réseau qui compose la matière. C'est ce phénomène de diffusion inélastique qu'exploite la spectroscopie Raman afin de réaliser une caractérisation structurale et chimique d'un échantillon. L'idée est d'exciter optiquement la matière que l'on veut caractériser avec un rayonnement monochromatique, et de mesurer le décalage entre l'énergie du rayonnement excitateur et celle du rayonnement diffusé : c'est le décalage Raman mesuré en  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure 30 - Schéma de principe de la spectroscopie Raman. Les flèches noires correspondent au faisceau incident et les flèches bleues au faisceau réfléchi.**

Le dispositif expérimental utilisé est un LabRAM HR Jobin Yvon dont le fonctionnement est schématisé figure 30. La source excitatrice est la raie verte d'un laser à argon émettant à 532 nm avec une puissance de 13 mW. Le faisceau excitateur est focalisé en incidence normale sur l'échantillon à l'aide d'un objectif x10, x50, ou x100. Le faisceau réfléchi est alors filtré pour éliminer l'excitatrice, puis diffracté par un réseau vers une caméra CCD refroidie à  $-70^{\circ}\text{C}$ . Le dispositif est réglé pour mesurer le décalage entre les ondes issues du processus Raman/Stokes et celles issues de la diffusion de Rayleigh. Les processus Raman/Anti-Stokes ne sont pas mesurés, car généralement de plus faible intensité. Comme le faisceau excitateur arrive en incidence normale sur l'échantillon, le signal du substrat est toujours détecté par l'analyseur. Le silicium massif, que nous avons utilisé comme substrat, possède une signature intense à  $520\text{ cm}^{-1}$  (mode transversal optique de la liaison Si-Si). Nous avons donc dû réaliser certaines couches minces sur substrat de silice fondue, afin de nous affranchir du signal provenant du Si massif.

### 2.3.2 Spectroscopie d'absorption infrarouge

La spectroscopie d'absorption infrarouge utilise la faible énergie des photons du domaine infrarouge pour sonder les liaisons moléculaires. Lorsque le rayonnement incident a une fréquence correspondant à une fréquence propre d'un mode de vibration d'une liaison existant

dans le matériau, il est absorbé. L'absorption va donc dépendre des différentes liaisons chimiques présentes dans le matériau et de leur environnement. La mécanique quantique montre que seules les transitions vibrationnelles impliquant une variation du moment dipolaire peuvent faire apparaître un pic d'absorption dans le domaine infrarouge.

Les mesures sont réalisées sur un spectromètre à transformée de Fourier. Dans ce type de spectromètre, l'analyse ne se fait pas par un balayage de l'échantillon par des ondes monochromatiques. Un paquet d'onde contenant l'ensemble des ondes infrarouges est envoyé sur un interféromètre avant d'être dirigé sur l'échantillon. Lorsque la différence de chemin optique entre les faisceaux correspond à un multiple entier de la longueur d'onde d'une bande d'absorption, on obtient une interférence constructive. Une transformée de Fourier doit ensuite être appliquée à l'interférogramme pour obtenir un spectre exploitable. Cette technique de mesure permet un gain de temps sur la mesure des spectres, qui ne dure que quelques secondes. L'appareil utilisé est un Vertex 70 V de la marque Bruker permettant de placer l'échantillon sous un vide primaire (0,2 mbar) pour limiter l'absorption due à la vapeur d'eau et au gaz carbonique. L'acquisition est possible entre 100 et 5000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

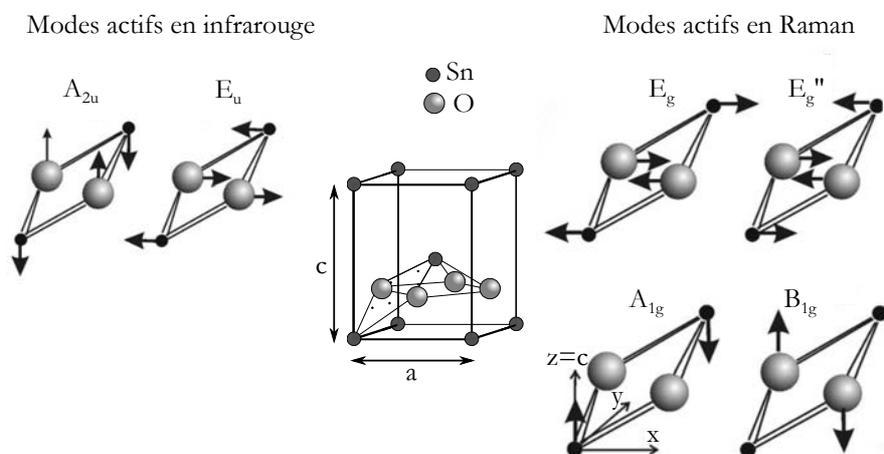
### 2.3.3 Modes de vibration dans les oxydes d'étain

Les spectroscopies Raman et d'absorption infrarouge mesurent des bandes d'absorption qui sont associées à des énergies de modes de vibration des atomes présents du matériau sondé. Elles sont complémentaires dans une étude vibrationnelle, car certains modes de vibration des liaisons chimiques sont visibles en spectroscopie Raman, mais pas en infrarouge, et vice versa.

	Raman actif				IR actif			
SnO <sub>2</sub> rutile	B <sub>1g</sub>	E <sub>g</sub>	A <sub>1g</sub>	B <sub>2g</sub>	E <sub>u</sub>	E <sub>u</sub>	E <sub>u</sub>	A <sub>2u</sub>
Fréquences $\omega$ modes Raman et IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	123	475	634	776	244 (TO) 276 (LO)	293 (TO) 366 (LO)	618 (TO) 770 (LO)	477 (TO) 705 (LO)
SnO tétragonale	B <sub>1g</sub>	E <sub>g</sub>	A <sub>1g</sub>	E <sub>g</sub>	E <sub>u</sub>	A <sub>2u</sub>		
Fréquences $\omega$ modes Raman et IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	113	143	211	494	260	—		

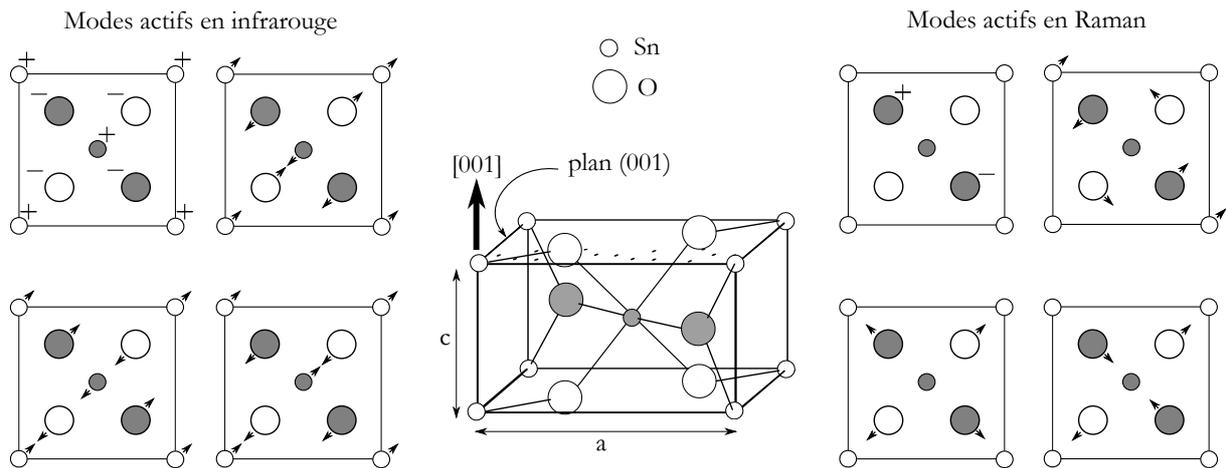
**Tableau 1 – Fréquence  $\omega$  des modes actifs en spectroscopies Raman et d'absorption IR pour SnO et SnO<sub>2</sub>. Les modes infrarouges longitudinaux (LO) et transversaux optiques (TO) sont reportés. Les données sont issues de [66, 131, 132, 133] pour SnO<sub>2</sub> et [66, 134] pour SnO. La fréquence  $\omega$  peut toutefois fluctuer de quelques  $\text{cm}^{-1}$  d'après les mesures reportées par Percy et al. [135].**

La spectroscopie vibrationnelle permet de caractériser les oxydes d'étain comme SnO, SnO<sub>2</sub>, et leurs phases intermédiaires. Cela a été démontré notamment par l'étude des processus d'oxydation de l'étain par recuit thermique. Ainsi, les modes normaux correspondant aux phases SnO et SnO<sub>2</sub> sont reportés dans la littérature. La structure tétragonale de SnO possède neuf modes de vibrations dont quatre ( $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  et deux modes  $E_g$ ) sont actifs en spectroscopie Raman. Les décalages Raman correspondant à chacun d'eux sont à 211 cm<sup>-1</sup>, 115 cm<sup>-1</sup>, 143 cm<sup>-1</sup> et 494 cm<sup>-1</sup>, respectivement. Quant à elle, la structure rutile de SnO<sub>2</sub> possède 15 modes normaux de vibrations optiques dont seulement quatre sont visibles en spectroscopie Raman. Il s'agit des modes  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  (trois fois dégénérés) et  $E_g$  (doublement dégénérés). Le pic Raman le plus intense est issu des modes  $A_{1g}$  (attendus à environ 639 cm<sup>-1</sup>), suivis par celui des modes  $E_g$  à 480 cm<sup>-1</sup>. Les modes  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  sont attendus à environ 100 cm<sup>-1</sup> et 782 cm<sup>-1</sup>. Pour plus de clarté, ces données sont résumées dans le tableau 1.



**Figure 31 – Illustration des modes de vibration actifs en spectroscopies Raman et en IR pour la structure SnO tétragonale [66, 129].**

Chacune de ces fréquences correspond à des modes de vibrations différents des liaisons chimiques dans les oxydes d'étain. La figure 31 montre les déplacements atomiques associés aux modes de vibration de la structure SnO tétragonale. On peut observer que, pour les modes IR, le sous-réseau d'étain est déplacé par rapport au sous-réseau d'oxygène, faisant apparaître un moment dipolaire. Afin d'explicitier la géométrie présentée sur cette figure, les flèches verticales traduisent des vibrations dans la direction [001] (direction  $z$  sur le schéma), alors que les flèches horizontales symbolisent un mouvement dans la direction [100] (direction  $x$ ).



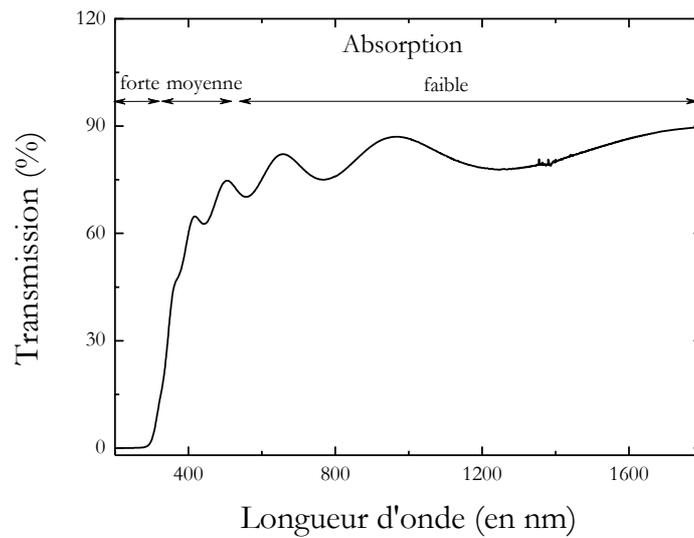
**Figure 32 – Modes de vibrations de la structure  $\text{SnO}_2$  rutile, actifs en spectroscopies Raman et IR, projetés dans le plan  $(001)$  [136]. Les atomes grisés sont dans le plan  $(002)$ . Les déplacements dans le plan  $(001)$  sont représentés par des flèches. Les symboles  $+$  et  $-$  indiquent des déplacements dans la direction  $[001]$ .**

La figure 32 montre la structure rutile  $\text{SnO}_2$ , et les déplacements atomiques associés à ses modes de vibration. Pour les modes actifs en Raman, les atomes d'oxygène vibrent alors que ceux d'étain sont au repos. Les modes non-dégénérés  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ , et  $B_{2g}$  vibrent parallèlement aux plans  $(001)$ , alors que le mode  $E_g$  doublement dégénéré correspond aux vibrations dans la direction  $[001]$ . Pour les modes actifs en spectroscopie IR, les sous-réseaux d'oxygène et d'étain vibrent perpendiculairement aux plans  $(001)$  pour le mode  $A_{2u}$ . Pour le mode  $E_u$  trois fois dégénéré, les vibrations se situent dans le plan.

## 2.4 Techniques de caractérisation optique

### 2.4.1 Transmission UV-Visible

Cette technique repose sur la transition d'électrons de valence vers un état excité après l'absorption d'un photon du domaine de l'UV ou du visible. Dans le cas de semi-conducteur, ce type de mesure permet d'accéder notamment au seuil d'absorption, et d'estimer la largeur de la bande interdite. L'appareil utilisé est un spectromètre Cary 5000 de Varian. La transmission des films est mesurée entre 200 et 1800 nm. Pour couvrir cette gamme, deux sources de rayonnement différentes sont utilisées, une lampe UV à deutérium de 350 à 200 nm, et une lampe à filament de tungstène entre 1800 et 350 nm. La détection est assurée par deux détecteurs. Le premier est de type InGaAs pour le proche infrarouge (de 1800 à 800 nm) et un photomultiplicateur pour l'UV-visible (de 800 à 200 nm). Comme les mesures sont réalisées en transmission, les échantillons étudiés par cette technique doivent être déposés sur silice fondue, qui absorbe faiblement dans le domaine spectral étudié. Un spectre de référence avec le substrat seul est enregistré afin de tout de même extraire ses contributions dans le spectre. La transmission obtenue présente des franges d'interférences, provenant de la différence d'indice entre le film mince et le substrat (figure 33).



**Figure 33 - Spectre de transmission typique d'un film d'oxyde d'étain**

Ce spectre peut être divisé en trois régions distinctes, associées à l'absorption du matériau :

- Une zone d'absorption faible présentant des franges d'interférence. Des modèles théoriques permettent d'évaluer l'indice de réfraction du matériau et son épaisseur à partir de ces franges [137, 138].
- Une zone d'absorption moyenne ou bande d'Urbach dans laquelle l'absorption peut être décrite par  $\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{E}{E_U}\right)$ , où  $E_U$  est l'énergie d'Urbach., caractéristique des états de queues de bande et qui permet de quantifier le désordre dans le matériau.
- Une région de forte absorption, où l'absorption est donnée par la formule de Tauc [22]  $\alpha E = B(E - E_G)^{1/2}$ , où  $E_G$  est le gap optique.

## 2.4.2 Spectroscopie de photoluminescence

### 2.4.2.1 Principe physique

La spectroscopie de photoluminescence (PL) ou de fluorescence est une technique d'étude de la structure électronique de la matière, basée sur la propriété de certains matériaux à émettre de la lumière sous l'effet d'une excitation optique. Le principe de cette spectroscopie et ses différentes possibilités peuvent être résumés à l'aide d'un système simple à deux niveaux électroniques soumis à un flux de photons  $\phi$  de longueur d'onde  $\lambda_{exc}$  (figure 34). L'état de plus faible énergie est l'état  $A$ , de population  $N_A$ , et l'état excité  $B$ , d'une population  $N_B$ . La probabilité de transition entre les deux niveaux par l'excitation photonique est défini par la section efficace  $\sigma_{AB}$ . La désexcitation de  $N_B$  vers  $N_A$  peut soit mener à l'émission de photons dans toutes les directions, de longueur d'onde  $\lambda_{em}$  avec un temps de déclin  $\tau$ , caractéristique de la transition, soit conduire à une relaxation non radiative de l'état électronique. L'évolution dynamique de la population  $N$  peut être décrite de la façon suivante :

$$\frac{dN_B}{dt} = \sigma_{AB} \cdot \phi \cdot N_A - \frac{N_B}{\tau} \quad (2-6)$$

Dans cette équation, le temps de déclin  $\tau$  possède deux composantes, chacune d'elles étant associée aux processus de recombinaison radiatifs, et non-radiatifs :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{non\ rad}} \quad (2-7)$$

En prenant comme condition initiale  $N_B = 0$  à  $t = 0$ , la solution de l'équation (2-6) est donnée par :

$$N_B = \frac{\sigma_{AB} \phi N \tau}{\sigma_{AB} \phi \tau + 1} \left( 1 - e^{-\left(\frac{1}{\tau} + \sigma_{AB} \phi\right)t} \right) \quad (2-8)$$

avec  $N = N_A + N_B$ . L'intensité de PL s'en déduit, celle-ci étant directement proportionnelle à  $N_B$ . La spectroscopie de photoluminescence, par différents montages, va permettre d'évaluer différentes grandeurs physiques de l'équation (2-8).

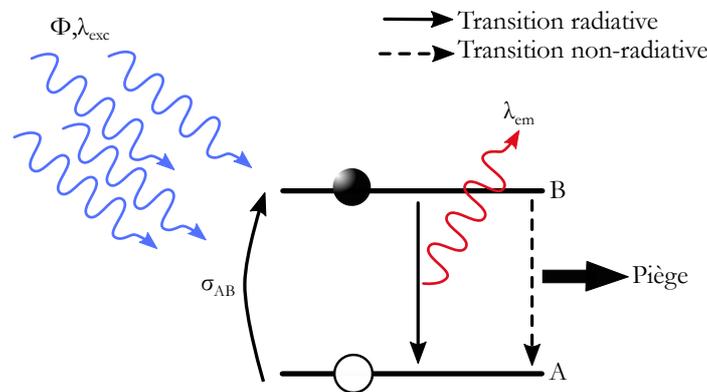


Figure 34 - Schéma d'un système à deux niveaux soumis à un flux de photons.

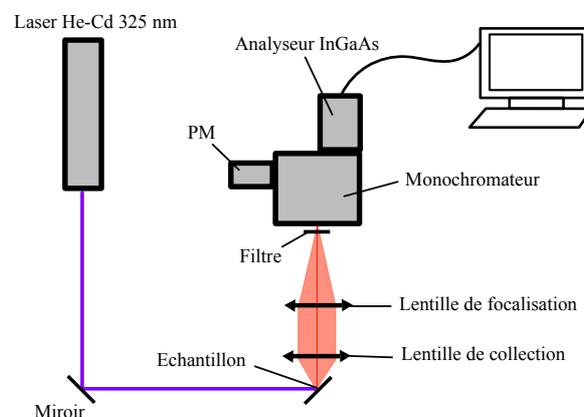
### 2.4.2.2 Photoluminescence continue

En spectroscopie de photoluminescence continue, on se place dans le régime permanent, où le flux de la source est constant. Dans ce cas, on s'intéresse surtout à la longueur d'onde d'émission d'un matériau lorsqu'il est soumis à une source d'énergie fixée. Cette dernière peut être issue d'un laser, ou d'une lampe associée à un monochromateur. Dans ce travail, deux bancs d'optique différents ont été utilisés.

Le premier banc de spectroscopie de photoluminescence, représenté figure 35-a, se compose d'un laser He-Cd émettant à 325 nm (3,82 eV) avec une puissance de 30 mW, ou d'un laser à 266 nm (4,66 eV). Le faisceau lumineux est alors dirigé à l'aide de miroirs vers l'échantillon placé sur un support amovible, ou à l'intérieur d'un cryostat pour les mesures à basse température. La lumière émise par l'échantillon est collectée par une première lentille puis focalisée à l'aide d'une seconde lentille vers un monochromateur à réseaux. Les deux réseaux choisis pour les mesures possèdent 600 traits/mm et sont respectivement blazés à 500 et 1000 nm. La lumière est détectée soit par un photomultiplicateur (PM) dans le visible, soit par un détecteur à photocathode InP/InGaAs refroidit à  $-80^\circ\text{C}$  par un système à azote liquide (pour

améliorer le rapport signal/bruit). Ce dispositif permet de déterminer l'intensité de luminescence d'un matériau entre 400 nm à 1600 nm. Le signal des différents détecteurs est envoyé vers un convertisseur analogique-numérique, permettant d'obtenir les spectres de PL. Ces derniers sont corrigés de la réponse du détecteur, des réseaux, et des éléments optiques passifs grâce à un étalonnage du dispositif à l'aide d'une lampe à filament de tungstène.

Ce banc a également été utilisé pour effectuer des mesures en fonction de la température. L'échantillon est alors collé à la laque d'argent puis placé sous vide dans un cryostat conçu et réalisé au laboratoire. Le refroidissement se fait à l'aide d'une circulation d'hélium ou d'azote liquide et la température de l'échantillon est régulée à l'aide d'un élément chauffant. Ce type de mesure permet notamment de diminuer la contribution des phénomènes non-radiatifs dans les processus de recombinaison.



**Figure 35 - Schéma de principe d'une mesure de photoluminescence.**

Le deuxième système de mesure est un spectromètre HORIBA Jobin Yvon Fluorolog-3 modèle FL3-22. La source est une lampe hélium-xénon qui fournit un large spectre d'excitation. Un monochromateur à réseau (1200 traits/mm blazé à 330 nm) est placé entre la source et l'échantillon pour sélectionner la longueur d'onde d'excitation, typiquement entre 275 et 600 nm. Une fois que le faisceau excitateur a interagi avec l'échantillon, l'onde émise peut être traitée par deux détecteurs différents. Pour le premier, la lumière émise par l'échantillon est diffractée par un réseau (150 traits/mm blazé à 500 nm), sur une caméra CCD. Cette méthode de détection permet d'enregistrer le spectre d'émission complet d'un échantillon en une seule mesure. Pour le second, la longueur d'onde émise est sélectionnée, puis dirigée sur un détecteur InGaAs Symphony refroidi à l'azote liquide pour la détection dans le domaine infrarouge (900-1500 nm). Comme l'intensité de la lampe He-Xe varie en fonction de la longueur d'onde, les spectres sont corrigés en fonction de la longueur d'onde d'excitation choisie.

### 2.4.2.3 Excitation de photoluminescence

En spectroscopie de photoluminescence d'excitation, on fixe la longueur d'onde collectée par le système de détection, et on fait varier l'énergie de la source. Le spectromètre HORIBA Jobin Yvon Fluorolog-3 modèle FL3-22 est particulièrement adapté pour réaliser ce type de

mesure. En effet, un spectre complet peut être acquis par la caméra CCD pour chaque longueur d'onde sélectionnée par le premier monochromateur.

#### 2.4.2.4 Photoluminescence résolue en temps

Cette technique permet de mesurer le temps de vie caractéristique d'une transition optique. Pour cela, la source doit nécessairement être un laser pulsé ou un laser continu associé à un hacheur. L'échantillon est donc excité pendant un temps court, où sa fluorescence est caractérisée par les temps de montée et de déclin. Le temps de montée est le temps nécessaire pour atteindre le régime permanent, et sa mesure n'est valable que s'il est supérieur à la durée de l'impulsion. Le temps de déclin est le temps caractéristique du phénomène de relaxation radiatif. La fréquence d'excitation doit être supérieure au temps de déclin de PL

Bien que la mesure soit concentrée sur le temps de déclin radiatif, la photoluminescence résolue en temps va tout de même, par une étude comparative, permettre de déduire des informations qualitatives sur l'efficacité des chemins de recombinaison non-radiatifs. En effet, si l'on mesure un temps de déclin qui augmente en fonction d'un paramètre, cela signifiera que les chemins de recombinaison non-radiative sont de moins en moins efficaces. A l'inverse, un temps de déclin qui diminue signifiera une augmentation de l'efficacité des recombinaisons non-radiatives.

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un laser pulsé YAG :Nd<sup>3+</sup> triplé en fréquence, délivrant une impulsion laser à 355 nm (3,49 eV). La source est purifiée avec un filtre interférentiel absorbant environ 50% du signal initial. La fréquence choisie pour le laser est de 10 Hz, et la durée de l'impulsion de 20 ns. Le signal laser est partiellement focalisé sur l'échantillon car il risque d'endommager l'échantillon s'il l'est parfaitement. La luminescence de l'échantillon est ensuite concentrée sur l'entrée du détecteur InGaAs refroidi à -80°C décrit précédemment. Le temps de réponse du détecteur est de 3 ns, correspondant au temps de transit des photoélectrons dans le photomultiplicateur. Le courant de sortie délivré par le détecteur traverse ensuite un système d'amplification possédant une résistance de sortie variable (de 50 Ω et 100MΩ). C'est ici que réside la difficulté des mesures de temps de vie de luminescence, car cette résistance amplifie d'une part le signal, mais conditionne d'autre part le temps de réponse total du système, donné par  $\tau = RC$ . Il faut donc nécessairement que ce dernier soit inférieur au temps de déclin du système luminescent étudié. Finalement, la courbe de temps de déclin est mesurée sur un oscilloscope numérique moyennant sur cent accumulations, pour améliorer le rapport signal sur bruit.

Le temps de déclin de la luminescence associé aux ions de terre rare est extrait grâce à un ajustement de l'intensité de PL mesurée en fonction du temps. Cet ajustement comprend la somme de deux exponentielles décroissantes :

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{det}}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{TR}}\right) \quad (2-9)$$

Le temps de déclin le plus court obtenu après ajustement correspond à la réponse du détecteur (évaluée à  $\tau_{det} \approx 0,01$  ms). Le plus long,  $\tau_{TR}$ , est attribué à la luminescence de la terre rare, de l'ordre de la milliseconde. Seul le temps de vie long, attribué au temps de déclin de PL des ions de terre-rare, sera présenté dans ce travail.

#### 2.4.2.5 Détermination du rendement quantique

Le concept de rendement quantique d'un échantillon luminescent correspond au rapport entre le nombre de photons émis et les photons absorbés. Ce rendement est donc fortement lié à la section efficace d'absorption  $\sigma_{AB}$  et à la proportion de recombinaisons radiatives. Pour les mesures classiques de photoluminescence, une partie seulement des photons émis est collectée puis focalisée sur un détecteur. Ce rendement peut être mesuré à l'aide d'une sphère d'intégration, qui détecte l'ensemble des photons émis sur  $4\pi$  stéradians. La source excitatrice est conduite sur l'échantillon à l'aide d'une fibre optique. La sphère est adaptée sur le spectromètre HORIBA, possédant une lampe He-Xe comme source.

Pour déterminer le rendement quantique d'une émission optique, la procédure est la suivante. D'abord, il faut mesurer l'absorption de la source par l'échantillon. Pour cela, on mesure la diffusion de la source par l'échantillon. On mesure ensuite la diffusion de la source pour un substrat nu. La différence entre ces deux spectres correspond à la quantité de photons absorbés par l'échantillon. Il faut ensuite déterminer le nombre de photons émis par l'échantillon. Celui-ci est directement obtenu en soustrayant le spectre d'émission du substrat nu au spectre d'émission de l'échantillon. Finalement c'est le rapport entre l'absorption et l'émission qui donnera le rendement quantique de l'échantillon, exprimé en pourcent.

# Chapitre 3 Etudes structurale et optique de couches minces de SnO<sub>2</sub>

## Introduction

Dans cette partie, nous allons présenter les propriétés physiques de la matrice SnO<sub>2</sub> élaborée par évaporation physique. Ce travail poursuit celui déjà réalisé par l'équipe sur les couches minces de SnO<sub>2</sub> [139], où il a été reporté que la simple évaporation de grains de SnO<sub>2</sub> ne pouvait amener à l'obtention d'un film mince d'oxyde stannique. Un recuit oxydant est en effet nécessaire pour assurer une cristallisation en phase rutile.

Dans la première partie de ce chapitre, les effets des différents traitements thermiques qui ont été explorés afin d'obtenir le matériau recherché sont présentés. La méthode la plus efficace pour obtenir de l'oxyde d'étain (IV) est précisée grâce à une caractérisation structurale par spectroscopies d'absorption infrarouge et de diffusion Raman, et plus particulièrement par des mesures de diffraction de rayons X,

La seconde partie est consacrée à une étude structurale concentrée sur les couches minces recuites à l'air. Il est montré qu'une réaction d'oxydo-réduction conduit à la formation de silice entre l'oxyde d'étain et le substrat de silicium. Cette réaction peut entraîner une diffusion de silice dans l'oxyde d'étain, particulièrement observable pour des recuits supérieurs à 900°C. Par ailleurs, certaines difficultés métrologiques en MET sont évoquées.

Ce chapitre se termine par la présentation des propriétés optiques des couches minces d'oxyde d'étain. Il est montré que l'absorption des films dans le domaine UV-visible varie fortement avec leur stœchiométrie. Une étude par spectroscopie de photoluminescence sous excitation UV montre que la cristallisation de la phase SnO<sub>2</sub> s'accompagne par l'apparition d'une large émission optique dans le domaine visible.

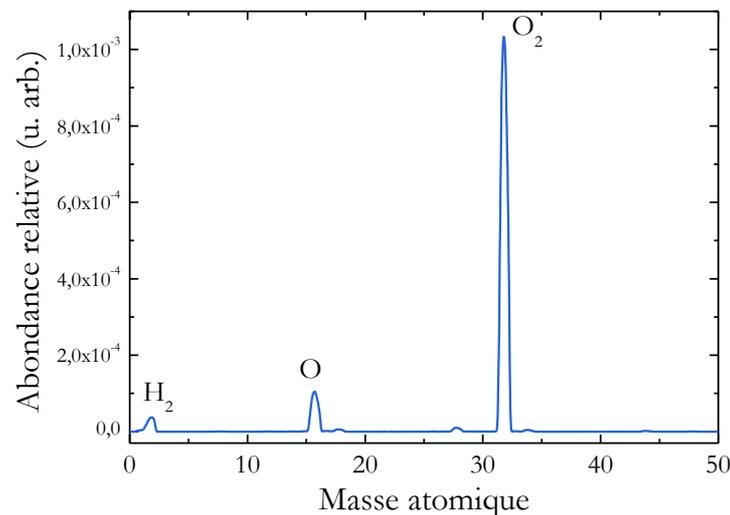
### 3.1 Processus d'oxydation de SnO vers SnO<sub>2</sub>

Le choix de la méthode d'élaboration de films de SnO<sub>2</sub> est une question assez délicate, puisque c'est ce choix qui va conditionner les propriétés physico-chimiques des films. La microstructure est effectivement affectée par les procédés d'élaboration, et c'est elle aussi qui détermine les propriétés optiques et électriques des couches de SnO<sub>2</sub>, ainsi que leur stabilité

chimique dans le temps. Il existe des méthodes très variées pour préparer des films de SnO<sub>2</sub>, comme la pulvérisation cathodique [33], le dépôt par ablation laser pulsé (PLD) [140] ou encore les techniques sol-gel [141].

### 3.1.1 Approche cristallographique

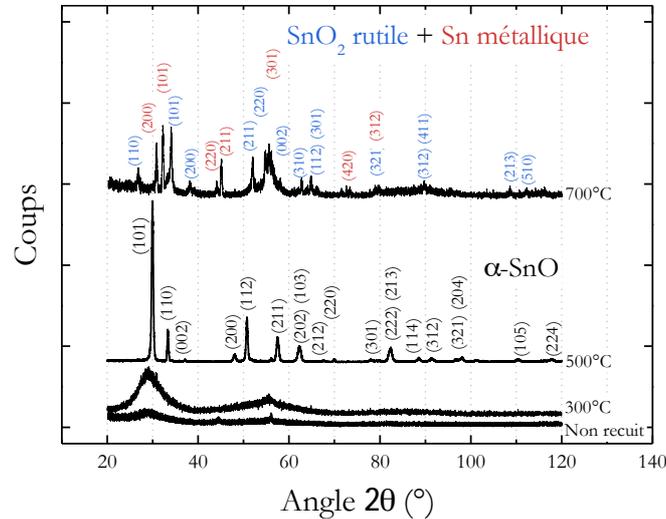
La méthode d'élaboration choisie consiste en une évaporation sous vide de grains de SnO<sub>2</sub> (99,9% de pureté) à l'aide d'un canon à électrons. Le dépôt est réalisé sur un substrat de silicium (Si) monocristallin (100) maintenu à 100°C. L'épaisseur déposée est mesurée et stabilisée grâce à un asservissement de la puissance du canon à électrons à une mesure réalisée par microbalance à quartz. Pour tous les dépôts, la vitesse est fixée à 0,1 nm/s et maintenue jusqu'à ce que 200 nm de dépôt soient obtenus. Cette méthode d'élaboration possède l'avantage de pouvoir contrôler de manière précise la quantité de matière que l'on veut déposer. Par contre, durant l'évaporation, une décomposition partielle de la source de SnO<sub>2</sub> conduit à une augmentation de la pression jusqu'à 10<sup>-5</sup> mbar. Cette pression est en fait due à une augmentation de la pression partielle d'oxygène, comme le montre le spectre de masse présenté figure 36. Ce spectre, réalisé à partir de l'atmosphère qui règne dans l'enceinte d'évaporation au cours de l'élaboration d'une couche, indique une présence tout à fait marquée de molécules d'oxygène, avec un signal caractéristique à 32 masses atomiques. Il est connu que SnO<sub>2</sub> se dissocie en O<sub>2</sub>, SnO et Sn lorsqu'il est chauffé à sa température d'évaporation [57]. Ainsi, après élaboration, les couches sont sous-stœchiométriques et une oxydation ultérieure est nécessaire pour obtenir la phase d'oxyde d'étain (IV).



**Figure 36 - Spectre de masse réalisé sur l'atmosphère qui règne dans l'enceinte lors d'une évaporation de grains de SnO<sub>2</sub>.**

L'objectif étant de réaliser une couche mince d'oxyde d'étain (IV) cristallisée, la technique de caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) a été choisie pour suivre les phases cristallisées obtenues dans les films après un traitement thermique sous vide d'une heure à différentes températures. Le recuit sous vide possède l'intérêt de ne pas ajouter de matière durant

la cristallisation et permet d'avoir une estimation de la composition des films, dans l'hypothèse où la température n'entraîne pas une évaporation importante de matière. Les diagrammes de diffraction en incidence rasante des films ayant subi des recuits jusqu'à 700°C sont présentés sur la figure 37.



**Figure 37 - Diagramme de diffraction en incidence rasante de couches minces de SnO<sub>x</sub> recuites sous vide pendant une heure.**

Après élaboration, les films sont amorphes. Leur diagramme de diffraction des rayons X est caractérisé par un large pic à 30°. Ce pic peut être attribué à une phase amorphe SnO [142, 143]. Cette structure amorphe cristallise à 500°C en oxyde stanneux, aussi appelé α-SnO<sup>1</sup>. Les intensités relatives des différents pics correspondent aux valeurs reportées pour des mesures réalisées sur poudre, supposant l'absence de croissance préférentielle durant la cristallisation. Bien sûr, on ne peut exclure la présence de grains nanométrique de SnO<sub>2</sub> ou d'étain métallique pour ce recuit, diffractant trop faiblement les rayons X pour être détectables. Le recuit à 700°C entraîne quant à lui une démixtion de la phase α-SnO en deux phases distinctes de SnO<sub>2</sub> de type cassitérite<sup>2</sup> et de β-Sn<sup>3</sup>. Des résultats similaires ont déjà été observés par Geurts et al. [66], qui ont étudié le processus d'oxydation de α-SnO en SnO<sub>2</sub>. Ils ont réalisé une étude systématique en spectroscopie Raman et par DRX de films polycristallins de α-SnO préparés par évaporation, puis chauffés par pas de 100°C sous atmosphère d'oxygène. Ils ont conclu que l'oxydation débute d'abord par un déplacement de l'oxygène interne à la couche, via une réaction de dismutation de SnO. Cette réaction est résumée par l'équation suivante :



La dismutation de SnO engendre donc l'apparition d'étain métallique lors d'un recuit mais aussi d'oxydes intermédiaires entre SnO et SnO<sub>2</sub>. L'oxydation complète des phases intermédiaires est ensuite obtenue par absorption puis diffusion de l'oxygène à partir de la surface de la couche. Ce processus conduit finalement à la stoechiométrie de SnO<sub>2</sub>.

<sup>1</sup> Fiche JCPDS 85-0423

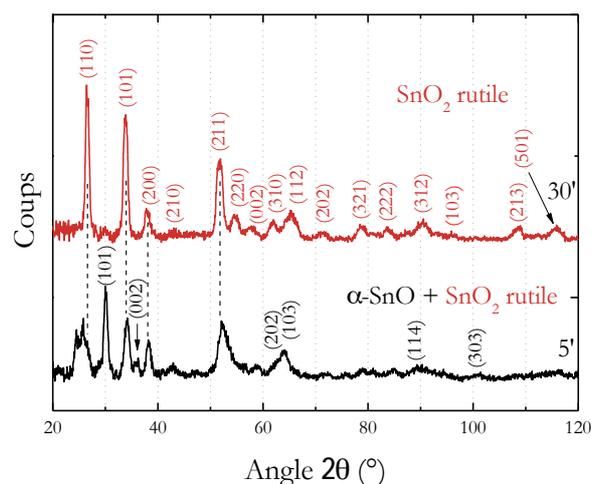
<sup>2</sup> Fiche JCPDS 71-0652

<sup>3</sup> Fiche JCPDS 04-0673

Bien que les films que nous avons préparés soient issus de l'évaporation de grains de SnO<sub>2</sub>, ils ne possèdent pas la stœchiométrie SnO<sub>2</sub>. Il est connu que lorsqu'il est évaporé sous vide, SnO<sub>2</sub> se décompose en O<sub>2</sub>, SnO et Sn. Les films se composent probablement d'une phase amorphe SnO<sub>x</sub>, où la valeur de x avoisinerait 1. Un recuit oxydant est donc indispensable afin de pouvoir cristalliser les films avec une stœchiométrie SnO<sub>2</sub> et ainsi éviter la formation de phase métallique d'étain.

### Recuit sous atmosphère oxydante

Dans un premier temps, des recuits sous atmosphère d'oxygène ont été réalisés, avec un four à recuit thermique rapide (RTA) permettant d'effectuer des recuits sous atmosphère contrôlée. Des recuits à 700°C ont donc été réalisés sous oxygène pur à pression atmosphérique. Le temps de montée est extrêmement court sur ce type de four, mais il est impossible de réaliser des recuits sur de longues durées. Il a tout de même été possible de faire varier le temps de recuit entre 5 et 30 minutes. Les diagrammes de DRX (figure 38) indiquent que la couche est composée d'un mélange de  $\alpha$ -SnO et SnO<sub>2</sub>, ce qui indique une oxydation incomplète. On peut de plus remarquer l'absence d'étain métallique. Effectivement, après 30 minutes de recuit, seul SnO<sub>2</sub> apparaît sur les diagrammes de diffraction. Il est important de souligner ici que l'intensité relative des pics mesurée ici est comparable à celle de diagrammes mesurés sur poudre, ce qui indique une orientation aléatoire des grains de SnO<sub>2</sub>. Bien que le traitement d'oxydation semble ici efficace, il possède aussi un défaut majeur. L'examen à l'œil nu de l'échantillon recuit cinq minutes révèle une bonne qualité de surface, ensuite confirmée par une observation plus précise en microscopie optique. A l'inverse, l'aspect de surface des échantillons recuit 30 minutes est considérablement affecté. La surface observée au microscope optique présente un aspect très inhomogène, indiquant une rugosité importante.



**Figure 38 - Diagrammes de diffraction en incidence rasante des films recuits sous O<sub>2</sub> avec un four RTA pendant 5 et 30 minutes.**

Ces résultats sont en accord avec la littérature, où de nombreux auteurs confirment que les recuits sous atmosphère d'oxygène permettent une oxydation efficace vers une phase

d'oxyde stannique. Par exemple, Laghrib et al. [144] ont réalisé des couches de SnO<sub>2</sub> à partir de couches minces d'étain métallique. Ils ont observé que l'oxydation d'une couche de 100 nm, sous flux d'oxygène et à 400°C pendant une heure, conduisait à l'apparition d'oxydes d'étain stanniques et stanneux. Une transformation complète a été observée pour les films recuits à une température de 500°C, pendant dix heures. Reddy et al. [142] reportent que les films d'oxyde d'étain de 200 nm évaporés par bombardement électronique atteignent la stœchiométrie SnO<sub>2</sub> par un chemin réactionnel différent selon la température de dépôt. Seule une structure SnO a été observée par DRX pour des films élaborés à 25°C puis recuits à 600°C sous atmosphère d'oxygène. Les films cristallisent en phase SnO<sub>2</sub> lorsqu'ils sont préparés à 350°C, puis recuits à 600°C durant deux heures dans un four classique. L'observation de ces couches par MEB a montré que la surface des échantillons demeurait continue et homogène, même après avoir atteint la phase SnO<sub>2</sub> rutile. Cette étude suggère donc que le recuit sous atmosphère d'oxygène est efficace pour que les films cristallisent en cassitérite, seulement si le substrat est suffisamment chauffé pendant l'élaboration.

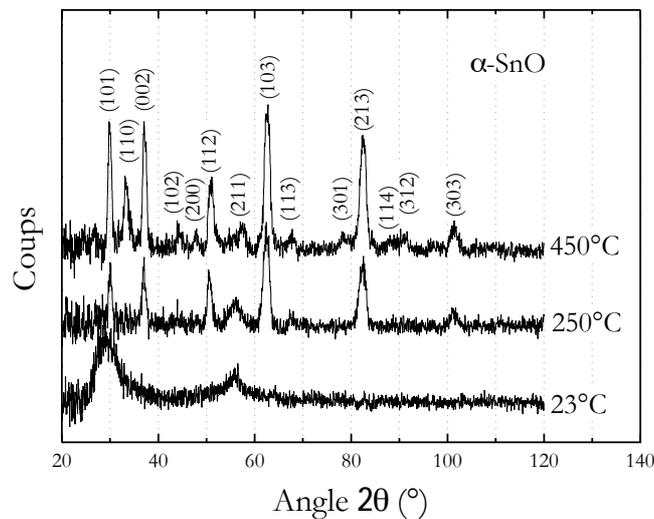
Le chauffage dans un four RTA à 700°C sous atmosphère d'oxygène permet donc d'atteindre en 30 minutes la cristallisation en phase cassitérite. Cette cristallisation est réalisée en maintenant le substrat à seulement 100°C durant l'élaboration. Ce gain de temps se fait au détriment de l'homogénéité du film, probablement dû au chauffage par lampe du four RTA, qui implique des gradients thermiques très importants dans le film. Les fortes contraintes liées à une dilatation inhomogène, accentuées par l'augmentation de volume due à l'oxydation, peuvent être la cause de la destruction du film.

### Traitements sous plasma d'oxygène

Dans l'optique d'obtenir des couches de SnO<sub>2</sub> de structure rutile, tout en préservant l'intégrité du dépôt, une autre piste a été suivie. Elle a consisté à amorcer l'oxydation de SnO<sub>x</sub> par un plasma d'oxygène, avec l'idée que le plasma constituerait un milieu plus réactif que l'oxygène gazeux. Plusieurs études dans la littérature présentent le traitement sous plasma d'oxygène comme un moyen efficace d'oxydation de l'oxyde d'étain. Dans un premier temps, Cavicchi et al. [145] ont réussi à obtenir une surface de SnO<sub>2</sub> avec une stœchiométrie et une structure contrôlée à partir d'un traitement plasma. Le traitement post-élaboration par plasma de O<sub>2</sub> a pour effet de combler les lacunes d'oxygène présentes sur une surface de SnO<sub>2</sub>, obtenue par pulvérisation cathodique. Les auteurs apportent donc la preuve qu'une surface d'oxyde d'étain sous-stœchiométrique réagit avec un plasma d'oxygène. Plus tard, Jiménez et al. [146] ont réalisé un traitement post-dépôt sur une couche d'oxyde d'étain de 20 nm réalisée par évaporation sous vide sous un plasma d'oxygène à une pression de  $5 \cdot 10^{-8}$  Torr, à 25°C, sans toutefois préciser le temps d'exposition. Durant le traitement, le plasma est créé par une décharge micro-onde d'une puissance d'environ 150 watts. En réalisant seulement une étude de surface par XPS, ils ont avancé que ce traitement oxydant était une manière très efficace pour obtenir une couche de SnO<sub>2</sub> à partir d'une couche de SnO. Ils ont effectivement observé un déplacement significatif des

spectres des niveaux O 1s et Sn 3d après exposition au plasma. A notre connaissance, aucune étude montrant l'oxydation de couches relativement épaisses de SnO (quelques centaines de nanomètres) par traitement plasma n'a été reportée.

Pour ce travail, le traitement plasma est réalisé de la manière suivante. Les échantillons sont maintenus sous vide après élaboration dans l'enceinte d'évaporation sur un support permettant de contrôler la température. Le plasma micro-ondes est formé à partir d'une source d'ions ECR (*electron cyclotron resonance*), et se compose d'électrons et d'ions faiblement énergétiques. Le porte-substrat est polarisé négativement afin d'attirer les ions. Finalement, le courant plasma sur le porte-échantillon s'élève à quelques mA, et la durée du traitement fixée à une heure. Le traitement plasma a été effectué pour trois températures différentes de 23°C, 250°C et 450°C.



**Figure 39 - Diagrammes de diffraction des rayons X réalisés en incidence rasante des films ayant subi un traitement sous plasma d'O<sub>2</sub>, à différentes températures. Les pics correspondent tous à ceux de  $\alpha$ -SnO.**

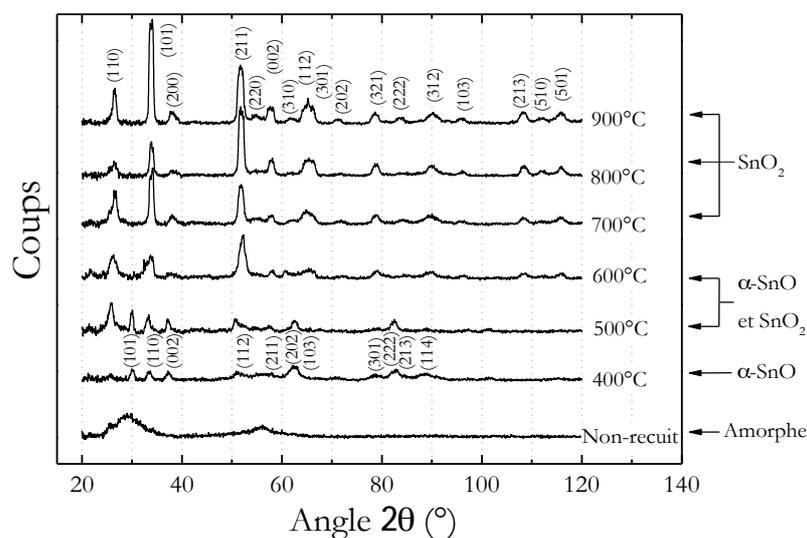
Les diagrammes de diffraction des couches minces traitées aux différentes températures (figure 39) montrent l'apparition d'une structure SnO. Etant donné notre objectif, il n'est donc pas possible de montrer l'intérêt de ces traitements plasma puisqu'ils ne permettent pas, dans les conditions posées, d'obtenir une phase SnO<sub>2</sub>. Le traitement permet tout de même de cristalliser l'échantillon dans une phase  $\alpha$ -SnO texturée. Les diagrammes de diffraction montrent en effet que la croissance des grains de SnO serait favorisée dans la direction des plans (103) et (213). Il semble toutefois que cette modification de structure soit due au traitement thermique, et non à l'exposition au plasma. Par contre, l'énergie thermique apportée par cette manipulation ne semble pas permettre d'activer la réaction de dismutation de SnO (3-1) dans des proportions détectables en DRX.

Bien que la littérature nous montre que l'oxydation sous plasma d'oxygène est efficace pour oxyder la surface ou de très faibles épaisseurs de SnO (quelques dizaines de nanomètres), ce traitement est inefficace pour des échantillons plus épais. Il est probable que le traitement plasma

n'ait permis d'oxyder que l'extrême surface de l'échantillon. Le chauffage du substrat à 450°C permet la cristallisation de la phase  $\alpha$ -SnO mais semble insuffisant pour permettre la diffusion de l'oxygène à travers toute la couche. Cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée car cette température est la plus haute atteignable par le système expérimental.

### Traitements thermique à l'air

Afin de trouver les conditions thermodynamiques permettant une oxydation efficace de SnO en SnO<sub>2</sub> en préservant l'homogénéité du film, de nouveaux recuits ont été réalisés à l'air. Ils ont été effectués à la pression atmosphérique, sans contrôle de l'humidité. Les diagrammes de diffraction des films minces recuits à l'air et à différentes températures sont présentés sur la figure 40.

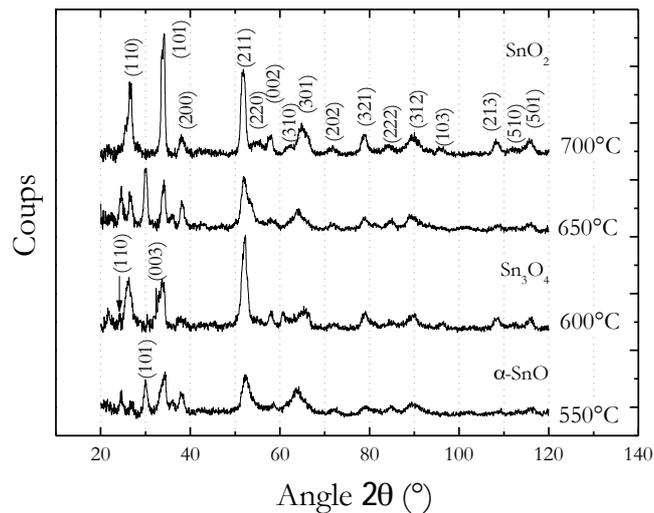


**Figure 40 – Diagrammes de diffraction des rayons X en incidence rasante pour des films SnO<sub>x</sub> recuits à l'air pendant une heure à différentes température. Les pics reportés sur le diagramme supérieur correspondent à la phase SnO<sub>2</sub> cassitérite. Pour l'échantillon recuit à 400°C, il s'agit des pics correspondant à une phase SnO.**

Comme précédemment, le film non-recuit présente une phase amorphe de SnO identifiée par la large bande de diffraction mesurée à un angle de diffraction de 30°. Pour un recuit à 400°C, le diagramme montre des pics fins et peu intenses attribués à une phase tétragonale de SnO. Une légère texturation apparaît dans la couche, ce qui se traduit par une surintensité du pic issu des plans de type (110). Pour les recuits à 700°C ou plus, les diagrammes présentent les pics associés à la cassitérite. La couche présente encore une certaine texturation comme l'atteste l'intensité relative du pic issu des plans de type (110). L'oxydation a donc été efficace, puisqu'aucun pic issu de phases métallique d'étain ou SnO n'est visible. Pour les recuits à 500°C et 600°C, les deux phases  $\alpha$ -SnO et SnO<sub>2</sub> sont identifiables simultanément. Il est reconnu que l'observation aux rayons X des pics de phases intermédiaires comme Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> n'est pas aisée. Leur signature apparaît généralement à travers un seul pic à une valeur  $2\theta$  comprise entre 32° et 34° [66, 68, 142, 147, 148], selon les conditions de dépôt. Sur la figure 40, seul le recuit à 600°C pourrait contenir la signature d'une telle phase, avec le pic centré à 33,19° qui possède une largeur à mi-hauteur de

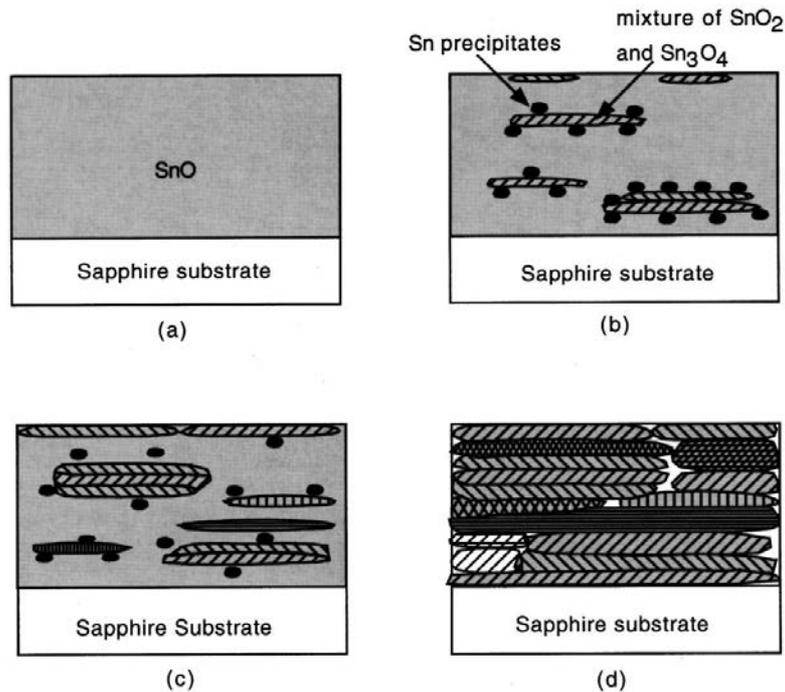
2,1°. Cependant, ce pic large est probablement dû à la somme des contributions des plans de type (110) de  $\alpha$ -SnO (33,33°) et de type (101) de SnO<sub>2</sub> (33,88°). Aucune signature de phase intermédiaire n'a donc été observée. Notons que la croissance des grains de SnO semble favorisée dans la direction (101), comme les intensités relatives des pics de diffraction ne concordent pas avec des mesures de diffraction réalisées sur poudre. Notons qu'à l'œil nu l'aspect de surface est, comme pour le recuit rapide sous atmosphère d'oxygène, significativement affecté par le traitement thermique.

La littérature est abondante sur l'oxydation de SnO. Le recuit à l'air est communément utilisé, et ce depuis de nombreuses années [57], mais aussi dans les études les plus récentes [149]. Durant ces années, de nombreuses publications traitant des processus de cristallisation et d'oxydation dans ce type de film ont été publiées. Tout d'abord, Geurts et al. [66] ont montré que l'oxydation se déroulait selon deux processus. D'abord, un déplacement interne de l'oxygène dû à la dismutation de SnO conduit à une oxydation partielle, entraînant la formation d'oxydes intermédiaires, mais aussi d'étain métallique. Ce processus existe à température ambiante, et est favorisé à haute température. Ensuite, la température permet à l'oxygène absorbé en surface de diffuser dans toute la couche pour l'oxyder intégralement. Quelques années plus tard, Reddy et al. [142] ont mis en évidence que des films de SnO peuvent conduire à la phase SnO<sub>2</sub> par deux chemins réactionnels différents, à l'aide d'une étude spécifique en DRX. Le premier chemin réactionnel est simplement une oxydation directe de SnO (transition directe), alors que la seconde nécessite le passage par des oxydes intermédiaires comme Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (transition indirecte). Le passage par l'une ou l'autre des transitions dépendrait des conditions thermodynamiques de l'oxydation, comme la température du substrat et la pression partielle d'oxygène par exemple. Il est toutefois reconnu que l'observation de ces phases intermédiaires cristallisées en diffraction des rayons X n'est pas aisée. La figure 41 présente les diffractogrammes des recuits intermédiaires entre 550°C et 700°C. Pour ces quatre recuits, la majeure partie des pics correspond à SnO<sub>2</sub>, cependant plusieurs pics montrent la présence d'autres phases. Un pic à 30° correspondant aux plans de type (110) de  $\alpha$ -SnO et deux pics à 24° et 33,7° correspondant respectivement aux plans de type (011) et (003) de la phase Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (identifiés sur le diffractogramme du recuit 600°C mais visible également à 550 et 650°C). Enfin, deux pics situés à 21,77° et 60,73° n'ont pas réussi à être identifiés pour l'échantillon recuit à 600°C, suggérant la présence d'autres phases cristallisées.



**Figure 41 -** Diffractogrammes réalisés en incidence rasante des échantillons recuits à l'air entre 550°C et 700°C. Le pic assigné à 550°C correspond à SnO, les deux pics à 600°C à Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et les pics à 700°C à SnO<sub>2</sub>.

Voyons comment établir un chemin réactionnel représentant l'oxydation d'une couche mince de SnO amorphe durant un recuit à l'air. Les résultats de DRX montrent que l'apparition de phases intermédiaires ne présente pas une évolution claire avec l'augmentation de la température de recuit. Ce résultat s'explique probablement par la compétition entre différents chemins réactionnels possibles (transitions directes ou indirectes). Choi et al. [69] ont observé une seconde phase SnO, de type orthorhombique, durant leurs traitements oxydants, appuyant l'hypothèse de l'existence de plusieurs chemins réactionnels, bien que difficilement identifiables seulement par DRX. Pan et al. [68] donnent l'interprétation la plus aboutie du phénomène, en synthétisant les études précédentes et ajoutant des résultats MET réalisés sur des films d'oxydes d'étain partiellement oxydés. Les conditions d'élaboration semblent tout à fait comparables à celles de ce travail, avec l'évaporation d'une céramique d'oxyde stannique amenant à un oxyde SnO amorphe une fois déposé sous vide. Les films sont ensuite recuits à l'air et étudiés par MET, DRX, et XPS. Les auteurs déduisent un processus d'oxydation, schématiquement décrit ci-dessous (figure 42). L'état initial est une couche mince d'oxyde d'étain SnO amorphe (figure 42-a). L'oxydation débute par la dismutation de SnO, produisant des zones riches en oxygène (mélange de SnO<sub>2</sub> et Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) entourée de précipités d'étain métallique. La forme de ces zones riches en SnO<sub>2</sub> serait oblongue, du fait d'une croissance texturée dont l'origine sera expliquée dans la section suivante. Par ailleurs la surface du film est directement oxydée en SnO<sub>2</sub> grâce à l'adsorption de l'oxygène de l'air, sans passer par des phases intermédiaires (figure 42-b). Ensuite, l'oxygène issu de la surface diffuse progressivement et permet l'oxydation des phases Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et β-Sn (figure 42-c), jusqu'à l'oxydation complète du film (figure 42-d).



**Figure 42 – Schémas explicitant les transformations structurales durant un recuit à l'air supérieur à 600°C d'une couche mince de SnO amorphe. a) représente le film non-recuit ; b) schématise la réaction de dismutation de l'oxygène ; c) explicite la croissance lamellaire ainsi que la diffusion de l'oxygène adsorbé en surface et enfin d) l'état final d'oxydation  $\text{SnO}_2$ , où la couche est polycristallisée [68].**

Les résultats de DRX montrent que ce modèle pourrait s'appliquer aux films recuits à l'air à 700°C. Il nécessite tout de même un léger raffinement, puisque les couches sont amorphes après élaboration. En effet, les dépôts réalisés par évaporation sous vide à température ambiante forment des couches contenant de nombreux défauts structuraux. Les recuits à basse température permettent généralement de réparer les défauts introduits par l'élaboration. L'énergie thermique apportée au système lui permet alors de cristalliser partiellement. Peut-être que la réaction de dismutation de SnO nécessite une phase cristallisée. Ainsi, aucune trace de  $\text{SnO}_2$  n'est visible à des recuits inférieurs à 500°C, où les cristallites de SnO sont suffisamment gros pour activer la réaction de dismutation de SnO.

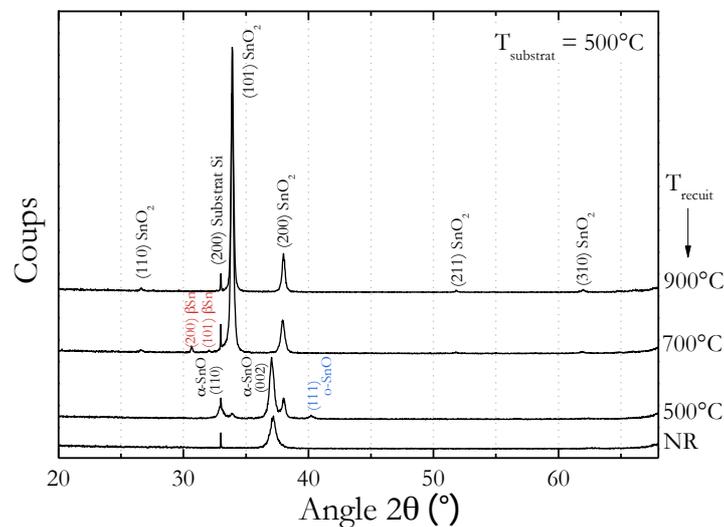
### Rôle de la température du substrat durant l'évaporation

Afin de compléter cette étude cristallographique de l'oxydation de SnO jusqu'à  $\text{SnO}_2$ , l'influence de la température de dépôt a été étudiée. L'objectif est d'améliorer l'intégrité des films après le recuit. D'après la littérature, il est clair que ce paramètre est important, car la température du substrat va influencer sur la mobilité des atomes arrivant en surface durant la croissance du film. A température élevée, il en résulte une meilleure organisation du film. L'intérêt du dépôt sur un substrat chaud est donc de favoriser une oxydation du film préservant l'intégrité de la couche.

Les diagrammes présentés figure 43 correspondent à une couche d'oxyde d'étain réalisée avec un substrat maintenu à 500°C puis recuit à l'air à différentes températures. Reddy et al. [142] avancent qu'une température du substrat supérieure à 350°C mène directement à une phase

$\alpha$ -SnO cristallisée. De nombreux auteurs ont toutefois utilisé des températures de dépôt supérieures, de l'ordre de 500-600°C [142, 148] et c'est exactement ce que l'on observe. Le dépôt apparaît très fortement texturé puisque seule la famille de plans (002) est en condition de Bragg dans le film non-recuit. On peut cependant noter une intensité relativement faible de ce pic et une forte largeur à mi-hauteur de 0,5°, qui laissent présager une cristallisation incomplète (grains cristallisés dans une phase amorphe). Un recuit à 500°C permet de recristalliser la phase  $\alpha$ -SnO, ce qui se manifeste par la diminution de la largeur à mi-hauteur du pic issu des plans (002) et la présence du pic (110). De plus, la présence de cassitérite est détectable grâce à deux pics issus des familles de plans (101) et (200). D'autre part, il apparaît un pic de faible intensité que l'on pourrait attribuer aux plans de type (111) d'une phase orthorhombique de SnO<sup>1</sup> (o-SnO). Un mélange similaire de phase a été observé par Soraes et al. [148] pour des films d'oxyde d'étain élaborés à 300°C par pulvérisation cathodique magnétron sur un substrat de silicium. De manière comparable, la phase o-SnO n'est pas observée pour le film élaboré à température ambiante.

Pour un recuit à 700°C, la phase  $\alpha$ -SnO a presque totalement disparue. Cependant, de l'étain métallique est clairement détectable. Contrairement aux échantillons élaborés à 100°C, un recuit à 900°C est nécessaire pour atteindre l'oxydation complète en SnO<sub>2</sub>. De plus, le processus conduisant à SnO<sub>2</sub> semble différent, notamment avec l'apparition d'une phase intermédiaire o-SnO. L'échantillon recuit à 900°C présente également une orientation préférentielle très prononcée des cristallites du film.



**Figure 43 - Diagrammes de diffraction des rayons X de couches minces de SnO<sub>2</sub> élaborées à 500°C et recuites à différentes températures. Les phases correspondant aux différents pics observés sont indiquées. Il est possible que le pic issu d'une phase orthorhombique de SnO soit observé pour le recuit à 500°C.**

Les intensités relatives des pics de diffractions des films élaborés à 500°C suggèrent une structure texturée. Cette texturation a déjà été expliquée par Geurts et al. [66] et Pan et al. [68].

<sup>1</sup> Fiche JCPDS 07-0859

Pour comprendre cette texturation, il faut étudier les structures atomiques de  $\alpha$ -SnO et SnO<sub>2</sub>. Les deux matériaux possèdent une structure tétragonale, et leur maille primitive respective est présentée sur la figure 44-a et b. Dans la structure rutile d'abord, chaque atome d'étain possède six atomes d'oxygène comme premiers voisins, qui forment un octaèdre irrégulier dont l'atome de Sn est le centre. La distance Sn-O est de 2,057 Å à l'intérieur de l'octaèdre. Quant à elle, la structure atomique de  $\alpha$ -SnO est sous forme de couche. Chaque atome d'étain possède quatre premiers voisins d'oxygène. Ces atomes forment la base carrée d'une pyramide dont l'atome de Sn est le sommet. La distance Sn-O dans cette maille est de 2,223 Å.

Il existe une ressemblance marquée entre les surfaces (001) de  $\alpha$ -SnO et (101) de SnO<sub>2</sub>, comme présenté sur la figure 44-c et d. Dans la structure  $\alpha$ -SnO, les atomes d'oxygène sont tous positionnés au même niveau sous la couche d'atomes de Sn. Pour la structure rutile, les atomes d'oxygène sont positionnés au-dessus et en dessous de la couche atomique d'étain. Ces schémas montrent que lorsqu'une couche épitaxiée (101) de SnO<sub>2</sub> se forme sur une surface (001) de  $\alpha$ -SnO, seulement une faible distorsion du sous-réseau d'étain est requise. Cependant, les positions des atomes d'oxygène entre ces deux phases sont assez différentes. La croissance de la phase de SnO<sub>2</sub> se déroule à travers une diffusion de l'oxygène dans le matériau et une reconstruction du sous-réseau d'oxygène. Ce dernier existe sous forme de couche d'oxygène selon les plans (001) de  $\alpha$ -SnO. Ces facteurs indiquent que le changement structural est conditionné par les interfaces SnO/SnO<sub>2</sub>. Ceci conduit donc à la formation d'interfaces planes entre SnO et SnO<sub>2</sub> et au développement d'une texture selon les plans (101) de la phase rutile.

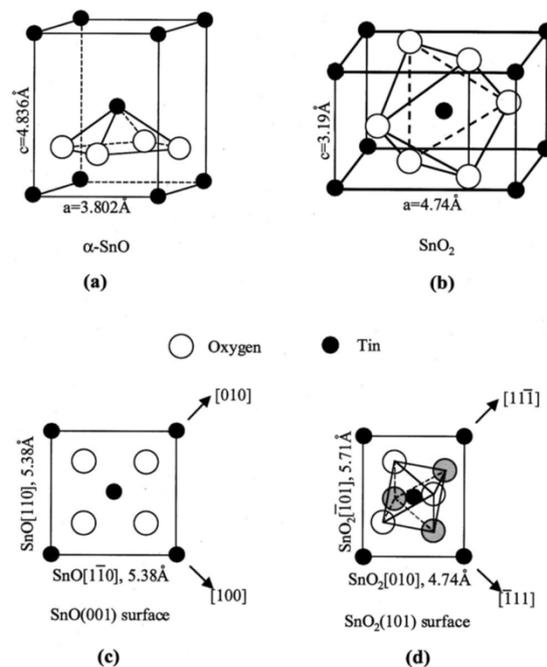


Figure 44 – (a) Maille primitive de  $\alpha$ -SnO. (b) Maille primitive de SnO<sub>2</sub> rutile. (c) Positions atomiques sur les surfaces (001) de  $\alpha$ -SnO. (d) Positions atomiques sur les surfaces (101) de SnO<sub>2</sub> rutile [68].

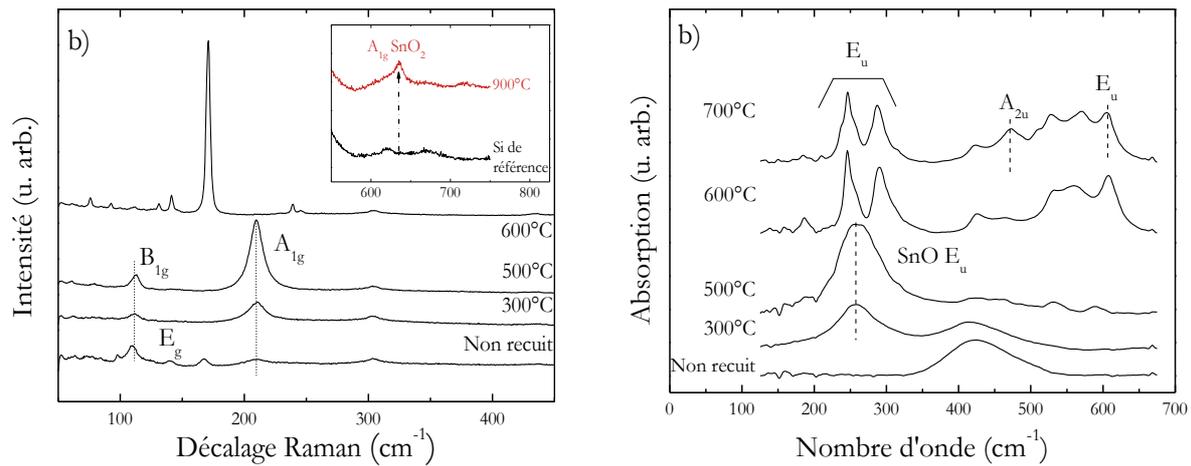
Cette texturation apparaît plus marquée que pour les échantillons élaborés à 100°C. Avec la haute température de dépôt, le réarrangement des atomes est favorisé. Ainsi, le phénomène de texturation déjà observé à basse température est accentué.

Le dépôt à haute température permet d'augmenter la qualité de la couche, car après un recuit à haute température, l'intégrité du film est préservée. Une observation à l'œil nu de la surface des échantillons ainsi élaborés semble indiquer un aspect plus lisse, que nous allons détailler dans la section suivante.

### 3.1.2 Approche vibrationnelle

Afin de réaliser une étude plus complète de l'oxydation de SnO<sub>x</sub>, une caractérisation vibrationnelle par spectroscopies Raman et d'absorption infrarouge aux différentes étapes de l'oxydation à l'air a été réalisée sur les films élaborés à 100°C. Dans la section précédente, nous avons soupçonné que l'oxydation conduisait à la formation d'oxydes intermédiaires de type Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, car ils présentaient des signatures structurales relativement faibles. L'intérêt des spectroscopies vibrationnelles est d'apporter des indices supplémentaires de l'existence de ces phases. Elles sont effectivement une approche alternative pour distinguer SnO, SnO<sub>2</sub>, et leurs phases intermédiaires. Cela a été démontré notamment par l'étude des processus d'oxydation de l'étain par recuit thermique. Ainsi, les modes normaux correspondant aux phases SnO et SnO<sub>2</sub> sont reportés dans la littérature [66, 132, 133, 134], et résumés dans le chapitre concernant les techniques expérimentales.

Référons-nous aux spectres Raman de la figure 45-a, et plus particulièrement au spectre du film non-recuit. Celui-ci présente d'une part trois pics que l'on attribue aux modes de vibrations de SnO à environ 112, 140 et 209 cm<sup>-1</sup>, correspondant respectivement aux modes A<sub>1g</sub>, B<sub>1g</sub> et un des modes E<sub>g</sub>. Le second mode de ce dernier n'a pas été mesuré. Le pic présent à 300 cm<sup>-1</sup> sur tous les spectres correspond au mode longitudinal acoustique (LA) des liaisons Si-Si du substrat de Si cristallin. Une contribution à 98 cm<sup>-1</sup> n'a cependant pas pu être identifiée. Aucun décalage Raman de cette valeur n'a été reporté dans la littérature concernant les oxydes d'étain. Enfin, une faible contribution à 167 cm<sup>-1</sup> est également visible, et pourrait être attribuée à des vibrations issues d'une phase de Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. En effet, des modes de vibration ne pouvant être attribués ni à SnO, ni à SnO<sub>2</sub> ont été reportés [150, 151]. Deux pics situés à 145 et 170 cm<sup>-1</sup> ont été caractérisés comme une signature d'oxydes intermédiaires comme Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. A notre connaissance, il n'existe pas encore de dénomination pour ces modes de vibrations.



**Figure 45 – Spectres Raman (a) et d'absorption infrarouge (b) de SnO<sub>x</sub> en fonction de la température de recuit. L'insert sur le spectre Raman présente le faible signal mesuré sur une couche de SnO<sub>2</sub> recuite à 900°C, comparée au substrat.**

Si nous suivons l'évolution en fonction de la température de recuit, nous observons que le pic E<sub>g</sub> de SnO disparaît rapidement avec le recuit, et seuls les pics attribués aux vibrations A<sub>1g</sub> et B<sub>1g</sub> demeurent visibles et augmentent en intensité jusqu'à 500°C. Cette température correspond à la cristallisation de la phase SnO et montre donc la sensibilité de ces deux modes à l'ordre cristallin à grande distance. Lorsque la température de recuit atteint 600°C, un signal important est présent à 145 et 170 cm<sup>-1</sup>. Ces deux pics très intenses indiquent la présence des phases Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dans le film. La signature de ces phases est donc bien plus marquée qu'en DRX, où seulement deux faibles pics de phases d'oxydes intermédiaires avaient été identifiés. Sur ce spectre, nous pouvons également voir de plus petites contributions que nous n'avons pas réussi à identifier. Finalement, nous n'avons pu identifier la phase SnO<sub>2</sub> que par un pic d'intensité très faible à 634 cm<sup>-1</sup>, correspondant au mode A<sub>1g</sub>, le plus intense observé dans la littérature (insert figure 45-a). Ce pic est visible dans une gamme de décalage Raman comprenant des signaux issus du substrat de Si, avec des contributions à 520 cm<sup>-1</sup> (mode transverse optique du silicium cristallin) et 300 cm<sup>-1</sup>. Ce dernier pic peut par ailleurs servir d'étalon pour évaluer l'intensité très faible du pic de SnO<sub>2</sub> puisqu'il est présent sur tous les spectres. Geurts et al. [66] supposent que ces grandes différences d'intensité entre les signatures Raman des phases SnO, Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et SnO<sub>2</sub> sont majoritairement dues aux différences de section efficace de la diffusion Raman dans ces oxydes. En effet, les photons incidents (d'une énergie de 2,3 eV) sont bien mieux absorbés par SnO (bande interdite comprise entre 2,5-3 eV pour SnO massif), que par SnO<sub>2</sub> (reporté à 3,6 eV pour du massif). Comme la valeur de la bande interdite de Sn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> n'est pas connue, il n'est pas possible d'expliquer la forte intensité des bandes mesurées sur le film recuit à 600°C.

Sur tous les modes de vibration de la phase SnO tétragonale, seulement deux sont actifs en absorption infrarouge. L'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> possède lui deux modes actifs en IR, qui donnent naissance à de nombreuses bandes sur les spectres d'absorption dans la gamme des faibles nombres d'onde. Ainsi, seuls les spectres de la gamme 100-700 cm<sup>-1</sup> sont présentés. Le spectre de

l'échantillon non-recuit qui, rappelons-le, possède une structure amorphe, présente une large bande autour de 420 cm<sup>-1</sup> avec une largeur à mi-hauteur de 100 cm<sup>-1</sup>. Bien qu'aucune référence bibliographique ne fasse mention d'une telle bande d'absorption, il est possible, grâce à l'étude parallèle de diffraction des rayons X, d'attribuer cette signature à une phase amorphe de SnO. Les couches recuites à 300°C et 500°C, de structure  $\alpha$ -SnO cristallisée, montrent un pic à 260 cm<sup>-1</sup> avec une largeur à mi-hauteur d'environ 50 cm<sup>-1</sup>, qui correspond aux modes E<sub>u</sub> de SnO. A 700°C, où le film possède une structure SnO<sub>2</sub> de type rutile, ce pic se dissocie en deux composantes, l'une à 246 cm<sup>-1</sup> et l'autre à 288 cm<sup>-1</sup>, attribuables aux vibrations E<sub>u</sub> de l'oxyde stannique. A l'apparition de la phase SnO<sub>2</sub> s'associe la croissance d'une bande comprenant de nombreux pics entre 400 et 630 cm<sup>-1</sup>. Celle-ci contient notamment des pics remarquables à 472 et 609 cm<sup>-1</sup>, respectivement originaires des modes A<sub>2u</sub> et E<sub>u</sub> de SnO<sub>2</sub>. L'origine du pic à 560 cm<sup>-1</sup> n'est quant à elle pas tout à fait claire dans la littérature. Certaines études supposent qu'ils pourraient être attribués à des modes de vibration de surface [152]. Malgré notre recherche bibliographique, deux pics situés à 423 et 528 cm<sup>-1</sup> n'ont pas été identifiés.

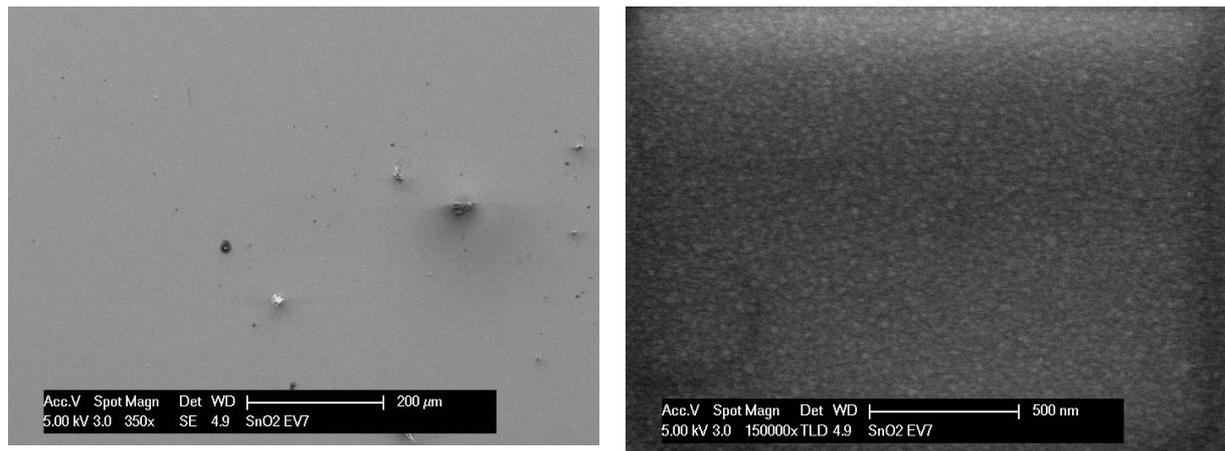
Cette caractérisation vibrationnelle nous a permis, en complément de l'étude structurale précédente, de dissocier les différentes étapes du processus d'oxydation entre SnO et SnO<sub>2</sub>. Nous avons pu voir en particulier que les oxydes intermédiaires affichaient une signature Raman intense pour un recuit à 600°C. Nous pouvons donc conclure que, pour obtenir une phase SnO<sub>2</sub>, il est nécessaire de recuire les films à 700°C pendant une heure.

## 3.2 Microstructure des films de SnO<sub>x</sub> recuits à l'air

Dans cette section, nous allons aborder les propriétés microstructurales des couches minces d'oxyde d'étain recuites uniquement à l'air. Nous allons d'abord nous intéresser à la microstructure de surface des films, en présentant des résultats obtenus par MEB et XPS, en fonction de la température de recuit. L'influence du recuit sur l'homogénéité des couches va être mise en évidence. Ensuite, nous allons aborder la microstructure interne à la couche d'oxyde d'étain grâce à une coupe transverse d'un film observée au MET. De cette manière, une interaction importante entre le film et le substrat de silicium va être mise en lumière.

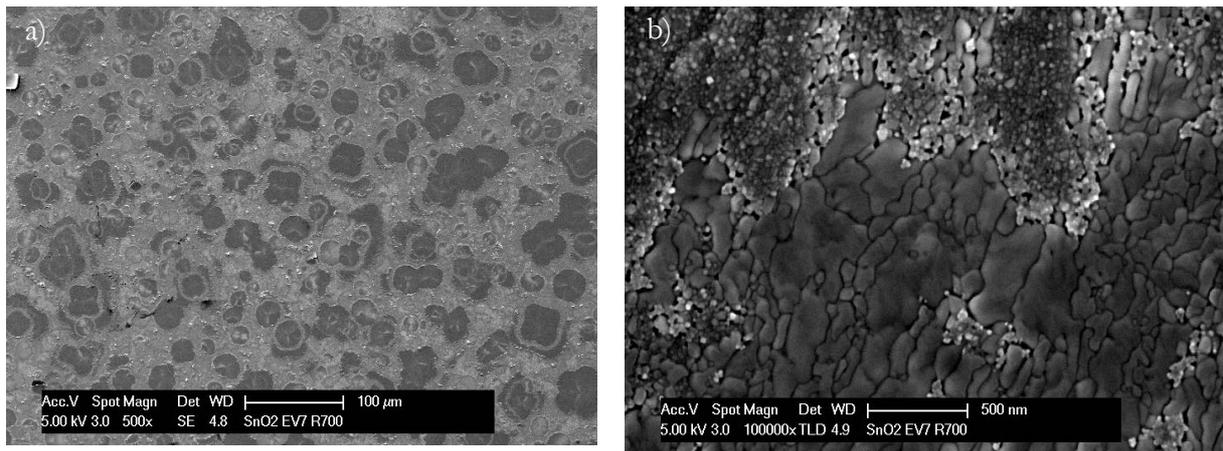
### 3.2.1 Microstructure et adhérence

Dans la section précédente, il a été évoqué que la dégradation de l'aspect de surface des films suite à un traitement thermique à l'air était visible à l'œil nu. Cette observation va être abordée de manière plus précise à l'aide de la microscopie électronique à balayage. Ainsi, les clichés MEB typiques de la surface d'un film non-recuit montrent un aspect de surface très lisse et homogène à faible grandissement (figure 46-a). Seules des poussières micrométriques sont visibles. A fort grandissement, la surface présente des structures de faible dimension, de l'ordre de la dizaine de nanomètres (figure 46-b).



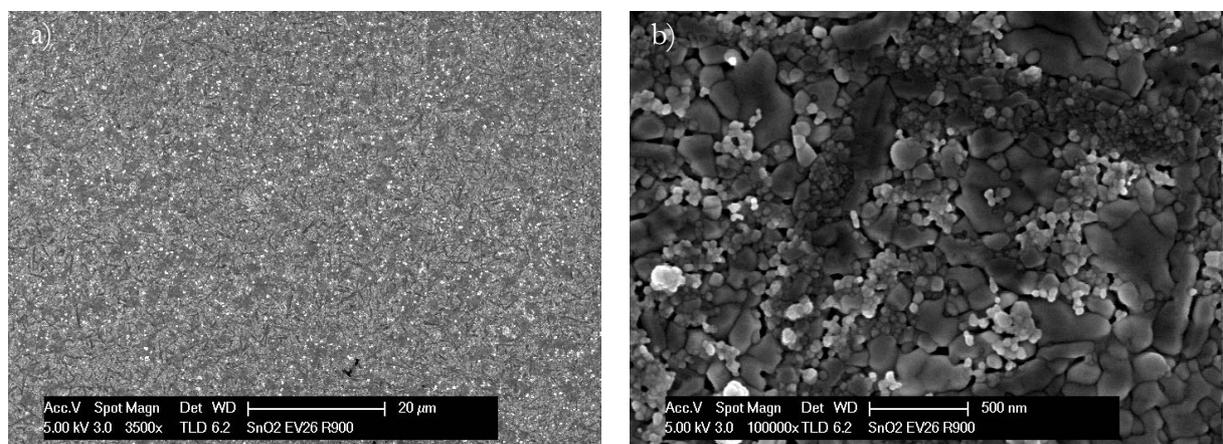
**Figure 46 - Clichés MEB d'une couche mince de SnO<sub>2</sub> non recuite à faible grandissement (a) et fort grandissement (b)**

Lors d'un recuit à une température supérieure à 700°C, la surface et l'homogénéité des couches d'oxyde d'étain vont être fortement altérées, à l'image des clichés présentés sur la figure 47-a. A faible grandissement, les couches présentent généralement un aspect de surface très abîmé. Les zones sombres sont des cratères, synonyme d'une absence de matière. Parfois, la couche semble également se détacher du substrat, à l'image de la partie claire située en haut à l'extrême gauche de l'image de la figure 47-a. A fort grandissement et sur les zones situées hors des cratères, la surface présente un aspect granulaire. Ces grains possèdent des géométries et des tailles variables, allant de quelques dizaines à une centaine de nanomètres. Sur l'image de la figure 47-b, deux régions aux microstructures assez distinctes sont visibles. Dans le quart supérieur de l'image, des grains de petite taille (quelques dizaines de nanomètres) et de forme régulière semblent regroupés, alors que dans la partie inférieure de l'image, les grains sont plus gros (une centaine de nanomètres) et allongés. Cette image explicite une inhomogénéité de la microstructure, observée sur toute la surface du film. Si l'on se reporte à la littérature, ce type de microstructure est relativement classique pour les films de SnO<sub>2</sub> obtenu après un recuit (à l'air ou sous atmosphère d'oxygène) d'une couche de SnO amorphe [68, 153]. Parallèlement, des mesures de microscopie à force atomique (AFM) ont montré une augmentation importante de la rugosité des films due au recuit sous oxygène à haute température [154, 155]. Aucune étude ne présente en revanche de dégradations similaires à celles que nous observons. Nos observations semblent indiquer qu'elles sont liées à l'oxydation, puisqu'aucun dégât n'est observé pour les recuits à 500°C. Comme la phase rutile contient deux fois plus d'oxygène que la phase  $\alpha$ -SnO, il est possible que des contraintes importantes apparaissent dues aux modifications des paramètres de maille. Rappelons également que la température de fusion de l'étain métallique est de 232°C, donc tous les recuits favorisent la fusion des particules d'étain à l'intérieur de la couche. Lorsqu'un liquide se trouve à l'intérieur d'une phase solide, la thermodynamique indique qu'il se place préférentiellement à la surface du solide pour minimiser son énergie.



**Figure 47 – Clichés MEB d’une couche mince de SnO<sub>2</sub> recuite à 700°C à faible grandissement (a) et fort grandissement (b)**

Les applications possibles de l’oxyde d’étain nécessitent un matériau qui soit cohérent et fonctionnel. Cette destruction partielle de la couche est donc un véritable problème. De plus, le manque d’adhésion de la couche sur le substrat a posé de nombreux problèmes pour la réalisation d’échantillons minces pour la microscopie électronique à transmission. L’adhérence d’une couche mince à son substrat est en effet indispensable pour qu’elle puisse subir les contraintes de l’amincissement mécanique sans dommages. Une partie de ce travail de thèse a donc consisté à élaborer un protocole d’amincissement adéquat à ce type de matériau (cf. chapitre techniques expérimentales). Le rôle de la température de substrat semble par exemple jouer un rôle important sur la microstructure de surface des films. La figure 48 montre ainsi l’aspect de surface observé au MEB d’une couche élaborée à 500°C et ayant subi un recuit à l’air à 900°C. On observe très clairement sur la figure 48-a que la surface de SnO<sub>2</sub> ne présente plus les signes de destruction précédents (cratères, couche décollée). Par contre, l’aspect à fort grandissement montre que pour ces films, la microstructure de surface est composée de grains de dimensions et de formes très variables. La dimension des grains va de quelques dizaines de à plusieurs centaines de nanomètres.



**Figure 48 - Clichés MEB d’une couche mince de SnO<sub>2</sub> élaborée à 500°C et recuite à 900°C à faible grandissement (a) et fort grandissement (b)**

Afin de caractériser la microstructure du film sur toute son épaisseur, une étude en microscopie électronique à transmission a été réalisée sur une couche de SnO<sub>2</sub> recuite à 700°C. Une image STEM de la couche est présentée figure 49, réalisée par un détecteur à champ sombre annulaire possédant un angle de collection entre 20 et 40 mrad. Ce détecteur permet de collecter, en plus des électrons diffusés, une partie des électrons diffractés, pour former l'image. Le contraste sera donc dû d'une part à l'épaisseur, et d'autre part à l'orientation des cristallites. Ainsi, les cristallites orientés paraîtront claires. Sur l'image, la surface de l'échantillon se trouve dans la partie inférieure droite de l'image, alors que le substrat se situe en haut à gauche. On reconnaît ici une microstructure polycristalline, déjà suggérée par l'étude cristallographique. Les grains de SnO<sub>2</sub> sont de géométries assez diverses mais semblent majoritairement de forme oblongue dans l'épaisseur. Ces structures possèdent des longueurs de l'ordre de plusieurs dizaines voire une centaine de nanomètres pour les plus gros grains, sur une largeur généralement inférieure à 10 nm. Sur ce cliché, on observe que la microstructure de surface est différente du reste de l'épaisseur où les grains sont plus petits (quelques dizaines de nanomètres). Ce résultat confirme ceux déjà obtenus en MEB. L'existence de trous (zones noires) à l'intérieur de la couche indique l'absence de matière. Cette dégradation est probablement due au recuit et à l'oxydation du matériau, qui semble grandement fragiliser l'intégralité de la couche. La microstructure lamellaire de du film d'oxyde d'étain est tout à fait nette sur cette image, ce qui semble corroborer le modèle proposé par Pan et al. [68]. Cette microstructure particulière est expliquée par la présence abondante de défauts cristallographiques comme des plans de macle et des plans de cisaillement entre les grains. Ces défauts sont visibles sur la figure 49, par l'alternance de grains sombres et de grains clairs. Sur ce cliché, le substrat de silicium monocristallin (100) apparaît dans la partie supérieure gauche. Sa microstructure apparaît très inhomogène. L'interface entre l'oxyde d'étain et le substrat de silicium sera abordé plus en détails dans une prochaine section.

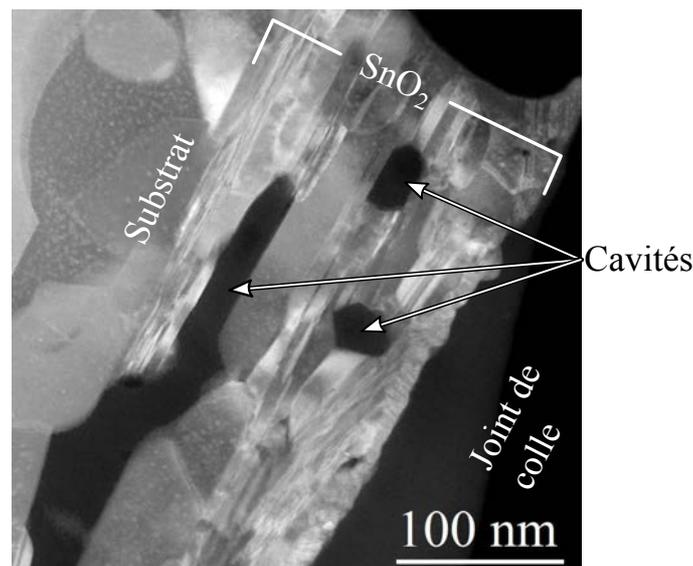
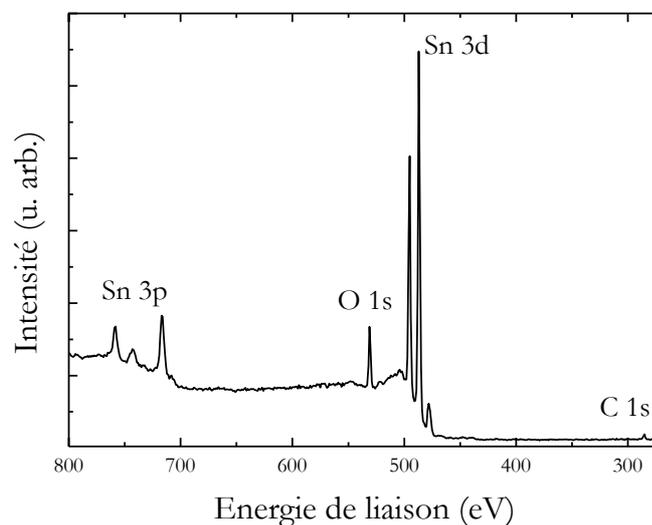


Figure 49 - Image STEM en champ sombre annulaire d'une couche de SnO<sub>2</sub> recuite à 700°C

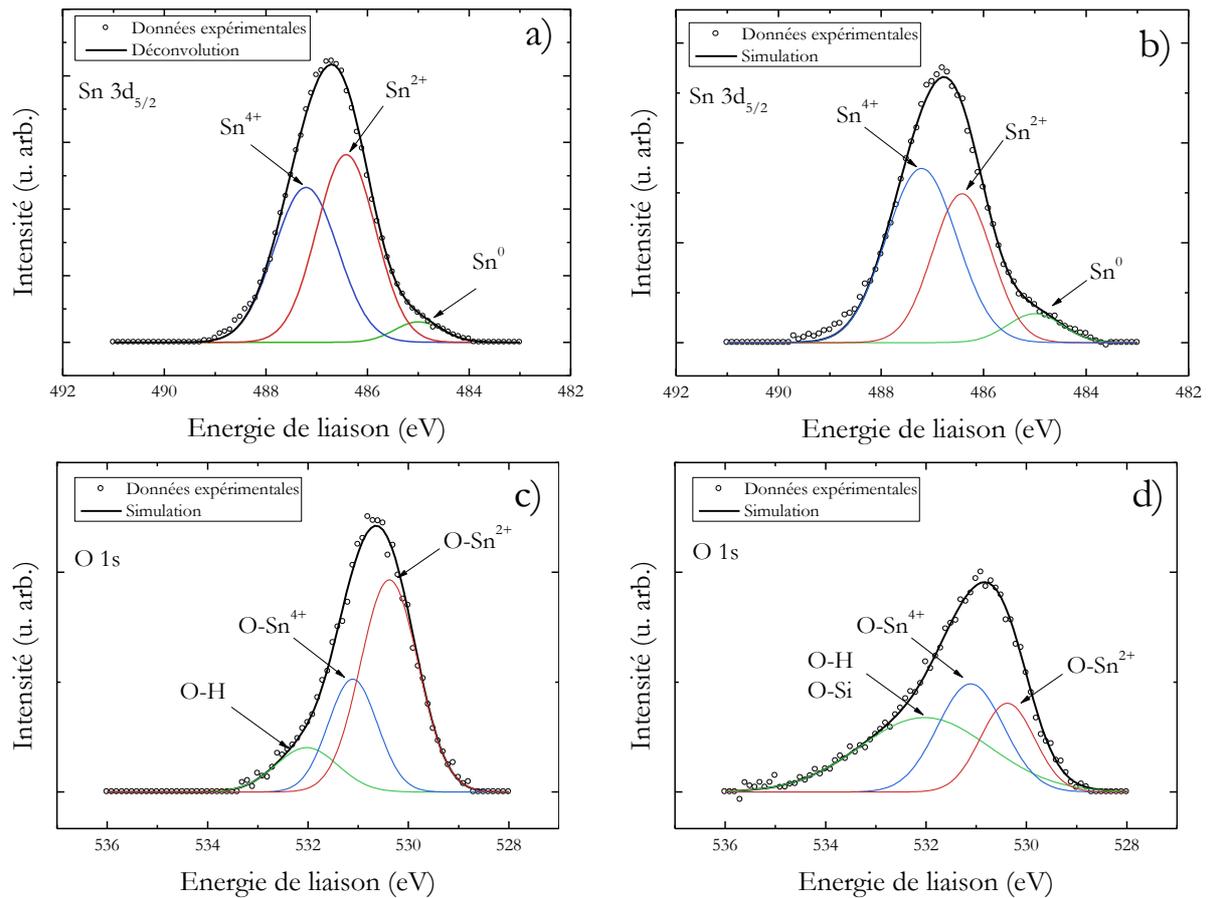
## Degré d'oxydation de l'étain en surface

En plus de l'aspect de surface, nous nous sommes intéressés à l'état d'oxydation des atomes d'étain présents à la surface en utilisant la spectrométrie de photoémission X (XPS). La figure 50 présente le spectre XPS d'une couche d'oxyde d'étain en fonction de l'énergie de liaison, où chaque signal est attribué aux niveaux électroniques des espèces présentes à la surface de la couche. L'étude spécifique des pics 1s de l'oxygène et des pics 3d de l'étain permet de distinguer les proportions relatives d'étain présents sous forme Sn<sup>2+</sup> ou Sn<sup>4+</sup>. En effet, un écart de 0,7 eV a été observé sur les signaux XPS des électrons des couches 3d entre les surfaces de SnO et de SnO<sub>2</sub> [127, 129, 130, 146, 156]. Généralement, les trois états d'oxydation de l'étain sont enregistrés à trois énergies de liaison qui sont Sn<sup>0</sup> (485,0 eV), Sn<sup>+2</sup> (485,9 eV) and Sn<sup>+4</sup> (486,6 eV). Par ailleurs, la faible intensité du pic attribué aux électrons 1s du carbone indique la faible contamination de la surface du film.



**Figure 50 - Spectre XPS typique d'une couche mince d'oxyde d'étain non-recuite.**

Une déconvolution du signal XPS issu des électrons de la couche 3d<sub>5/2</sub> de l'étain a été réalisée pour un film non-recuit (figure 51-a). Les résultats confirment que le signal est composé d'un mélange de trois composantes correspondant aux configurations électroniques Sn<sup>0</sup>, Sn<sup>2+</sup> et Sn<sup>4+</sup>. Cela peut signifier que les films évaporés de SnO<sub>x</sub> non-recuits sont formés, en surface, de SnO, de SnO<sub>2</sub>, d'étain métallique, mais probablement aussi d'oxydes intermédiaires (Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Ces résultats appuient donc les conclusions de l'étude cristallographique. Pour le matériau non-recuit, l'étain sous forme Sn<sup>2+</sup> est majoritaire, alors que le signal issu de Sn<sup>0</sup> est très faible. Après un recuit à 900°C, le signal de l'étain sous forme Sn<sup>4+</sup> devient majoritaire, ce qui n'est pas surprenant suite à l'oxydation. Par contre, il apparaît que le signal de Sn<sup>0</sup> est toujours présent dans le spectre XPS (figure 51-c), et a même augmenté en proportion. Si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus en MEB, nous pouvons supposer que l'augmentation de cette quantité d'étain métallique peut être liée à la formation d'étain liquide suite à l'oxydation. Cette phase liquide aurait alors rejoint la surface du film pour minimiser son énergie.



**Figure 51 – Spectres XPS des niveaux Sn 3d<sub>5/2</sub> et O 1s de SnO<sub>x</sub> non-recuit (a et c) et recuit à 900°C (b et d).**

A partir des spectres déconvolués, il est possible de réaliser une analyse semi-quantitative. En effet, si nous faisons l'hypothèse que l'intensité du signal des différentes espèces d'étain est simplement proportionnelle aux nombres d'atomes sondés (on suppose donc que la section efficace est identique), le rapport des intensités issues de chaque espèce donne la quantification relative à la surface de la couche. Les rapports relatifs d'oxygène par rapport à l'étain sont présentés dans le tableau 2.

Dans un premier temps, cette étude montre qu'à la surface de la couche non-recuite, il existe une proportion quasiment équivalente de Sn<sup>2+</sup> et Sn<sup>4+</sup>. On pourrait penser qu'il s'agit d'un résultat surprenant, puisque nous supposons que les films non-recuits possèdent une stoechiométrie proche de SnO, et donc une majorité d'étain sous forme Sn<sup>2+</sup>. Cependant, la mesure a été réalisée sur un échantillon resté plusieurs semaines en contact avec l'air entre son élaboration et sa mesure en XPS. Comme la chambre de mesure XPS n'est pas encore dotée d'un système permettant le décapage de la surface avant la mesure, il est donc possible que celle-ci se soit partiellement oxydée sur quelques couches atomiques. Ceci expliquerait les proportions importantes de Sn<sup>4+</sup> mesurées. Nous pouvons également remarquer que les pourcentages calculés à partir des signaux issus des électrons 1s de l'oxygène, sont assez différentes de ceux obtenus par les données des électrons 3d<sub>5/2</sub> de l'étain. Cette différence pourrait s'expliquer par l'adsorption des atomes d'oxygène en surface. Malgré cela, une augmentation significative de la quantité de Sn<sup>4+</sup> est observée après un recuit à 900°C, qui devient majoritaire par rapport à Sn<sup>2+</sup>

dans un rapport de cinq à trois.

Pic XPS	Sn 3d <sub>5/2</sub>			O 1s	
	Sn <sup>0</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Sn <sup>4+</sup>	O-Sn <sup>2+</sup>	O-Sn <sup>4+</sup>
E de liaison (eV)	485,0	486,42	487,21	530,38	531,11
Non Recuit					
Largeur à mi-hauteur (eV)	0,93	1,15	1,25	1,15	0,98
Aire relative (%)	4,4	50,5	45,1	69	31
Recuit 900°C					
Largeur à mi-hauteur (eV)	0,97	1,15	1,37	1,08	1,32
Aire relative du pic (%)	7,0	38,9	54,1	40	60

**Tableau 2 – Energie de liaison, largeur à mi-hauteur et aire relative de chaque composante XPS pour les niveaux Sn 3d<sub>5/2</sub> et O 1s des films de SnO<sub>x</sub> non-recuit et recuit à 900°C.**

L'étude réalisée en MEB a montré que la surface des films recuits à haute température était recouverte de cratères où la couche s'était décollée. Ces zones laissent apparaître le substrat. Le spectre XPS des niveaux O 1s de la couche recuite présente une bande centrée à 532 eV avec une largeur à mi-hauteur importante de 2,9 eV. Il est possible que cette large bande soit composée, en plus du signal issu des liaisons O-H, d'un signal du substrat oxydé, issu de Si-O (liaisons Si-O) référencé à 533 eV dans SiO<sub>2</sub> [146].

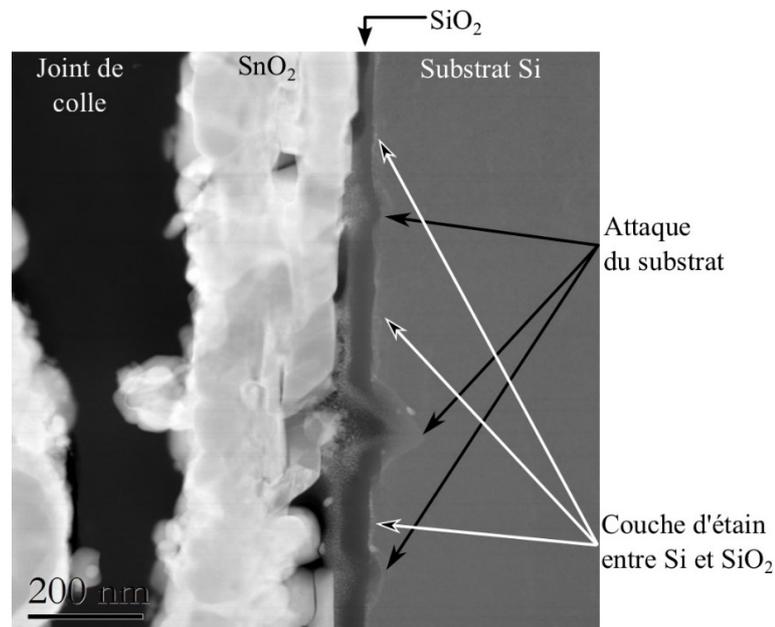
Alors que les données structurales présentent le film comme complètement transformé en cassitérite, les résultats XPS indiquent la présence en surface la présence d'étain sous forme Sn<sup>0</sup> et Sn<sup>2+</sup>, après un recuit à 900°C. L'analyse MEB a montré que les films recuits à haute température possédaient une microstructure très inhomogène composée de nombreux cratères où la couche est absente. Cette observation confirme les phénomènes violents issus de l'oxydation. De plus, l'analyse structurale a également montré la cristallisation d'une phase d'étain métallique mesurable pour le matériau élaboré à 500°C et recuit à 700°C. Pour des recuits à haute température, l'étain métallique se liquéfie. La phase liquide dans un solide se place préférentiellement à sa surface. Ces considérations permettent de conclure que l'observation de Sn<sup>0</sup> et Sn<sup>2+</sup> n'est pas surprenante à la surface des films recuits à haute température.

### 3.2.2 Interaction entre SnO<sub>x</sub> et le substrat lors du recuit à l'air

Dans la section 3.2.1 consacrée à la microstructure des films, il a été reporté une inhomogénéité surprenante de l'interface entre l'oxyde d'étain et le substrat de silicium. Afin de

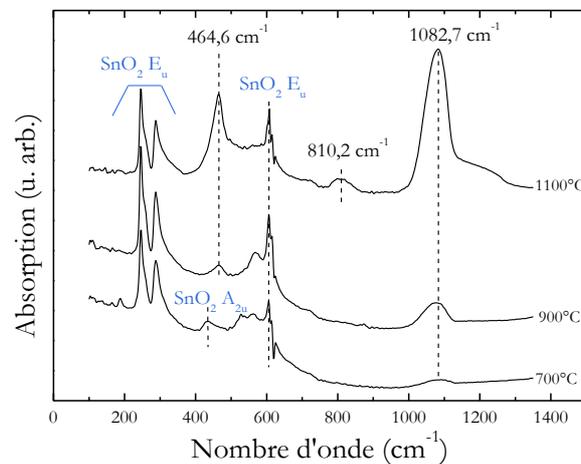
caractériser cette interface, une analyse microstructurale en STEM a été effectuée. La figure 52 présente l'image STEM en champ sombre HAADF d'une coupe transverse d'un film de  $\text{SnO}_2$  préparé à  $500^\circ\text{C}$  et recuit à  $900^\circ\text{C}$ . Le substrat de silicium monocristallin est visible sur la partie sombre (Z moyen faible), à droite de l'image. L'oxyde d'étain correspond aux zones qui apparaissent en clair (Z moyen élevé). On observe une couche sombre entre le silicium et l'oxyde d'étain dont l'épaisseur varie entre 80 et 100 nm. Le Z moyen de cette zone est inférieur à celui du Si car le contraste apparaît plus sombre que pour le substrat. Des pointés EDS effectués dans cette couche révèle qu'il s'agit de silice.

Le silicium monocristallin possède toujours une couche d'oxyde de silicium à sa surface. Cet oxyde est le résultat d'un processus d'oxydation de la surface du silicium en contact avec l'air. A température ambiante, cette oxydation n'excède pas une épaisseur de trois nanomètres. Un recuit à  $900^\circ\text{C}$  constitue des conditions thermodynamiques favorables à la croissance de cette couche d'oxyde sur le substrat. En effet, le temps de recuit a été fixé de manière arbitraire à une heure, et n'a pas été optimisé. Cette couche de silice pourrait donc être issue de l'oxydation du substrat suite à l'oxydation complète de l'oxyde d'étain. Toutefois, un recuit d'une heure à l'air conduit à la formation de 80 nm de silice. Pour obtenir une épaisseur équivalente de silice thermique sur du silicium monocristallin, il faudrait un recuit de dix heures dans des conditions similaires. Ces considérations permettent de conclure que la réaction d'oxydation du silicium est catalysée par l'oxyde d'étain. Cette conclusion est appuyée d'une part par les zones d'attaque, repérées sur la figure 52, et d'autre part par la présence d'une fine couche d'étain entre la silice et le silicium (identifiée en EDS).



**Figure 52 - Image STEM champ sombre HAADF à 80 kV d'une coupe transverse d'un film d'oxyde d'étain déposé à  $500^\circ\text{C}$  et recuit à  $900^\circ\text{C}$ .**

Pour comprendre ce phénomène, il faut s'intéresser à la compétition des processus d'oxydation et de réduction entre des métaux et leurs oxydes. Les outils communément utilisés pour discuter de ces compétitions sont les diagrammes d'Ellingham. Dans l'approximation d'Ellingham, l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^\circ$  de la réaction (exprimée généralement en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  de dioxygène) entre un métal et son oxyde est une fonction linéaire de la température. Une droite caractérise en fonction de  $T$  chaque réaction d'un métal avec son oxyde. Une manière de lire ce type de diagramme est de dire que, si la droite caractérisant la réaction d'oxydation d'un métal  $M_1$  se situe plus bas que celle d'un second métal  $M_2$ , alors cela signifie que  $M_1$  réduit l'oxyde formé par  $M_2$ . Appliqués au Si et au Sn, les diagrammes d'Ellingham nous indiquent que le silicium va effectivement réduire l'oxyde d'étain (le diagramme est présenté en annexe 3). Ainsi, nous pouvons conclure ici que le processus d'oxydation de l'oxyde d'étain conduit à la croissance de silice à l'interface avec le substrat de silicium. Demeure toutefois la question de la température nécessaire pour activer cette réaction.



**Figure 53 - Spectres d'absorption infrarouge des couches d'oxyde d'étain recuites à des températures de 700°C, 900°C et 1100°C.**

Cette interaction entre le substrat de Si et SnO<sub>2</sub> n'a pas été observée sur une couche non-recuite. Il est donc exclu que cette croissance se produise à température ambiante. Afin d'évaluer qualitativement la cinétique de cette réaction, un recuit a été réalisé à une température de 1100°C. La spectroscopie d'absorption infrarouge a été choisie pour compléter cette étude car la silice possède une signature très marquée. L'absorption infrarouge des échantillons recuit à 700°C, 900°C, et 1100°C est présentée figure 53. Sur chacun des spectres, les bandes attribuées aux modes de vibration E<sub>u</sub> de SnO<sub>2</sub> sont identifiées et conservent une intensité identique. Le signal dû à l'absorption des modes A<sub>2u</sub> semble être occulté à 900°C et 1100°C par un signal plus important apparaissant à 464,8 cm<sup>-1</sup>. Une seconde bande, centrée à 810,2 cm<sup>-1</sup> apparaît à 1100°C. Enfin, une très faible bande est mesurée à 1082,7 cm<sup>-1</sup> pour le film recuit à 700°C. L'intensité de cette bande croît lorsque la température de recuit augmente, jusqu'à 1100°C. Ces trois bandes d'absorption sont attribuées aux liaisons Si-O-Si de l'oxyde de silicium SiO<sub>2</sub>, généralement situées à 463,3 cm<sup>-1</sup> (mode de balancement), 809,8 cm<sup>-1</sup> (mode d'élongation symétrique), et 1082,7 cm<sup>-1</sup>

(mode d'élongation asymétrique) [157]. Le recuit à 900°C permet la croissance d'une couche de 80 nm de silice. Comme le signal attribué à la silice dans la figure 53 est bien plus important pour le recuit à 1100°C, nous pouvons extrapoler que l'épaisseur de silice y est bien plus importante, pour un recuit d'une heure. Pour comparaison, l'oxydation d'un substrat de silicium monocristallin maintenu à 1050°C à l'air pendant onze heures conduit à la formation de 150 nm de silice. La réaction de réduction de l'oxyde d'étain par le silicium possède donc une cinétique relativement importante.

### 3.3 Analyse par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie

L'analyse par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) en mode STEM pourrait permettre de réaliser une analyse qualitative des conséquences sur les films de la réaction entre l'oxyde d'étain et le silicium. Elle permettrait notamment de caractériser la couche de silice qui croît entre l'oxyde d'étain et le silicium. Cette partie a pour objectif de montrer que cette technique n'est pas adaptée pour étudier des systèmes associant de l'étain et du silicium.

#### 3.3.1 Constat

Afin de poser le problème, la figure 54-a présente des pointés EDS réalisés en STEM. Ces mesures ont été réalisées sur un film élaboré à 500°C et recuit à 900°C. Le cliché STEM HAADF est similaire à la figure 52. Les pointés EDS ont été effectués à la surface du film d'oxyde d'étain, dans la couche de silice, et au niveau du substrat de silicium. On observe ainsi le spectre caractéristique de chaque élément présent dans la couche. Le spectre présente par ailleurs de faibles signaux attribués à du cuivre (artefact issu du support de l'échantillon) et du carbone (pollutions). Le point remarquable est la présence d'un signal important de silicium, sur le spectre obtenu à la surface de la couche de SnO<sub>2</sub>. Cette mesure est étonnante puisqu'elle suggère une diffusion sur plusieurs centaines de nanomètres du silicium à l'intérieur de l'oxyde d'étain suite au recuit. Pour illustrer ce propos, un spectre-image EDS a été réalisé sur l'ensemble de la zone spatiale correspondant à l'image STEM HAADF. Ensuite, la raie d'émission la plus intense de chaque élément pertinent (Si K $\alpha$ , Sn L $\alpha$  et O K $\alpha$ ) a été sélectionnée pour réaliser une image filtrée en énergie. Le résultat est présenté figure 54-b. Pour cette cartographie, l'étain est représenté en gris, le silicium en cyan et l'oxygène en vert. Le résultat observé sur un pointé est donc confirmé dans l'ensemble de la couche. La diffusion de silicium dans l'oxyde d'étain est toutefois contradictoire avec les données thermodynamiques (diagramme d'équilibre). D'autre part, on remarque que le signal correspondant à la raie Si K $\alpha$  est homogène dans toute la couche avec un ratio Si/Sn quasiment constant.

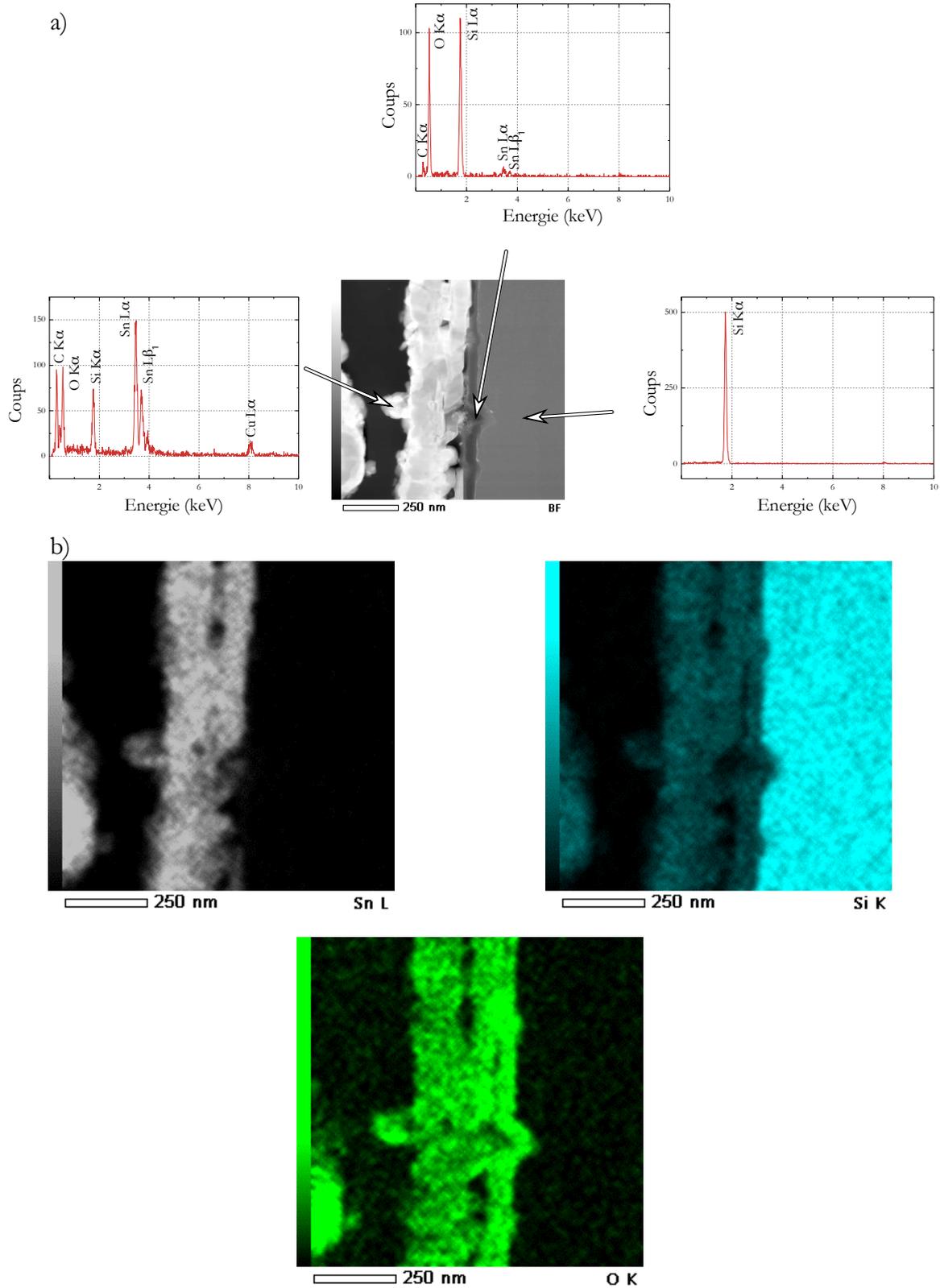


Figure 54 – (a) Pointés EDS réalisés sur une couche de SnO<sub>2</sub> élaborée à 500°C et recuite à 900°C. (b) Les raies K $\alpha$  du silicium, L $\alpha$  de l'étain et K $\alpha$  de l'oxygène sont ensuite extraites du spectre-image pour réaliser des cartographies.

### 3.3.2 Etude de super-réseau $\text{SiO}_2/\text{SnO}_x$

Afin de comprendre pourquoi nous observons la raie d'émission  $K\alpha$  du Si dans l'intégralité de la couche d'oxyde d'étain et confirmer une éventuelle diffusion du silicium dans la couche d'oxyde d'étain, des multicouches  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_x$  ont été préparées puis recuites à différentes températures. Ces systèmes non-recuits ont été caractérisés au MET, et plus particulièrement par les techniques de microanalyse EDS et de spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS). De plus, la technique de réflectométrie de rayons X et la spectrométrie par ionisation ionique secondaire (SIMS) ont été utilisées pour caractériser le super-réseau après un recuit à différentes températures.

#### 3.3.2.1 Elaboration et microstructure des doublets $\text{SiO}_2/\text{SnO}_x$

Les multicouches consistent en une succession de couches de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{SnO}_x$ . Les couches de  $\text{SiO}_2$  sont obtenues par l'évaporation de grains de  $\text{SiO}_2$  à l'aide d'un second canon à électrons. Un système de cache rotatif permet de masquer alternativement l'une ou l'autre des sources afin de réaliser les multicouches. Chaque source est contrôlée par un oscillateur à quartz, avec une vitesse de dépôt imposée à  $1 \text{ \AA/s}$ , contrôlée par un dispositif électronique qui régule la puissance du canon à électrons. Les multicouches sont déposées sur un substrat de Si cristallin maintenu à  $100^\circ\text{C}$ .

Deux multicouches différentes ont été réalisées, avec comme variable le temps d'évaporation de chaque couche, donc l'épaisseur des doublets. Pour la première multicouche, le temps de dépôt de chaque couche a été fixé à 40 secondes, pour six doublets. L'épaisseur attendue des doublets est donc approximativement de 8 nm. Seuls ces systèmes ont été caractérisés en MET. Pour la seconde, le temps a été fixé à 300 secondes, pour 3 doublets, avec une épaisseur de doublet attendue de 60 nm.

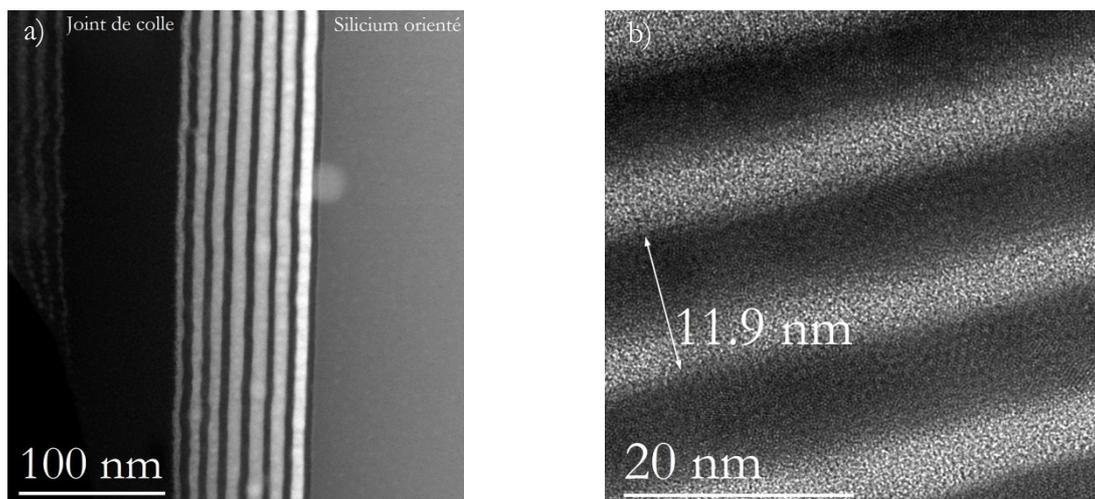


Figure 55 – Images (a) STEM-HAADF à faible grandissement et (b) MET haute résolution en champ clair d'une coupe transverse des multicouches non-recuites (doublets de 12 nm).

La figure 55-a présente un champ sombre STEM-HAADF d'une coupe transverse des multicouches avec des doublets attendus de 8 nm d'épaisseur. Le substrat de Si monocristallin se situe dans la partie droite de l'image. Les zones claires désignent les couches de SiO<sub>2</sub> et les zones sombres les couches de SnO<sub>x</sub>. La figure 55-b est un champ clair en haute résolution d'une coupe transverse du super-réseau, qui permet de définir précisément l'épaisseur des doublets. Bien que l'interface entre SiO<sub>2</sub> et SnO<sub>x</sub> ne soit définie précisément, l'épaisseur du doublet est estimée à 11,9 nm, soit des couches d'environ 6 nm chacune. Cette mesure indique une erreur de 50 % avec la consigne (de 4 nm) mesurée par la microbalance à quartz lors du dépôt. En fait, la microbalance est paramétrée avec une densité égale à celle du matériau massif. Or, le matériau déposé par évaporation est poreux et présente une densité très inférieure à celle du matériau massif. Un recuit permet de densifier le super-réseau pour rejoindre la valeur de la consigne. Ces images montrent que les multicouches ont été réalisées avec succès.

### **3.3.2.2 Analyse comparative en spectroscopies à rayons X à dispersive d'énergie et de perte d'énergie des électrons**

Afin de déterminer la localisation de l'étain et du silicium dans les multicouches, une analyse comparative en EDS et en EELS a été réalisée. Elle est effectuée en mode STEM dans le microscope électronique en transmission. Un spectre-image est effectué simultanément avec chacune des techniques.

La figure 56 présente l'image STEM HAADF du super-réseau SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>x</sub> possédant une périodicité d'environ 12 nm. Cette image présente l'alternance entre les couches de SiO<sub>2</sub> sombres, car elles diffusent peu les électrons, et de SnO<sub>x</sub> claires qui les diffusent beaucoup. La zone des spectres-images est indiquée par le rectangle vert qui correspond à une surface de 30x60 nm<sup>2</sup>. La dimension de chaque point d'analyse est de 1 nm<sup>2</sup>, ce qui correspond à un pixel dans le spectre-image. Les spectres correspondant aux zones 1 (bleue) et 2 (rouge) sont extraits de ce spectre-image, et correspondent respectivement à des zones riches en silice et en oxyde d'étain. Ces spectres sont la somme des spectres mesurés pour chaque pixel contenu dans chaque zone.

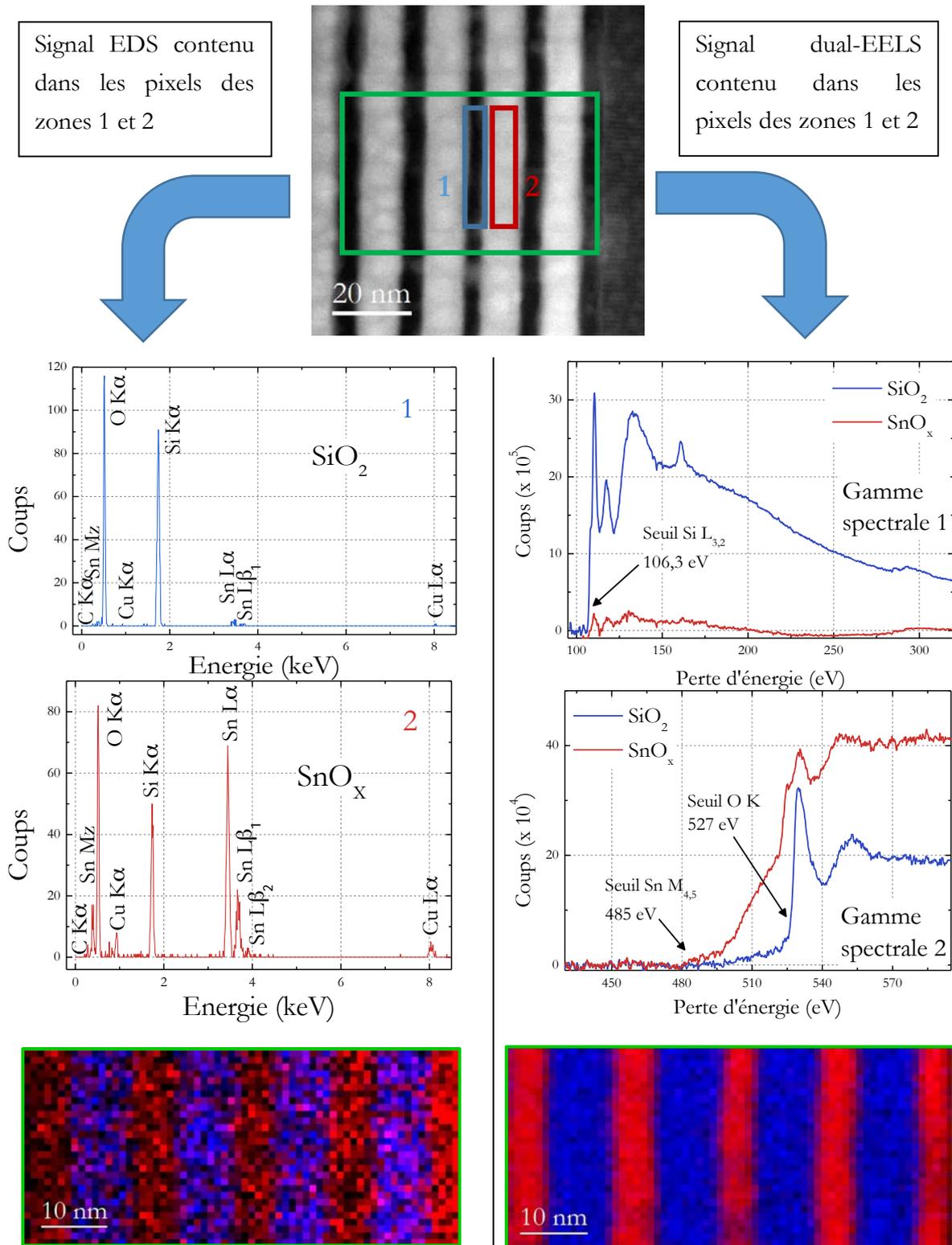


Figure 56 – Résultats d’une mesure simultanée EELS/EDS sur un super-réseau SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>x</sub> non-recuit. Le rectangle vert est la zone de spectre-image. Les spectres EELS et EDS présentés correspondent à la somme du spectre acquis pour chaque pixel des rectangles rouge et bleu. La cartographie EDS est réalisée sur la raie L $\alpha$  de l’étain et K $\alpha$  du silicium. La cartographie EELS est effectuée sur le seuil M<sub>4,5</sub> de l’étain et L<sub>3,2</sub> du silicium.

Commençons d'abord par la discussion des spectres EDS présentés sur la partie gauche de la figure 56. Le spectre de la zone 1 correspond à un spectre typique de SiO<sub>2</sub>. De faibles signaux parasites attribuables à la raie K $\alpha$  du cuivre émis par le support de la lame sont également observés à 8,048 keV. Une faible quantité d'étain est également mesurée dans la zone 1, probablement issue du bord de la zone d'étude qui contient quelques zones sombres car l'interface SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>x</sub> apparaît légèrement rugueuse. Par contre, comme pour les mesures réalisées sur les couches minces de SnO<sub>2</sub>, le spectre EDS d'une zone riche en étain (numérotée 2) présente une signature importante du silicium caractérisée par sa raie K $\alpha$  à 1,739 keV. Cet effet est d'ailleurs visible sur tout le super-réseau par l'intermédiaire de la cartographie (figure 56) réalisée sur les raies K $\alpha$  du silicium (rouge) et L $\alpha$  de l'étain (bleu). Ce résultat est d'autant plus surprenant que ce spectre est réalisé sur des multicouches non-recuites. Il paraît assez peu probable qu'un processus de diffusion de cette ampleur soit possible à température ambiante. De plus, une telle miscibilité entre le Si et Sn paraît également assez improbable puisque de nombreuses équipes ont réussi à former des nanoparticules de SnO<sub>2</sub> dans une matrice de silice [158, 159, 160]. Malgré un temps de comptage faible pour une mesure EDS, l'émission K $\alpha$  du silicium est encore une fois observable. De plus, le rapport des intensités des raies K $\alpha$  du Si et L $\alpha$  du Sn est inchangé.

Discutons maintenant les mesures EELS en commençant par les deux gammes spectrales choisies. La première a été la gamme de 70-582 eV pour mesurer le seuil L<sub>3,2</sub> du Si, débutant autour de 99 eV pour du silicium, et entre 104 et 106 eV pour de la silice. La seconde gamme de perte d'énergie choisie a été fixée entre 450 et 962 eV, autour des seuils M<sub>5,4</sub> de l'étain et K de l'oxygène. Cette répartition sur les 2048 canaux permet d'atteindre une résolution de 0,25 eV par canal. Pour chaque zone étudiée, deux mesures de perte d'énergie ont donc été réalisées en parallèle, l'une concentrée sur le seuil L<sub>3,2</sub> du silicium (gamme spectrale 1 sur la figure 56) et l'autre sur les seuils M<sub>5,4</sub> de l'étain et K de l'oxygène (gamme spectrale 2). Chaque zone de mesure correspond à une couleur. Le bleu désigne les mesures sur une couche riche en silicium et le rouge à une zone riche en étain.

Le seuil L<sub>3,2</sub> du silicium typique d'une zone riche en silice est présenté sur le spectre correspondant à la gamme spectrale 1 de la figure 56 (courbe bleue). Il correspond à la somme des spectres mesurés dans chacun des pixels présents dans la zone d'étude. Le seuil mesuré est de 106,3 eV, ce qui correspond au seuil L<sub>3,2</sub> du silicium, en accord avec les données bibliographiques sur la silice [161]. Sur ce spectre, on remarque que le seuil L du silicium est complètement absent des couches riches en Sn (courbe rouge).

Le spectre de la gamme spectrale 2 correspond aux énergies des seuils M<sub>4,5</sub> de l'étain mesurés à 488,4 eV, et K de l'oxygène à 527 eV. Des spectres similaires ont déjà été publiés dans plusieurs articles consacrés aux processus d'oxydation dans les oxydes d'étain [125, 162, 163]. En particulier, Moreno et al. [126] se sont intéressés aux variations du spectre EELS entre SnO,

SnO<sub>2</sub> et un oxyde intermédiaire. Ils ont montré que le seuil K de l'oxygène suit, et se superpose à ceux de l'étain (M<sub>4</sub> et M<sub>5</sub>). Evidemment, cette superposition pose des problèmes d'interprétation, mais il reste possible de distinguer des différences nettes dans les structures fines du signal, qui peuvent être utilisées comme signature des différentes phases possibles d'oxydes. Notamment, la différence d'énergie entre le seuil M<sub>5</sub> de l'étain et le premier pic de l'oxygène est caractéristique de l'état d'oxydation de la phase. Parallèlement, un écart de 3,5 eV est mesuré entre les seuils M<sub>4</sub> et M<sub>5</sub> de l'étain entre SnO et SnO<sub>2</sub>, attribué aux différents états d'oxydation de l'étain entre les deux phases. Depuis, ces résultats ont été appuyés par des calculs de diffusions multiples en espace réel, qui ont montré que les structures fines remarquables au-dessus de 520 eV sont entièrement issues des états de l'oxygène et que l'étain produit la majorité de ses contributions en-dessous de cette énergie [126]. Les structures fines du spectre sont donc dues aux contributions de l'oxygène, et peuvent être utilisées comme signatures des différentes phases d'oxyde.

Notons que le silicium ne possède aucune signature de perte d'énergie dans la gamme spectrale 2, seul un signal de l'oxygène est visible. Ces deux zones spectrales apparaissent donc idéales pour différencier les zones riches en étain de celles riches en silicium. Effectivement, les seuils peuvent être extraits des spectres-images pour réaliser une cartographie chimique de l'étain et du silicium (figure 56). Contrairement à la cartographie réalisée à partir des données EDS, l'alternance en composition est ici sans équivoque ; les différentes couches sont clairement définies. Aucune diffusion de silicium n'est observée à l'intérieur de l'oxyde d'étain, et vice versa.

Le pic correspondant à la raie L $\alpha$  du silicium mesuré dans l'oxyde d'étain est donc un artefact. L'explication avancée de celui-ci est la suivante. Comme les mesures EELS l'indiquent, le silicium doit être excité de manière indirecte. Cette excitation indirecte pourrait provenir seulement de l'étain. Les raies d'émission les plus importantes de l'étain sont les raies K, dont l'émission K $\alpha$  est à 25,27 keV. Cette raie est mesurée par le détecteur, mais son rendement dans cette gamme énergétique est trop faible pour l'exploiter. Ainsi, lors du balayage STEM sur une zone riche en étain, un rayonnement X de 25,27 keV et de forte intensité est émis de manière isotrope. Le libre parcours moyen d'un tel rayonnement est de plusieurs microns dans la matière. Le silicium du substrat absorbe donc de manière importante le rayonnement à 25,27 keV émis par l'étain, avant d'émettre à 1,739 keV lors de sa désexcitation.

### 3.3.2.3 Etude de l'interface des multicouches en fonction de la température de recuit

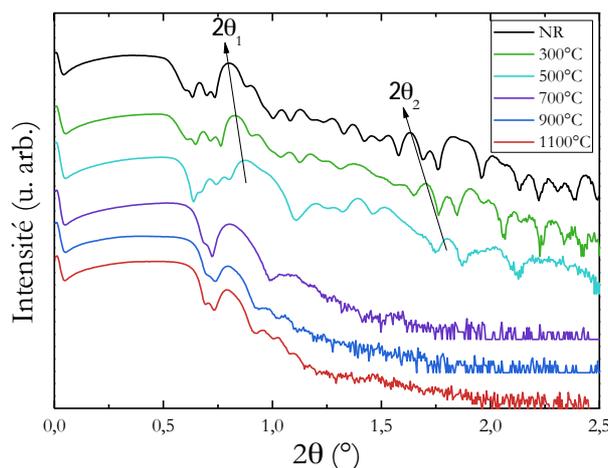
La méthode de réflectométrie X est une technique de caractérisation qui tire parti de la différence d'indices entre deux matériaux. Dans le cas des multicouches SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>x</sub>, les rayons X qui pénètrent dans le matériau vont interférer, suite aux réflexions et réfractions successives induites par le changement d'indice entre SiO<sub>2</sub> et SnO<sub>x</sub>. Ainsi, dans une configuration classique  $\theta$ - $2\theta$ , il est possible de mesurer le signal résultant des interférences issues de la périodicité des

multicouches. Cette technique est sensible à l'épaisseur des doublets ainsi qu'à la rugosité des interfaces. En effet, si un phénomène de diffusion occasionné par un recuit existe entre SiO<sub>2</sub> et SnO<sub>x</sub>, la disparition de la figure d'interférence sera observée.

La figure 57 montre l'évolution des mesures par réflectométrie X pour des multicouches non-recuites et recuites entre 300°C à 1100°C. La première partie de la courbe, allant jusque  $2\theta = 0,7^\circ$ , traduit la réflexion totale de l'onde incidente. Passé cet angle critique, le faisceau pénètre dans le matériau. Le faisceau de rayons X incident est alors réfléchi par chaque doublet, du fait des différences d'indice. Lorsque les faisceaux satisfont la condition de Bragg, une interférence constructive doit être observée. Ainsi, comme la structure est périodique, de longueur d'onde  $d$ , les pics de diffraction doivent apparaître pour des angles  $\theta_m$  vérifiant la condition de Bragg (en l'absence d'absorption) :

$$2d \sin \theta_m = m\lambda \quad (3-1)$$

avec  $m$  l'ordre du pic et  $\lambda$  (1,5406 Å) la longueur d'onde du rayonnement X issu de l'anticathode en cuivre. En appliquant cette loi avec la périodicité nominale  $d = 11,9$  nm, on obtient le premier pic de diffraction à  $2\theta_1 = 0,74^\circ$ . Expérimentalement, pour la multicouche non-recuite, l'angle mesuré sur la figure 57 est de  $2\theta_1 = 0,8^\circ$ . L'écart relatif entre la mesure théorique et la mesure expérimentale est donc d'environ 8 %. La condition de Bragg donne le deuxième pic théorique à la position  $2\theta_2 = 1,48^\circ$ . La valeur expérimentale de  $2\theta_2 = 1,63^\circ$  est mesurée, soit un écart relatif de 10 % avec la valeur théorique. Comme le nombre de doublets est faible, on observe, entre le premier et le deuxième pic, des pics intermédiaires qui ne seraient pas visibles dans le cas de multicouches comprenant un grand nombre de doublets.



**Figure 57 - Diagramme de réflectométrie X pour des multicouches SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>x</sub> recuites à différentes températures.**

Etudions maintenant l'effet de la température de recuit sur les diagrammes. Pour les recuits à 300 et 500°C, le pic d'ordre 1 se décale vers les grands angles avec  $2\theta_1(300^\circ\text{C}) = 0,83^\circ$  et  $2\theta_1(500^\circ\text{C}) = 0,88^\circ$ , soit  $d(300^\circ\text{C}) = 10,64$  nm et  $d(500^\circ\text{C}) = 10,04$  nm, ce qui correspond à une

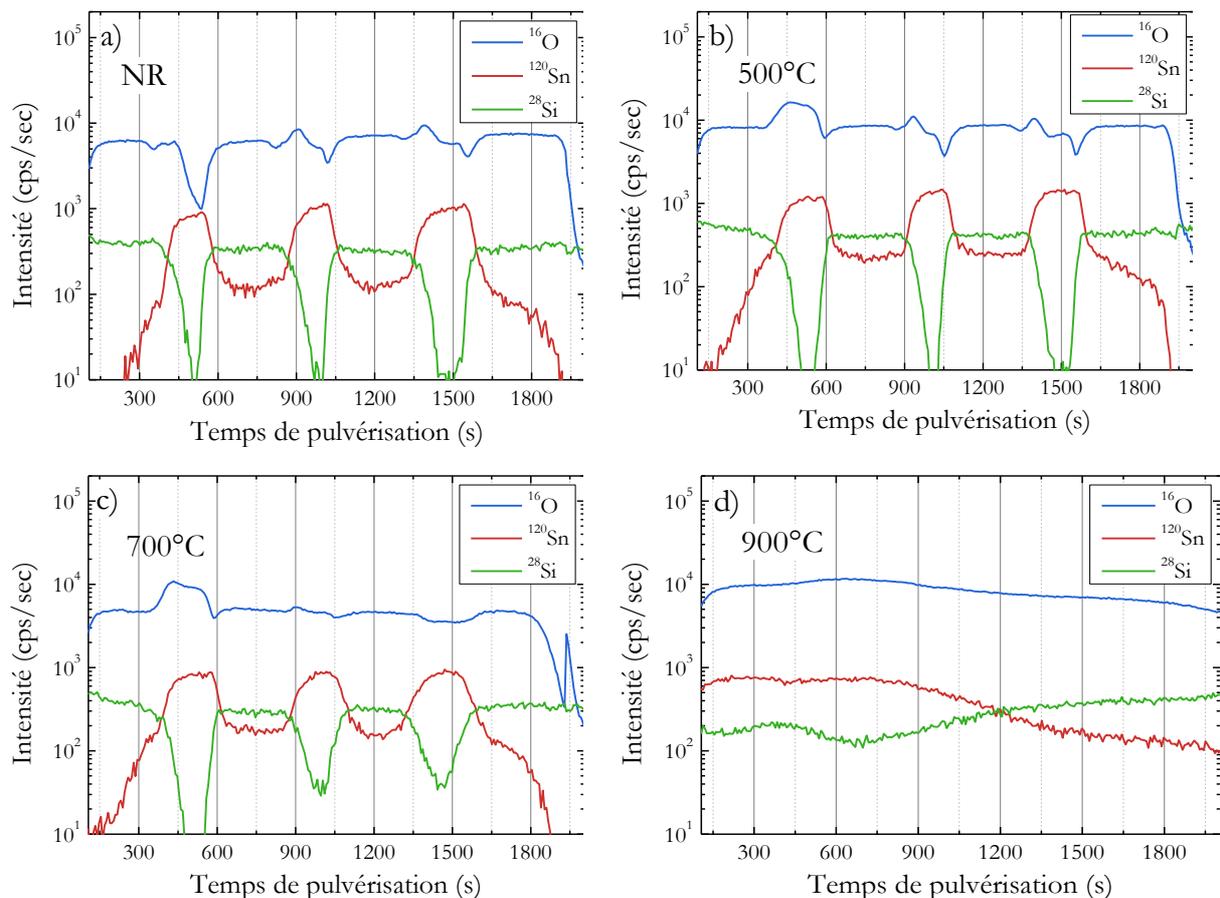
densification des couches. Le pic d'ordre 2 est également visible à la position attendue. Les valeurs théoriques sont  $2\theta_2(300^\circ\text{C}) = 1,665^\circ$  pour la multicouche recuite à  $300^\circ\text{C}$  et  $2\theta_2(500^\circ\text{C}) = 1,765^\circ$  pour le film recuit à  $500^\circ\text{C}$  alors que les valeurs expérimentales sont respectivement  $1,70^\circ$  et  $1,80^\circ$ . Cette gamme de température de recuit correspond donc à une densification des multicouches. Après un recuit à  $700^\circ\text{C}$ , le pic se déplace vers les petits angles  $2\theta_1(700^\circ\text{C}) = 0,8^\circ$  et il reste à cette position pour les recuits à  $900$  et  $1100^\circ\text{C}$ . Cette mesure impliquerait que l'on ait une augmentation du volume des doublets. Elle pourrait être due à l'oxydation et la cristallisation de SnO<sub>2</sub>. En effet, la différence de volume entre les mailles primitives de  $\alpha\text{-SnO}$  et SnO<sub>2</sub> est de l'ordre de 2 à 3 %. L'oxydation de SnO conduit à une augmentation du volume de la couche.

Par ailleurs, la décroissance du signal varie avec la température de recuit. Celle-ci est constante pour les multicouches recuites jusqu'à  $500^\circ\text{C}$ , puis augmente pour celles recuites à des températures supérieures. De plus, les diagrammes des multicouches recuites à  $700^\circ\text{C}$  ou plus montrent une courbe d'interférence moins riche, notamment avec l'absence de pic pour  $m = 2$ . Cette observation peut se traduire par une augmentation de la rugosité des interfaces. La rugosité est probablement altérée par la réduction de SnO<sub>x</sub> par SiO<sub>x</sub>. Malgré cela, le pic d'interférence constructive d'ordre 1 est mesuré quelle que soit la température de recuit, signifiant que cette augmentation de rugosité ne détruit pas complètement la périodicité du système. La principale conclusion de cette étude est donc que la réduction de SnO<sub>x</sub> par SiO<sub>x</sub> est activée sur de courtes distances (de l'ordre de quelques dizaines d'angströms) à partir de  $700^\circ\text{C}$ . Cette réduction entraîne une augmentation significative de la rugosité, mais ne détruit pas complètement les multicouches.

Afin de compléter l'étude réalisée en réflectométrie X, les multicouches SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>x</sub> d'épaisseur de 30 nm/30 nm ont été analysées par spectroscopie de masse à ionisation secondaire (SIMS) en fonction de la température de recuit. Ces multicouches possèdent une épaisseur plus importante afin d'être résolue par le spectromètre.

Les différents profils SIMS présentés en fonction de la température de recuit sont visibles sur la figure 58. Pour ces mesures, le spectromètre de masse est calibré sur les éléments <sup>16</sup>O, <sup>120</sup>Sn et <sup>28</sup>Si. La figure 58-a présente l'évolution en profondeur d'une multicouche non-recuite, où l'alternance des différentes couches est tout à fait visible. On remarque que le temps de pulvérisation des couches de SiO<sub>2</sub> est plus important que pour les couches de SnO<sub>x</sub>. Les interfaces entre SiO<sub>2</sub> et SnO<sub>x</sub> sont relativement abruptes. Toutefois, un faible signal de <sup>120</sup>Sn est visible dans les couches de SiO<sub>2</sub>, et réciproquement, un signal de <sup>28</sup>Si est visible dans les couches de SnO<sub>x</sub>. Cet effet, qui reste relativement faible, peut avoir deux origines. Il est probablement dû à une abrasion des bords de la zone d'impact des ions primaires de césium. Ce phénomène peut conduire à un signal parasite qui ne traduit pas réellement la composition de l'échantillon analysé. D'autre part, il pourrait être dû à la rugosité des interfaces, qui est relativement importante

d'après les observations faites en MET. Enfin, l'évolution du signal de l'oxygène fluctue à proximité des interfaces pour les recuits en-dessous de  $500^\circ\text{C}$ , peut-être à cause des vitesses de pulvérisation trop différentes entre les deux oxydes. Au-delà, la concentration d'oxygène devient plus homogène. Si nous regardons maintenant l'évolution des super-réseaux en fonction de la température de recuit, il apparaît clairement que la périodicité du réseau est conservée après un recuit d'une heure à  $500^\circ\text{C}$  à l'air (figure 58-b). Par contre, on observe une faible variation pour la multicouche recuite à  $700^\circ\text{C}$ , où le signal du  $^{28}\text{Si}$  apparaît plus important dans les couches de  $\text{SnO}_x$  (figure 58-c). Cette tendance est confirmée par les résultats du super-réseau recuit à  $900^\circ\text{C}$ , où la périodicité du réseau a complètement disparu au profit d'une homogénéisation du signal du silicium et de l'étain dans toute l'épaisseur de la multicouche (figure 58-d).



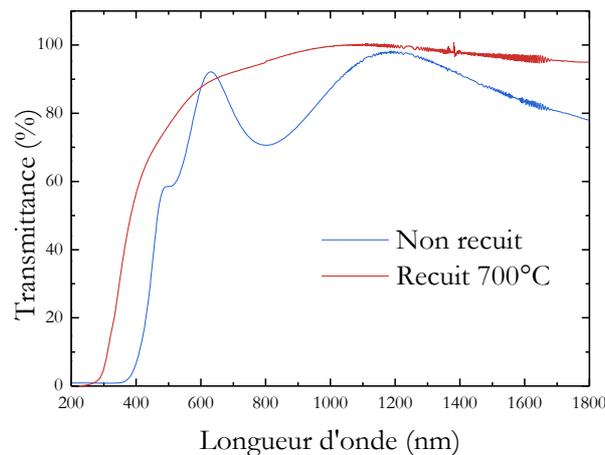
**Figure 58 - Profil en profondeur SIMS obtenus pour des multicouches  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_x$  (60 nm d'épaisseur par doublet) déposées sur un substrat de silicium, où  $^{16}\text{O}$ ,  $^{120}\text{Sn}$  et  $^{28}\text{Si}$  sont mesurés.**

Ces mesures confirment donc celles déjà obtenues par réflectométrie X, à savoir que la structure multicouche est bien préservée, et inchangée jusqu'à des recuits à  $500^\circ\text{C}$ . A  $700^\circ\text{C}$ , la réduction entre le silicium et l'oxyde d'étain est activée, donnant naissance à des phénomènes de diffusion sur quelques dizaines d'ångströms. Enfin, à  $900^\circ\text{C}$ , la réaction d'oxydo-réduction est telle qu'elle induit la destruction du super-réseau.

## 3.4 Propriétés optiques de l'oxyde d'étain

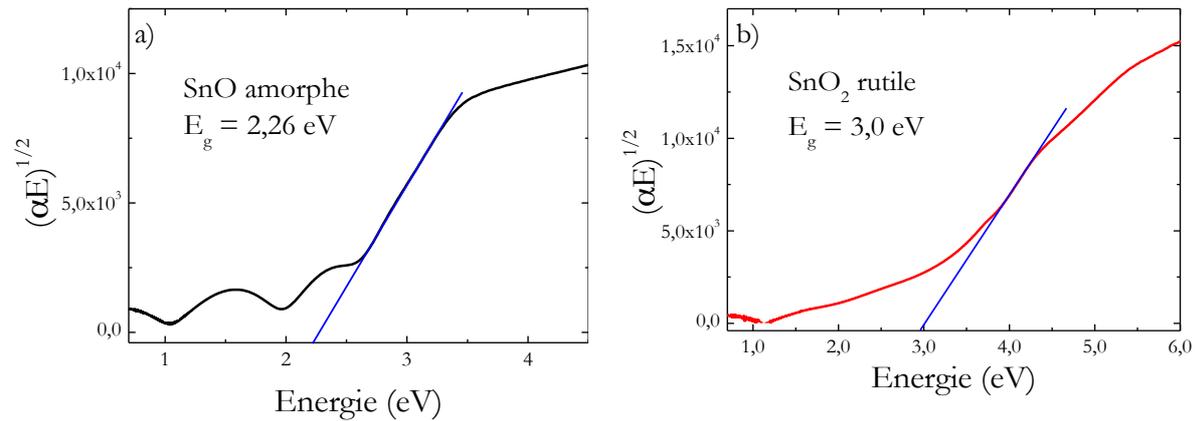
### 3.4.1 Evolution de la bande interdite

Comme nous l'avons présenté dans la partie précédente, il existe une interaction entre le substrat de silicium et la couche mince de SnO<sub>x</sub> pendant les recuits à haute température (au-delà de 700°C). Par ce constat, de nombreuses interrogations se posent quant aux propriétés optiques de tels systèmes. Cette étude sur les propriétés optiques de couches d'oxydes d'étain déposés sur silicium et recuites à différentes températures a donc pour objectif de déterminer si cette inter-diffusion joue un rôle dans les propriétés d'absorption et d'émission lumineuse.



**Figure 59 – Transmission et absorption optique de films de SnO<sub>2</sub> purs non recuit (courbe bleue), et recuit à 700°C (courbe rouge).**

Les propriétés d'absorption optique des films ont été étudiées dans le domaine allant de l'UV à l'infrarouge lointain. Ces mesures sont fondamentales car elles vont permettre de déterminer la longueur d'onde des rayonnements absorbés par les oxydes d'étain. Ces données seront nécessaires pour interpréter les mesures réalisées par spectroscopie de photoluminescence. La figure 59 présente un spectre typique de transmission optique de couche mince non-recuite (phase de SnO amorphe) et recuite à 700°C (phase de SnO<sub>2</sub> rutile). Il est très important de noter que ces mesures ont été réalisées sur des substrats de silice fondue (Suprasil). Cette silice est stœchiométrique et ne peut donc pas réduire l'oxyde d'étain. Ces spectres indiquent que le seuil de transmission, situé à 400 nm pour le film non-recuit, est décalé à 300 nm après un recuit à 700°C. Quant à elle, la transmission dans le domaine visible augmente légèrement après le recuit, qui avoisine les 80% pour SnO pour atteindre environ 90% avec SnO<sub>2</sub>. Cela confirme l'observation des échantillons à l'œil nu, où le film non-recuit présente une teinte brune/orange, alors que celui recuit à 700°C est complètement transparent. On peut noter que, pour la couche recuite, les oscillations dues aux interférences liées au changement d'indice optique entre SnO<sub>2</sub> et le substrat en silice fondue s'atténuent fortement jusqu'à quasiment disparaître. Ceci peut être expliqué par la rugosité de surface de la couche, suite au traitement thermique à l'air.



**Figure 60 – Estimation de la bande interdite par la formule de Tauc des couches minces de d'oxyde d'étain non-recuite (a) et recuite à 700°C (b).**

Afin d'obtenir une estimation de l'évolution de la bande interdite entre SnO et SnO<sub>2</sub>, les seuils d'absorption sont présentés sous formes de tracés de Tauc [164]. Généralement, la bande interdite  $E_g$  peut être estimée en traçant  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $(h\nu)$ , obtenue par l'équation :

$$\alpha = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3-2)$$

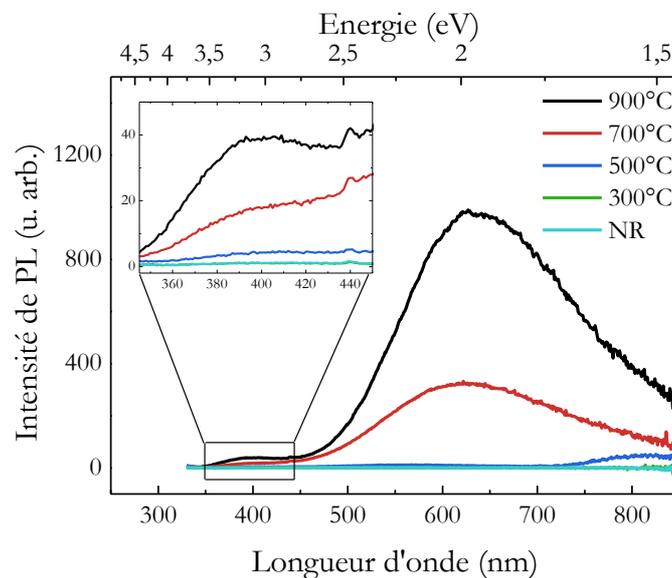
où  $B$  est le coefficient de Tauc qui dépend de la probabilité de transition, l'énergie des photons incidents et  $\alpha$  le coefficient d'absorption de la couche. L'estimation de la bande interdite peut être obtenue en extrapolant la partie linéaire de la courbe jusqu'à la droite  $(\alpha h\nu) = 0$ . Il faut pour cela déterminer le coefficient d'absorption  $\alpha$ , déductible des mesures de transmission par la formule :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{T_0}{T} \right) \quad (3-3)$$

avec  $d$  l'épaisseur du dépôt,  $T_0$  la transmission du substrat et  $T$  celle de l'échantillon. Les résultats ainsi obtenus sont reportés sur la figure 60, où les tracés appartiennent à un film non-recuit (figure 60-a) et à un second recuit à 700°C (figure 60-b). La bande interdite est donc estimée à 2,26 eV pour les couches de SnO amorphe, et à 3 eV pour le matériau SnO<sub>2</sub>. La valeur obtenue pour SnO est en adéquation avec la littérature, qui fixe la valeur de la bande interdite de SnO entre 2,5 et 3 eV [66]. En revanche, notre estimation pour SnO<sub>2</sub> semble inférieure aux valeurs mesurées sur le matériau massif (3,6 eV). Il est toutefois connu que les couches polycristallines possèdent un nombre significatif de défauts (lacunes d'O, Sn interstitiels). Ces défauts peuvent notamment introduire des états électroniques à l'intérieur de la bande interdite, et plus particulièrement en queue de bande. Ceci pourrait expliquer que l'estimation de la bande interdite soit inférieure à celle du matériau massif, car cet effet pourrait réduire la valeur de la bande interdite.

### 3.4.2 Propriétés de luminescence des films de SnO<sub>2</sub>

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une technique qui permet de sonder la structure électronique d'un matériau. Il est reporté que les couches minces polycristallines d'oxydes d'étain possèdent des propriétés de luminescence généralement très dépendantes de leur méthode d'élaboration. La figure 61 présente l'évolution des spectres de luminescence mesurés sur les couches minces de SnO<sub>2</sub> en fonction de leur historique thermique. La longueur d'onde excitatrice est choisie à 325 nm. Les mesures d'absorption présentées dans la section précédente montrent que ce rayonnement est absorbé par SnO et SnO<sub>2</sub>. Les couches ne présentent aucune propriété de PL avant d'avoir subi un recuit à une température au moins égale à 500°C. A partir de cette température, la luminescence de ces couches est visible à l'œil nu ; une tache lumineuse bleue/violette apparaît pour les faibles températures de recuit (500°C), elle devient jaune/orange pour les recuits à des températures supérieures.

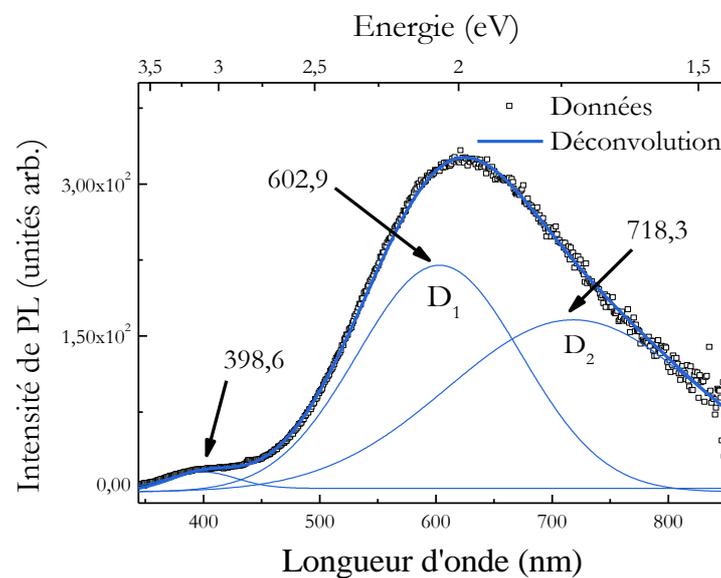


**Figure 61 - Spectre de photoluminescence continue typique de couches minces d'oxyde d'étain recuites à différentes températures, sous une excitation laser à 325 nm.**

Le spectre de PL continu des films recuits au-delà de 700°C se compose d'une première bande de faible intensité, centrée à environ 400 nm. A cette dernière s'ajoute une large bande centrée vers 650 nm et dont la largeur à mi-hauteur est égale à 200 nm. Cette luminescence a été déconvoluée à partir de fonctions gaussiennes. La figure 62 montre que la PL des couches minces de SnO<sub>2</sub> peut être déconvoluée en trois bandes distinctes, liées à l'existence de trois centres d'émissions radiatifs à 398,6 nm, 602,9 nm et 718,3 nm. Pour la suite, les deux bandes de faible énergie seront dénommées respectivement D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub>.

Des bandes de luminescence similaires ont déjà été reportées dans la littérature. Il est suggéré qu'elles soient issues d'états électroniques localisés à l'intérieur de la bande interdite [90, 91], l'interaction entre les lacunes d'oxygène de surface et les atomes d'étain interstitiels conduisant à une émission dans la gamme de l'orange. Il a cependant été reporté que la PL de

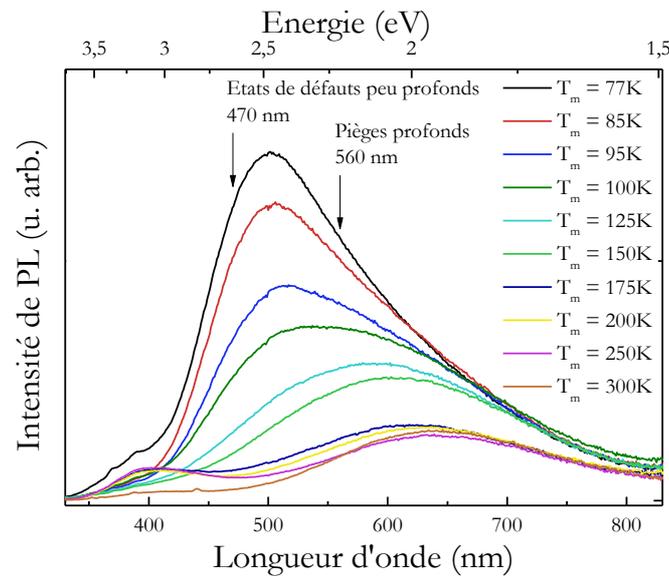
SnO<sub>2</sub> pouvait dépendre de sa morphologie (films minces polycristallins, nanotubes, nanocristaux, etc.) [165]. Ainsi, des spectres de PL similaires ont déjà été observés pour des films d'oxydes d'étain élaborés par pulvérisation cathodique [109], ou encore pour des nano-fils et des nanorubans de SnO<sub>2</sub> [166, 167], mais aussi des nano-astérisques [168]. La bande large autour de 630 nm a été interprétée comme étant liée aux défauts structuraux qui introduiraient des niveaux électroniques dans la bande interdite de SnO<sub>2</sub>. Ces défauts peuvent exister sous plusieurs formes comme les lacunes d'oxygène ou des états électroniques inoccupés dans les liaisons pendantes situées à la surface des cristaux d'oxyde d'étain. L'origine de la bande centrée à 400 nm est encore débattue, et plusieurs interprétations existent dans la littérature. Yuan et al. [109] suggèrent qu'elle serait due à la recombinaison d'excitons libres, tandis que d'autres auteurs suggèrent qu'il s'agirait d'une seconde bande liée à des défauts [125, 126, 162, 163].



**Figure 62 - Spectre de photoluminescence continue d'une couche mince de SnO<sub>2</sub> recuite à 700°C, excitée à 325 nm.**

Afin de mieux comprendre l'origine de ces bandes d'émission, une étude en spectroscopie de PL a été réalisée en fonction de la température de mesure  $T_m$  entre 300 K et la température de l'azote liquide. Les spectres expérimentaux obtenus sont présentés dans la figure 63 pour une couche mince de SnO<sub>2</sub> recuite à 700°C. Tandis que la bande à 400 nm demeure relativement inchangée en fonction de la température de mesure, la large bande autour de 630 nm présente une forte dépendance en température. Cette dépendance est observée sur l'intensité de luminescence mais aussi sur la position spectrale de la bande. D'abord, pour une température  $T_m$  comprise entre 175 et 300 K, cette bande reste inchangée. La température  $T_m$  de 150 K est une température de transition puisque l'intensité de PL augmente sensiblement à partir de cette température. Parallèlement, elle se décale vers les plus basses longueurs d'onde. Pour  $T_m$  égale à 77 K, la bande est asymétrique avec un maximum à 500 nm. Elle peut être déconvoluée avec deux gaussiennes centrées à 505 nm et 612 nm. Ainsi, en augmentant la température de 77 et 300 K, un décalage vers les plus grandes longueurs d'onde des bandes D<sub>1</sub> (98 nm) et D<sub>2</sub>

(106 nm) est observé. Avec l'augmentation de  $T_m$ , l'intensité de la bande à D<sub>1</sub> décroît. Elle est divisée par un facteur quatre entre 77 et 300 K. La diminution de l'intensité de la bande D<sub>2</sub> est identique. A basse température, il y a donc deux centres d'émission différents dans nos films de SnO<sub>2</sub> ; un premier à 494 nm (2,5 eV) dont l'émission prédomine à basse température, et dépend fortement de la température. Le second centre possède est responsable d'une émission à 630 nm (1,97 eV) qui dépend faiblement de la température de mesure.



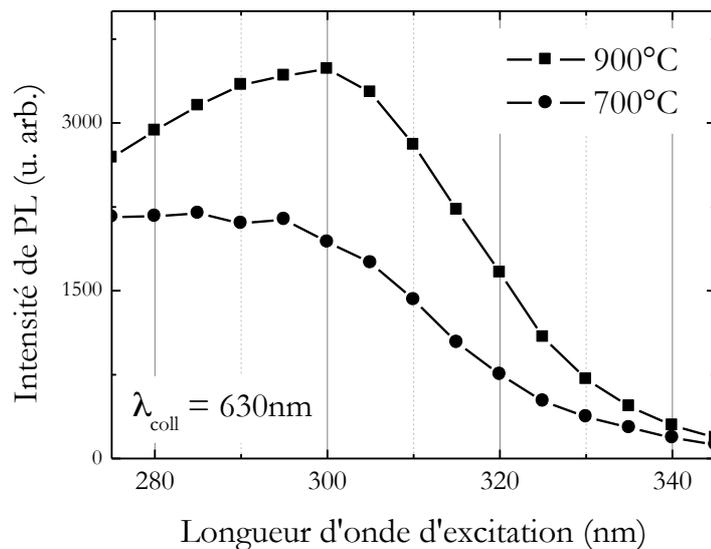
**Figure 63 - Spectres de photoluminescence continue d'une couche de SnO<sub>2</sub> recuite à 700°C, mesurés à différentes températures, sous une excitation à 325 nm.**

Luo *et al.* [90] ont étudié les propriétés de luminescence de SnO<sub>2</sub> sous forme de nanofils et de nanorubans, de 10 K à la température ambiante. Pour des températures inférieures à 100 K, les nanofils montrent une faible bande de luminescence, asymétrique et large, centrée à 470 nm. A plus haute température de mesure, il a été observé une large bande de PL, elle aussi asymétrique, autour de 560 nm. De la même manière que pour nos résultats, les auteurs ont déconvolué cette large émission en deux bandes localisées à 470 nm et 560 nm. Leurs résultats indiquent que ces deux émissions se décalent légèrement vers les plus basses énergies lorsque la température augmente. Dans leur cas, l'intensité d'émission à 470 nm diminue rapidement d'un facteur quatre entre 10 K et 100 K, avant de s'éteindre complètement à température ambiante. Quant à elle, l'émission à 560 nm diminue d'un facteur deux dans cette même gamme de température puis domine la luminescence de l'échantillon à température ambiante. Ainsi, la température de mesure influe plus fortement sur la bande de PL à 470 nm. Luo *et al.* affirment que cette luminescence ne peut pas être attribuée à la recombinaison d'excitons libres. Les auteurs l'imputent aux états de défauts dus aux lacunes d'oxygène et d'étain introduites dans SnO<sub>2</sub> durant le processus de croissance des grains cristallisés. Ils introduisent alors des états pièges à l'intérieur de la bande interdite du semi-conducteur. Pour la bande centrée à 470 nm, une forte dépendance en température est mesurée, suggérant qu'elle est liée à un état énergétique peu profond dans la bande interdite, et qui n'est donc pas thermiquement stable pour les électrons. A l'inverse, la

faible dépendance en température de la bande à 560 nm suppose un piège profond, thermiquement stable.

## Influence de la silice dans la luminescence

Nous avons vu jusqu'à présent que les propriétés d'absorption et de luminescence de nos couches pouvaient être attribuées uniquement à l'oxyde d'étain. Nous allons ici présenter un argument supplémentaire en ce sens, en présentant l'évolution de l'intensité de luminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Ces résultats vont alors être comparés à ceux obtenus par l'équipe sur des couches d'oxydes de silicium ayant subi des recuits identiques.

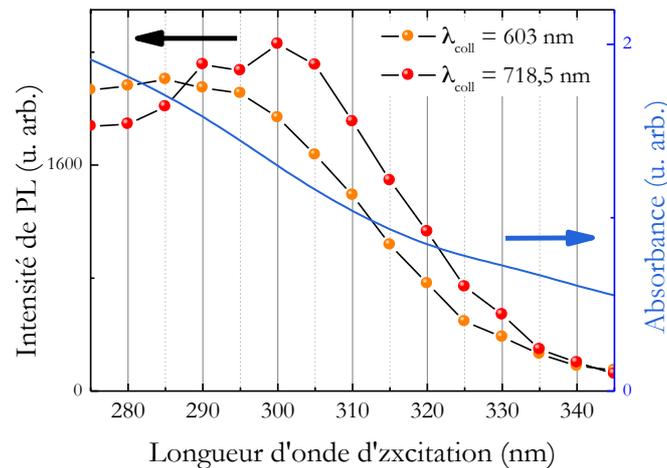


**Figure 64 - Photoluminescence d'excitation à 630 nm de couches minces de SnO<sub>2</sub> recuites à 700°C et 900°C.**

Le spectre de PL d'excitation, de l'oxyde d'étain recuit à 700°C et 900°C est présenté figure 64. Ces mesures sont réalisées avec un pas de 5 nm sur la longueur d'onde excitatrice. Les cartographies permettent donc d'affirmer que le maximum d'émission dans le domaine du visible pour des couches minces de SnO<sub>x</sub> recuit à 700°C se situe à 630 nm à une excitation à 290 nm. Ce maximum d'émission se décale légèrement pour l'échantillon recuit à 900°C, où le maximum d'émission se trouve à 630 nm pour une excitation à 300 nm.

Pour ces deux films, le spectre d'excitation semble s'étirer pour les plus petites longueurs d'ondes. On observe de manière assez nette cette asymétrie sur le spectre de l'échantillon recuit à 900°C. Cet effet peut s'expliquer par la nature de la source excitatrice. Le spectre d'émission d'une lampe xénon couvre tout le domaine du visible, ce qui se traduit par une lumière blanche. Evidemment, l'intensité d'émission n'est pas homogène en fonction de la longueur d'onde. Afin d'obtenir un spectre d'émission représentatif de l'échantillon, une correction est appliquée à la mesure brute, pour minimiser les variations d'intensités en fonction de la longueur d'onde choisie. Il est donc possible que l'asymétrie des signaux observée soit due à un artefact de mesure.

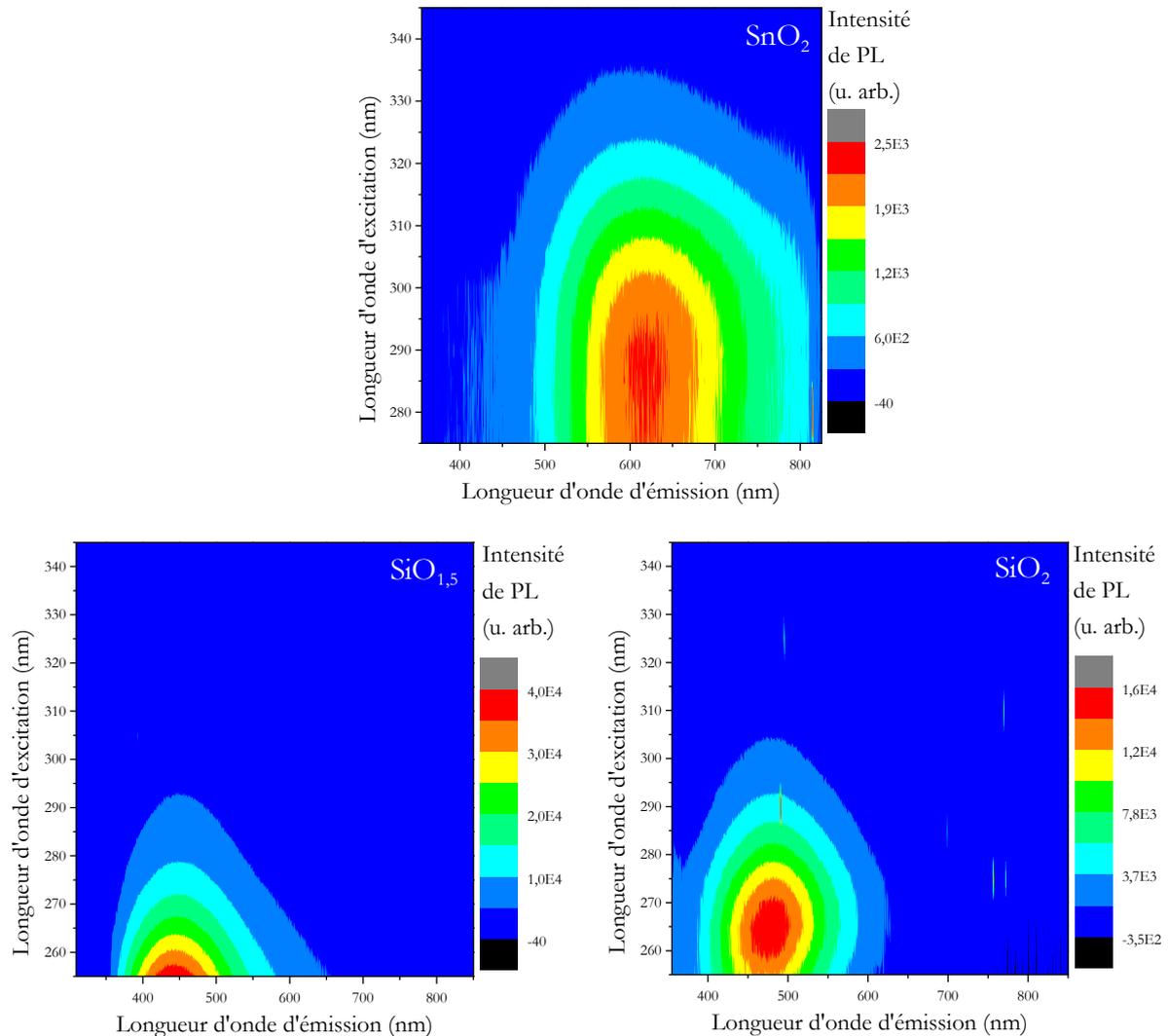
Pour expliquer l'origine de l'excitation de cette bande de défauts, nous pouvons corrélérer ces mesures de PL d'excitation avec les résultats obtenus par la transmission dans le domaine UV-visible-proche IR. La figure 65 montre ainsi l'évolution des deux bandes majoritaires (à 603 et 718,5 nm) qui composent le signal de PL de SnO<sub>2</sub> recuit à 700°C, en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Parallèlement, l'évolution de l'absorption du même film en fonction de la longueur d'onde est tracée. A travers cette figure, il semble naturel d'avancer que l'augmentation de luminescence est attribuée à une absorption plus importante du film.



**Figure 65 - Spectres d'excitation de photoluminescence pour les bandes situées à 603 et 718,5 nm d'un film d'oxyde d'étain recuit à 700°C. La courbe bleue représente le spectre d'absorption de cette même couche.**

Enfin, grâce à l'expertise de l'équipe dans le domaine des couches minces d'oxyde de silicium, établie par de nombreux travaux de thèse [123, 157, 169], nous allons pouvoir définitivement attribuer les propriétés de luminescence des films à l'oxyde d'étain. Ainsi, la figure 66 compare les spectres d'excitation de PL de l'oxyde d'étain, avec ceux obtenus sur des couches de SiO<sub>1,5</sub> et SiO<sub>2</sub> possédant des conditions d'élaboration comparables ; ils ont été élaborés dans la même enceinte d'élaboration que les films d'oxyde d'étain. Le SiO<sub>2</sub> est obtenu par évaporation dans un canon à électrons d'une poudre de SiO<sub>2</sub>, alors que le SiO<sub>1,5</sub> est élaboré par évaporation conjointe de deux sources, l'une contenant une poudre SiO et l'autre de SiO<sub>2</sub>. Les couches ont ensuite été recuites à l'air pendant une heure à 700°C, de manière tout à fait analogue au traitement thermique pour obtenir SnO<sub>2</sub>. Sur le spectre associé au SnO<sub>2</sub>, on retrouve le maximum d'émission à 630 nm pour une excitation à 290 nm. Dans le cas de SiO<sub>1,5</sub>, et pour le domaine d'étude atteignable par le rayonnement d'une lampe xénon, le maximum de PL est obtenu à une émission de 445 nm et pour une excitation à 250 nm. Par contre, SiO<sub>2</sub> présente un maximum d'émission à 475 nm, pour une excitation à 265 nm. Les positions des maxima de photoluminescence sont très différentes de celles observées pour les films de SnO<sub>2</sub>. La luminescence de SiO<sub>x</sub> (avec x compris entre 1 et 2) est un sujet largement traité dans la littérature, qui l'attribue essentiellement à des lacunes d'oxygène. Ces dernières introduisent des états

électroniques à l'intérieur de la bande interdite du matériau massif, qui deviennent des centres de recombinaison radiative pour les électrons excités.



**Figure 66 - Photoluminescence d'excitation de couches minces de  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SiO}_{1,5}$  et  $\text{SiO}_2$  recuites à  $700^\circ\text{C}$ . Les spectres sont présentés en trois dimensions, où l'abscisse correspond à la longueur d'onde d'émission, l'ordonnée la longueur d'onde d'excitation, et la couleur à l'intensité du signal mesuré. L'absence de signal apparaît en bleu foncé, alors que le signal le plus intense apparaît en rouge.**

Cette étude d'optique nous a donc apporté les preuves que l'interaction observée entre la couche de  $\text{SnO}_x$  et le substrat après des recuits à haute température, conduisant à la diffusion de silice à l'intérieur du film, n'affecte pas ses propriétés de luminescence. L'ensemble des mesures optiques réalisées, ainsi que les comparaisons avec les données issues de la littérature convergent, pour que l'on puisse affirmer que nous mesurons bien les propriétés optiques d'un oxyde stannique.

## Conclusions du chapitre

Ce chapitre a permis d'aborder l'élaboration d'oxyde stannique sur substrat de silicium, par sa caractérisation structurale, microstructurale et vibrationnelle. Cette caractérisation a mis en lumière un phénomène qui, à notre connaissance, n'a encore jamais été abordé dans la littérature, à savoir les réactions d'oxydo-réduction possibles entre l'oxyde d'étain et le silicium.

Dans un premier temps, il a été montré que l'évaporation sous vide de grains de SnO<sub>2</sub> par un canon à électrons sur un substrat de silicium monocristallin conduisait à un film amorphe proche de la stoechiométrie SnO. De tels films nécessitent un traitement thermique oxydant, sous la forme d'un recuit à l'air d'une heure, pour obtenir de manière efficace la phase SnO<sub>2</sub> de type rutile, identifiée par la diffraction des rayons X et la spectroscopie vibrationnelle. Néanmoins, l'analyse microstructurale des films de SnO<sub>2</sub> a montré qu'un traitement thermique à partir de 700°C entraînait une dégradation significative de l'aspect de surface des couches minces. Cette température semble également correspondre à l'activation d'une réaction d'oxydo-réduction entre le silicium du substrat et l'oxyde d'étain. Ce problème a été étudié de manière spécifique par l'élaboration et la caractérisation de multicouches SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>x</sub>, recuit à différentes températures. Plus précisément, l'analyse par réflectométrie X et spectrométrie par ionisation ionique secondaire des interfaces de multicouches SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>x</sub>, en fonction de la température de recuit, a mis en évidence que cette réaction conduit probablement à un phénomène d'inter-diffusion entre la silice et les oxydes d'étain.

D'autre part, les propriétés optiques des couches minces d'oxyde d'étain ont été étudiées. En particulier, une étude par spectroscopie de photoluminescence a montré l'existence d'une large bande d'émission, couvrant une grande partie du spectre visible, entre 400 et 800 nm. Cette bande a pu être décomposée en trois signaux distincts. Les bandes de PL les plus intenses, centrées à environ 603 et 718 nm sont attribuables à des états électroniques présents dans la bande interdite de SnO<sub>2</sub>, généralement attribués dans la littérature à des lacunes d'oxygène ou des atomes d'étain interstitiels. Enfin, il a été montré par une analyse comparative avec les propriétés de PL issues de films de SiO<sub>x</sub> (x = 1,5 ou 2), que les propriétés optiques mesurées sur de tels films sont de manière tout à fait convaincante, attribuables uniquement à l'oxyde d'étain.

Par ailleurs, nous avons mis en exergue un artefact de mesure en spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie pour le couple Si/Sn. Cet artefact a été mis en évidence par une analyse chimique à l'échelle du nanomètre, réalisée parallèlement en spectroscopies à rayons X à dispersion d'énergie et de perte d'énergie des électrons, sur une même portion de multicouches SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>x</sub>. Il a été exposé que les rayons X émis par l'étain, lorsqu'il est soumis à un faisceau électronique, pouvaient engendrer une fluorescence d'atomes de silicium situés à plus d'une centaine de nanomètres, par un phénomène d'excitation secondaire.

# Chapitre 4 Dopage optique de couches minces de SnO<sub>2</sub> avec des terres rares

## Introduction

L'objectif de ce chapitre est de doper des couches de SnO<sub>2</sub> avec des terres rares dans le but d'obtenir une couche de conversion photonique. Les trois terres rares (TR) choisies sont le terbium (Tb), l'ytterbium (Yb) et le cérium (Ce). L'intérêt du Ce par rapport aux autres TR réside dans le fait que ses transitions optiques sont issues de transitions des niveaux *5d* vers les niveaux *4f* (permises par les règles de sélection). Ces transitions possèdent une section efficace d'absorption de l'ordre de 10<sup>-18</sup> cm<sup>2</sup> [22]. Il est donc possible d'espérer une émission efficace des ions Ce dans SnO<sub>2</sub>, par une excitation directe dans le domaine de l'UV. Pour la plupart des terres rares, comme l'Yb et le Tb, les transitions optiques sont issues de transitions intra-*4f*, qui ont une section efficace d'absorption bien plus faible, de l'ordre de 10<sup>-21</sup> cm<sup>2</sup> [123]. Une excitation directe des ions Yb<sup>3+</sup> et Tb<sup>3+</sup> est donc bien moins probable. Toutefois, une excitation indirecte via des états électroniques appartenant à la matrice peut être envisagée. Ce type de transfert a déjà été observé expérimentalement une matrice de SnO<sub>2</sub> dans le cas du néodyme [33, 105], et de l'erbium [170].

Les films dopés ont été élaborés de la même manière que les films d'oxyde d'étain purs, à une température de 100°C. La méthode d'élaboration est présentée dans le chapitre concernant les techniques expérimentales. Dans ce chapitre comme dans la littérature, le terme de dopage est utilisé bien qu'il constitue un abus de langage, car les concentrations de terre rare étudiées sont de l'ordre de 1 à 10 % at. Le traitement oxydant choisi pour cette étude est le recuit d'une heure à l'air. Les films dopés ont été réalisés sur substrat de silicium monocristallin. Cependant, il a été montré dans le chapitre précédent qu'une réaction d'oxydo-réduction se produisait entre le substrat de silicium monocristallin et l'oxyde d'étain lors d'un recuit à une température supérieure ou égale à 700°C. Pour s'affranchir de cette réaction, une couche de silice a été utilisée comme barrière de diffusion, entre l'oxyde d'étain et le silicium. Cette barrière est obtenue par croissance de silice thermique lors d'un recuit à l'air de silicium cristallin pendant 11 heures à 1050°C, pour une couche de d'environ 120 nm d'épaisseur.

Il a été montré qu'un film d'oxyde d'étain pur nécessitait un recuit à l'air pendant une heure à une température supérieure à 600°C pour cristalliser en phase rutile. Les terres rares étant des espèces facilement oxydables, il est possible qu'elles jouent un rôle lors du processus

d'oxydation. Une première partie sera donc consacrée à l'influence du dopage sur les propriétés structurales et microstructurales des films de SnO<sub>2</sub>. Cette étude est primordiale puisque l'objectif est de fabriquer une couche qui soit fonctionnelle. Ensuite, les propriétés optiques des films dopés aux différentes terres rares, essentiellement par spectroscopie de photoluminescence, seront présentées. Les mécanismes de transfert entre la matrice et les ions de TR seront mis en évidence et discutés.

## 4.1 Influence du dopage sur la structure des films

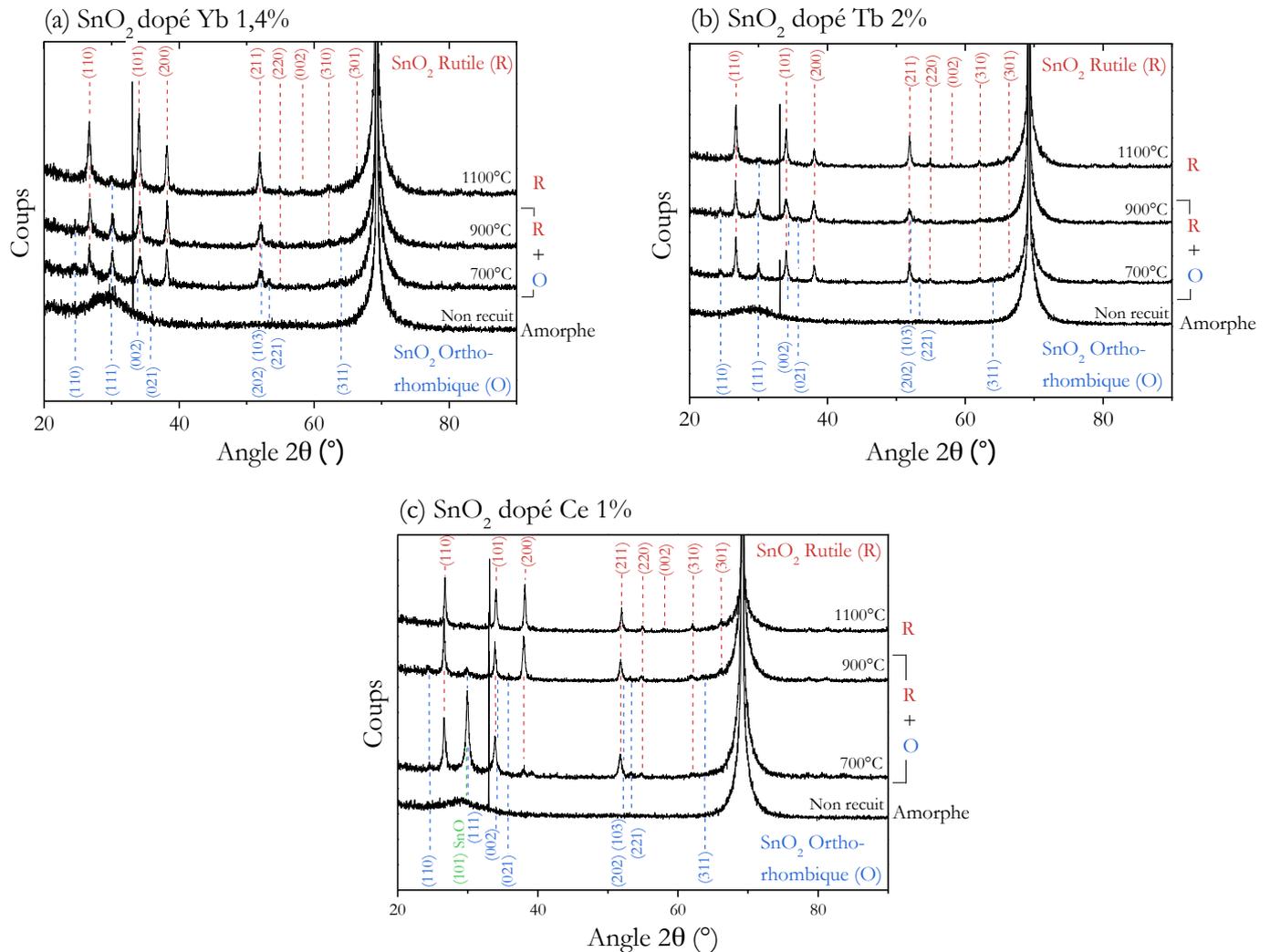
Cette partie regroupe l'étude structurale et microstructurale des films dopés au terbium, cérium ou à l'ytterbium. Elle a pour but de présenter de quelle manière les différents atomes dopants s'incorporent dans la structure rutile de SnO<sub>2</sub> et leurs effets sur la microstructure des films. Cette étude a été réalisée en faisant varier la température de recuit mais aussi la concentration en terre rare.

### 4.1.1 Structure cristallographique

Dans les oxydes d'étain, il est supposé que les terres rares s'incorporent par substitution d'un cation dans le réseau cristallin. Dans la cassitérite, les ions de TR devraient se substituer aux ions de Sn tétravalents. Les TR trivalentes nécessiteront une lacune du réseau proche, pour des raisons de compensation de charge. Comme les ions terbium et cérium existent également à l'état tétravalent, il est possible que leur insertion soit favorisée sous cette forme. Dans l'hypothèse d'insertion d'ions trivalents, les différences de rayon entre Sn<sup>4+</sup> (0,69 Å) et le Ce<sup>3+</sup> (1,02 Å), le Tb<sup>3+</sup> (0,92 Å) et l'Yb<sup>3+</sup> (0,86 Å) indiquent que l'hypothèse du dopage par substitution n'est valide que pour des très faibles taux de dopage. Ainsi, il est probable que cet état trivalent favorise la ségrégation des dopants pour des teneurs de l'ordre du pourcent. De plus, l'élaboration d'oxyde d'étain en phase rutile nécessite un traitement thermique à 700°C. Il est également possible que ces conditions entraînent la formation de composés intermétalliques ou d'oxydes à base de terre rare. L'étude de la structure cristallographique des films dopés paraît donc indispensable.

La première partie de cette étude est centrée sur le processus d'oxydation des films dopés. La figure 67 représente l'évolution du diagramme de diffraction des rayons X de couches minces d'oxyde d'étain dopées avec de l'Yb (1,4% at.), du Tb (2% at.) ou encore du Ce (1% at.) en fonction de la température de recuit. Pour chacune des terres rares, les diagrammes présentent plusieurs phases dans les couches recuites entre 700°C et 1100°C. Il a été montré dans le chapitre précédent que les films de SnO<sub>2</sub> pur cristallisaient en phase rutile avec une légère texturation dans la direction (101) à partir de 700°C. Pour les films dopés, cette même phase de SnO<sub>2</sub> est aussi identifiée dès 700°C, notamment par les pics issus des plans de type (110), (101), (200) et (211). Contrairement aux couches d'oxyde d'étain pur, une seconde phase cristallisée apparaît également dès 700°C, avec des pics à des valeurs de 2θ égales à 24,6°, 30,1°, 36,0° et 42,6°. Les pics issus de cette phase tendent à disparaître une fois que le recuit atteint 1100°C. Les résultats présentés dans

la figure 67 correspondent à des films déposés sur silicium cristallin, et les mêmes phases ont été détectées sur les substrats recouverts de silice. Ainsi, les diagrammes de diffractions indiquent que l'apparition de ces pics est indépendante du substrat (silicium recouvert ou non de silice) ou de la terre rare choisie.



**Figure 67 - Diagrammes de diffraction des rayons X de films contenant 1,4% at. d'Yb (a), 2% at. de Tb (b) et 1% at. de Ce (c) recuits à différentes températures. Les mesures sont présentées pour les couches déposées sur substrat de Si brut. Les pics attribués à la phase SnO<sub>2</sub> rutile sont notés en rouge, ceux de la phase o-SnO<sub>2</sub> en bleu et α-SnO en vert.**

Ces différents pics pourraient correspondre à une phase de SnO<sub>2</sub> de type orthorhombique (o-SnO<sub>2</sub>), dont les paramètres de mailles sont  $a = 5,21 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,73 \text{ \AA}$  et  $c = 4,71 \text{ \AA}$ . La maille possède quatre atomes pour une densité de  $7,11 \text{ g/cm}^3$  légèrement supérieure à la phase rutile ( $6,99 \text{ g/cm}^3$ ). Cette phase a été relativement peu étudiée puisqu'il s'agit d'une structure instable. Elle est généralement obtenue sous conditions de hautes pression et température. Par exemple, Suito et al. [171] l'ont observée en comprimant une poudre de SnO<sub>2</sub> sous une pression de 15,8 GPa à une température de 800°C. Des études plus récentes montrent cependant que cette phase peut être observée sous des conditions de pression et de température normales.

Effectivement, Shek et al. [172] ont observé la signature cristallographique de cette phase après un recuit à l'air de nanoparticules d'oxyde d'étain déposées sur du verre. Leur étude par diffraction des rayons X montre un mélange entre les phases rutile et orthorhombique de SnO<sub>2</sub> pour des recuits entre 400°C et 600°C. Ils ont conclu que l'oxyde d'étain de type orthorhombique pouvait être une phase intermédiaire apparaissant lors de la cristallisation de SnO<sub>2</sub> en phase rutile. Cette conclusion est aussi avancée dans des travaux réalisés sur des films de SnO<sub>2</sub> [149, 173]. Ces différents résultats ne permettent cependant pas de comprendre pourquoi cette phase n'a pas été observée dans les films d'oxyde d'étain purs. Ce phénomène a déjà été observé par Zhang et al. [174], qui ont étudié les différences cristallographiques entre des poudres d'oxydes d'étain pur, et dopées avec du manganèse, préparées par la technique de co-précipitation. En supposant que les ions Mn<sup>3+</sup> se placent en substitution de l'étain, ils ont conclu que la formation de la phase orthorhombique pouvait être attribuée à des distorsions du réseau cristallin de la phase SnO<sub>2</sub> tétragonale, induites par les atomes dopants. Ces contraintes pourraient conduire à des conditions propices à la cristallisation de la phase orthorhombique de SnO<sub>2</sub>. Cette conclusion est plausible puisque les ions Mn<sup>3+</sup> possèdent un rayon de 0,65 Å très proche de l'étain tétravalent (0,69 Å). Cette explication paraît moins réaliste dans le cas d'ions Ce<sup>3+</sup> (1,02 Å), Tb<sup>3+</sup> (0,92 Å) et Yb<sup>3+</sup> (0,86 Å), où les écarts de rayons sont respectivement de 25%, 33% et 48% avec l'ion Sn<sup>4+</sup>. Ces ions doivent donc être majoritairement présents aux joints de grains. La formation de SnO<sub>2</sub> par l'oxydation de SnO se produit par germination et nous faisons l'hypothèse que les dopants sont répartis uniformément dans le film après le dépôt. Comme les ions de terre rare sont bien plus volumineux que ceux de l'étain, ils s'agrègent à la surface des grains SnO<sub>2</sub> qui croissent. Ces agrégats limitent la croissance de grains de SnO<sub>2</sub> oblongs de plusieurs centaines de nanomètres SnO<sub>2</sub> (comme observé dans les films de SnO<sub>2</sub> purs). La formation de grains plus petits favoriserait ainsi la cristallisation de phases intermédiaires comme o-SnO<sub>2</sub>.

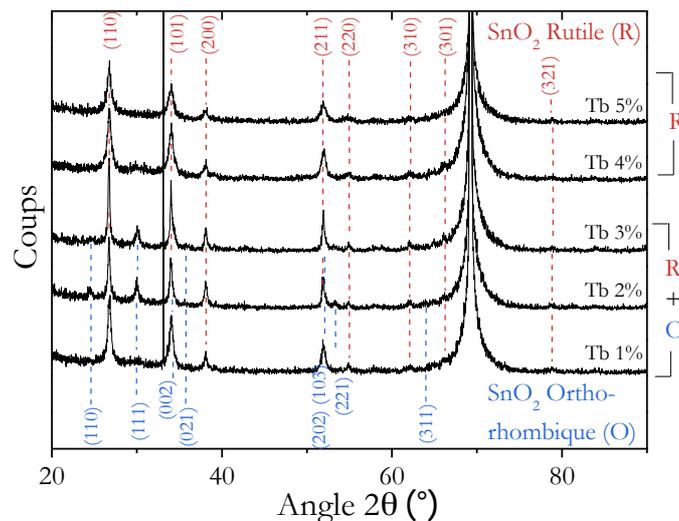


Figure 68 – Diagrammes de DRX présentant les effets de la concentration en Tb (de 1 % à 5 % at.) sur la structure de films élaborés à 100°C puis recuits à 900°C à l'air. Les pics attribués à la phase SnO<sub>2</sub> rutile sont notés en rouge, ceux de la phase o-SnO<sub>2</sub> en bleu.

Cette interprétation n'est seulement valable pour des concentrations de l'ordre de 1 à 3 % at., car pour des concentrations supérieures, la phase o-SnO<sub>2</sub> n'apparaît plus sur les diagrammes de diffraction (figure 68).

Intéressons-nous à l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la concentration en terre rare. La figure 68 présente les diagrammes de diffraction des films recuits à 900°C à l'air et contenant différentes concentrations de terbium. Il apparaît sur la figure que la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction semble augmenter lorsque la concentration en Tb augmente. Il a été prouvé que la largeur des pics de diffraction, dans le cas de matériaux polycristallins, pouvait être influencée par la taille moyenne des cristallites. C'est le travail de P. Scherrer [175, 176], qui a montré en 1918 que lorsqu'un rayonnement monochromatique est envoyé sur un grand nombre de cristaux orientés aléatoirement, le pic de diffraction est élargi lorsque le diamètre moyen des cristallites diminue. Il a montré que la taille des cristallites était liée à la largeur des pics par l'expression :

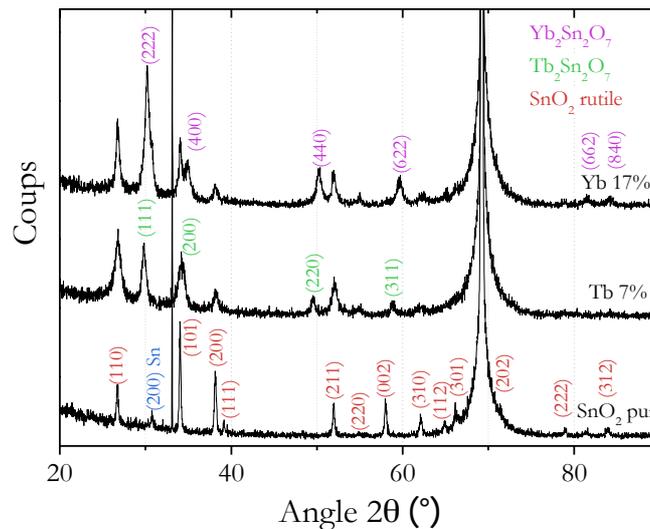
$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4-1)$$

avec  $L_{hkl}$  la taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire au plan  $(hkl)$  considéré, et  $\theta$  l'angle de Bragg de ce même plan. Le paramètre  $\lambda$  correspond à la longueur d'onde incidente des rayons X utilisés (raie K $\alpha$  du cuivre à 1,5406 Å),  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur du pic, et enfin  $K$  une constante dépendant de la morphologie des cristallites considérée. Si l'on suppose ces derniers sphériques, alors  $K$  vaut 0,9. L'estimation de la taille des cristaux présents dans les films d'oxyde d'étain dopé au terbium a été réalisée à l'aide des pics de diffraction issus des familles de plans (110), (101) et (211) de la phase rutile de SnO<sub>2</sub>. Ce choix tient au fait que ce sont les trois pics dont la largeur à mi-hauteur est aisément mesurable. Ils ne sont cependant pas perpendiculaires entre eux, et ne vont a priori pas permettre d'estimer si les cristaux de SnO<sub>2</sub> sont de forme régulière ou non. Les résultats obtenus par l'application de l'équation de Scherrer sont présentés dans le tableau 3 pour les films dopés au terbium, à différentes températures de recuit.

Concentration en Tb (% at.)	(700°C)			(900°C)			(1100°C)		
	(110)	(101)	(211)	(110)	(101)	(211)	(110)	(101)	(211)
1	24	20	13	30	35	47	32	31	23
2	22	17	19	24	23	20	28	24	24
3	15	14	15	16	16	15	26	22	22
4	13	12	13	13	14	13	10	11	11
5	23	20	20	12	14	11	10	11	12

**Tableau 3 – Taille des cristallites en nanomètres dans les directions perpendiculaires aux plans (110), (101) et (211), déduits de l'équation de Scherrer.**

L'estimation de la taille des cristallites par l'équation de Scherrer suppose que la dispersion est faible et unimodale. De plus, l'élargissement des raies de diffraction n'est pas exclusivement dû à la taille des cristaux en condition de Bragg et peut également naître des imperfections du réseau cristallin. Malgré ces remarques, une tendance peut être extraite de ces résultats. Il apparaît que la taille moyenne des grains de SnO<sub>2</sub> diminue lorsque concentration en terbium augmente. La température de recuit ne semble pas sensiblement affecter la taille des cristallites. Ces tendances sont également observées pour le dopage au cérium et à l'ytterbium. Cette observation est donc un argument supplémentaire appuyant l'interprétation de précipitation des TR aux joints de grains, qui limiteraient la croissance des grains de SnO<sub>2</sub>.



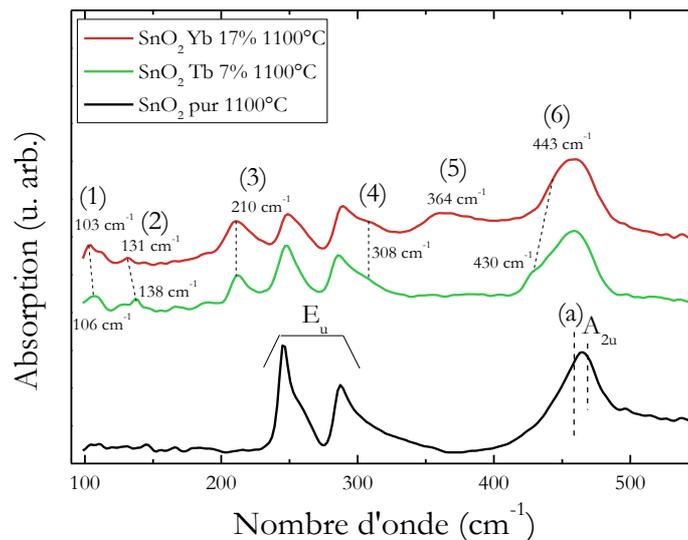
**Figure 69 – Diagrammes de diffraction des rayons X des films recuits à 1100°C et contenant des concentrations très importantes en Yb (17% at.) et Tb (7% at.). Le diagramme d'un film d'oxyde d'étain pur recuit à 1100°C sert de référence.**

Si les TR ségrègent aux joints de grains, il est probable que des films contenant des concentrations élevées de TR et recuits à haute température présentent un phénomène de cristallisation de composés intermétalliques ou d'oxyde à base de terre rare. Des couches minces contenant des concentrations très importantes en Tb et en Yb ont donc été réalisées. La figure 69 présente les diagrammes de diffraction des rayons X des films recuits à une température de 1100°C pur et contenant 7 % at. de terbium et 17 % at. d'ytterbium. Ces diagrammes indiquent la cristallisation d'une phase supplémentaire pour les films contenant de l'ytterbium, dont les pics majoritaires sont mesurés à des valeurs de 2θ proches de 30,1°, 34,9°, 50,2° et 59,5°. Le film contenant du terbium montre le même type de phase avec un paramètre de maille plus grand. Ces pics de diffraction pourraient correspondre à une phase d'oxyde de terre rare. Généralement pour les lanthanides (Ln), ce sont les sesquioxydes (Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) qui sont les plus stables, où les ions sont en configuration Ln<sup>3+</sup>. Il existe toutefois des exceptions pour le cas du cérium et du terbium qui sont également stables sous forme d'ions Ln<sup>4+</sup>. Pour ces derniers, les oxydes CeO<sub>2</sub> et TbO<sub>2</sub> ainsi que des oxydes intermédiaires existent (Ln<sub>2</sub>O<sub>7</sub> par exemple). Parmi ces oxydes, les phases TbO<sub>2</sub> et Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de type cubique pourraient correspondre à la signature visible sur les diagrammes. Il existe

néanmoins des phases intermétalliques ternaires de type Ln<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> qui cristallisent dans une structure pyrochlore [115, 116]. Les pics de diffraction de telles phases correspondent également à ceux mesurés sur la figure 69. Même si la formation d'une phase ternaire Ln<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> paraît plus probable, la simple analyse structurale par diffraction des rayons X est insuffisante pour déterminer cette phase supplémentaire qui cristallise à haute température.

#### 4.1.2 Caractérisation vibrationnelle de SnO<sub>2</sub> dopé avec des terres rares

La partie précédente a montré que le dopage modifiait le processus d'oxydation et de cristallisation de SnO<sub>2</sub> en phase rutile. Notamment, la diffraction des rayons X prouve que le recuit à 1100°C favorise la cristallisation d'un oxyde ou d'un composé intermétallique supplémentaire à base de terre rare. Cette observation suggère qu'un recuit à une température plus faible que 1100°C pourrait mener à la formation de ce type de phase soit sous forme amorphe, ou sous forme de cristallites nanométriques, invisibles en diffraction des rayons X. La caractérisation vibrationnelle des films dopés peut donc s'avérer efficace pour compléter l'analyse structurale.



**Figure 70 – Comparatif des spectres d'absorption infrarouge des films dopés au Tb (7%) et à l'Yb (17%) avec celui d'un film de SnO<sub>2</sub> pur recuit à 1100°C.**

L'objectif est d'identifier les phases supplémentaires cristallisées dans les films contenant une forte concentration en Yb (17 % at.) et en Tb (7 % at.), et recuits à 1100°C. La figure 70 compare le spectre d'absorption infrarouge de ces derniers avec celui d'un film d'oxyde d'étain non-dopé. Seules les fréquences entre 100 cm<sup>-1</sup> et 700 cm<sup>-1</sup> sont présentées, car aucune différence n'a été observée dans le reste du spectre. Comme attendu, les spectres des films dopés présentent les bandes caractéristiques E<sub>u</sub> et A<sub>2u</sub> de SnO<sub>2</sub>, ainsi que la bande représentative du balancement des liaisons Si-O-Si de la silice (a). Des bandes d'absorption supplémentaires sont également visibles sur les spectres des films dopés, numérotées de (1) à (6) sur la figure. Parmi elles, les bandes (1) et (2), de très faible intensité, sont difficilement discernables du bruit de fond

expérimental. Les caractérisations vibrationnelles des stannates d'ytterbium (Yb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) et de terbium (Tb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) de structure pyrochlore sont reportées dans la littérature. Ce type de phase possède sept modes d'absorption actifs en infrarouge, qui ont tous été mesurés expérimentalement [177, 178, 179]. Il en est de même pour l'oxyde d'Yb cubique Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [180], qui possède également sept modes actifs. A l'inverse, aucune étude n'existe à notre connaissance sur l'oxyde TbO<sub>2</sub>. Les bandes d'absorption mesurées pour ces différentes phases sont reportées dans le tableau 4 comparées aux mesures expérimentales de la figure 70.

	Raman actifs				IR actifs						
	A <sub>1g</sub>	E <sub>g</sub>	F <sub>2g</sub>	F <sub>2g</sub>	F <sub>1u</sub>						
Yb <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>											
Fréquences ω modes Raman et IR (cm <sup>-1</sup> )	508	312	417 360	618 530	(103) 107	(131) 129	(210) 215	(308) 310	— 390	(443) 450	— 650
Tb <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>											
Fréquences ω modes Raman et IR (cm <sup>-1</sup> )	504	309	413	742 530	(106) 105*	(138) 140*	(210) 215*	(308) 315	— 387*	(430) 436	— 627
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fréquences ω modes Raman et IR (cm <sup>-1</sup> )	307	342	365	461 428	132	304	341	388	405	490	573

**Tableau 4 - Fréquence ω des modes actifs en spectroscopies Raman et d'absorption IR reportées pour Yb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Tb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [177, 178, 179] et Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [180, 181] comparées aux mesures expérimentales (entre parenthèses). Les fréquences marquées d'un astérisque correspondent à des mesures reportées sur Gd<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [178] (voir explication dans le texte).**

Des mesures d'absorption infrarouge ont été réalisées sur la plupart des composés de structure pyrochlore, de type La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (avec La allant du lanthane au thulium) [177]. Ces mesures montrent que les fréquences d'absorption varient linéairement en fonction du lanthanide présent dans la structure. Dans le tableau périodique, le Tb se situe entre le gadolinium (Gd) et le dysprosium (Dy). Ainsi, on peut s'attendre à ce que les fréquences d'absorption du composé Tb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> soient proches de celles mesurées sur Gd<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Ce sont ces valeurs qui sont reportées dans le tableau (marquées par \*). Il apparaît donc que chacune des bandes mesurées sur les spectres des films dopés de la figure 70 correspondent à fréquence d'absorption d'une phase pyrochlore. Toutefois, la bande (5) à 364 cm<sup>-1</sup> du film dopé à l'Yb n'a pas pu être attribuée à une phase pyrochlore ou à une phase sesquioxyde d'Yb. L'origine de cette bande d'absorption demeure inconnue.

L'étude en spectroscopie d'absorption IR a également été réalisée sur des films contenant de plus faibles concentrations en terre rare, et ne présentant pas la structure pyrochlore cristallisée en diffraction des rayons X. Le résultat de cette étude est qu'aucune bande d'absorption attribuable à la phase pyrochlore n'a été mesurée sur ce type de films.

Les signatures en spectroscopie Raman mesurées sur les phases Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sont aussi reportées dans le tableau 4. Des mesures complémentaires ont été effectuées en spectroscopie Raman, sans toutefois qu'un signal ne soit détecté.

### 4.1.3 Influences des terres rares sur la microstructure des films

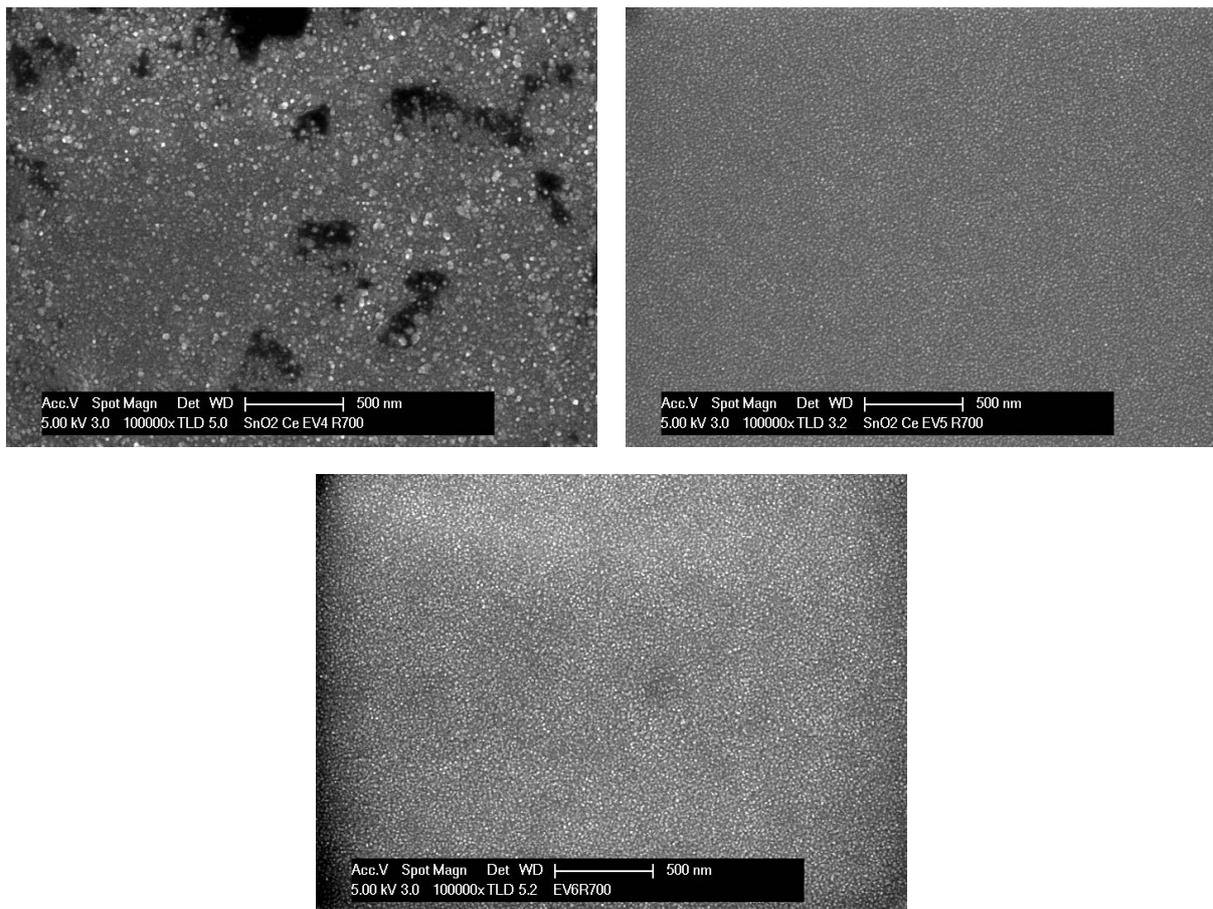
#### 4.1.3.1 Analyse microstructurale par microscopies électroniques

La morphologie de surface des couches dopées a été étudiée par MEB, en fonction de la quantité de dopant. Les résultats sont présentés pour les films dopés au cérium. Les micrographies de la figure 71 montrent la surface des films dopés à différentes concentrations de Ce et recuit à 700°C, correspondant à la température de cristallisation de la cassitérite. Il est important de noter que tous les films dopés, quelle que soit la terre rare utilisée, possèdent un aspect de surface à faible grandissement plus lisse et plan que les films de SnO<sub>2</sub> pur, pour des recuits au-delà de 700°C. A grandissement plus élevé, les films présentent un aspect de surface granulaire, correspondant à une structure polycristalline. La distribution en taille des grains apparaît dépendante de la concentration en Ce, avec une diminution nette du diamètre moyen des grains entre la concentration de 1 % et 3 % at. de Ce. Pour le film le moins dopé, le diamètre des grains est compris entre 10 et 40 nm alors que pour l'échantillon plus fortement dopé, il est compris entre 10 et 20 nm. La taille des grains est plus homogène pour des concentrations supérieures à 3 % at. Cette observation se vérifie pour chacun des dopants utilisés dans ce travail, et confirme ainsi par une mesure directe l'estimation réalisée grâce aux diagrammes de diffraction des rayons X, en utilisant l'équation de Scherrer.

En plus d'améliorer l'aspect de surface, nous pouvons préciser que l'homogénéité et la cohérence des couches sont grandement améliorées par le dopage. Il est possible que l'insertion d'impuretés dans les films d'oxyde d'étain empêche la croissance de gros grains d'une centaine de nanomètres, comme cela est observé sur les clichés MEB des films non-dopés. Le dopage a donc un effet positif sur l'élaboration de couches mince d'oxyde d'étain par évaporation, qui produit un matériau sous forme de couche mince plus fonctionnel, même après des recuits jusqu'à 1100°C.

La microstructure des films dopés a été étudiée par l'intermédiaire des films dopés au terbium. Jusqu'ici, les résultats obtenus ont été indépendant du substrat utilisé. Nous allons voir avec cette étude que le choix du substrat affecte grandement la microstructure des films. Dans un premier temps, les images MET et STEM HAADF d'une coupe transverse d'un film dopé avec 3 % at. de Tb et recuit à 700°C déposé sur substrat de silicium brut sont présentées figure 72. La

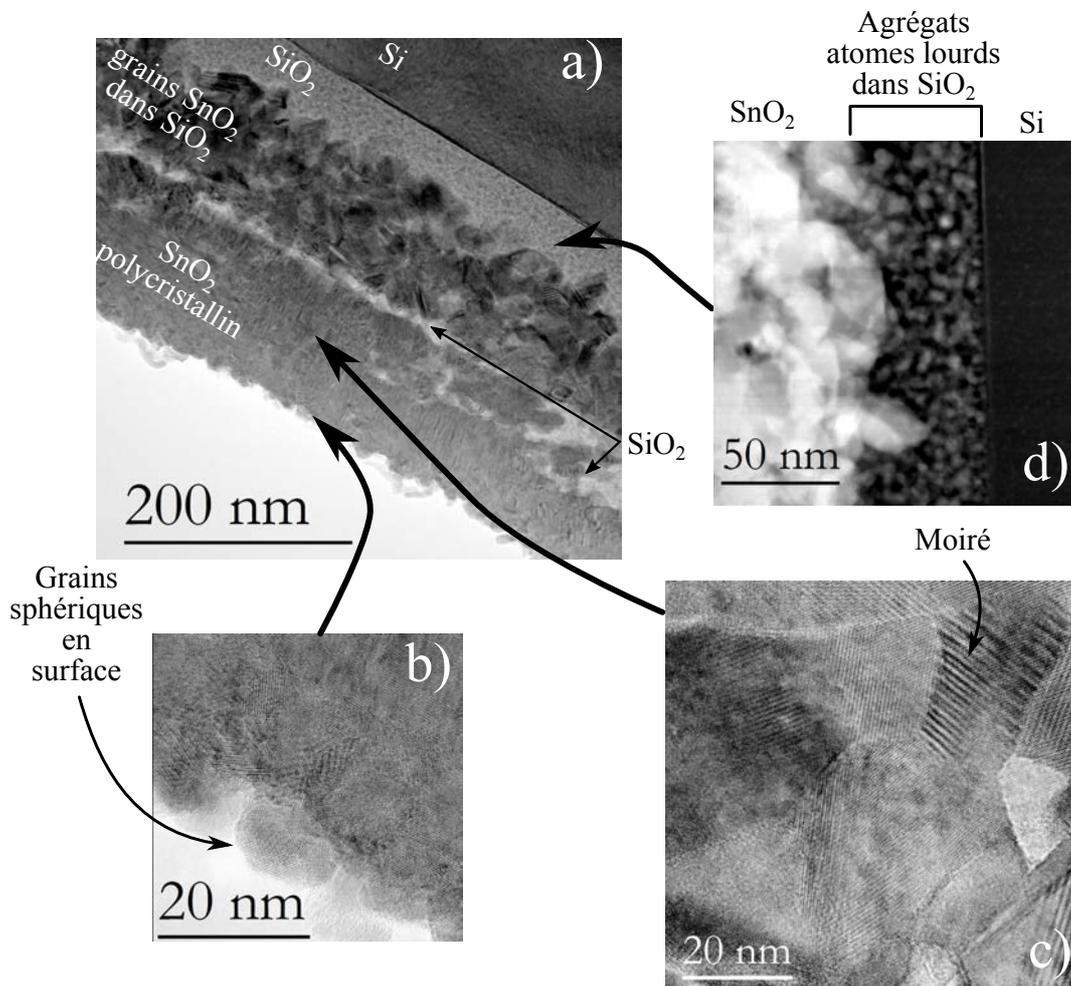
figure est composée d'une image MET champ clair à faible grandissement et d'images HR-MET et STEM à plus fort grandissement, concentrées sur les différentes microstructures observées dans le film. A faible grandissement (figure 72-a), l'influence sur la microstructure de la réaction chimique entre le film et le substrat est clairement visible. La réaction d'oxydo-réduction entraîne une diffusion extrêmement importante de la silice dans la couche d'oxyde d'étain. Comme il sera présenté dans la section suivante, les zones claires sur l'image ont effectivement été identifiées à de la silice par spectroscopie EELS. La silice a diffusé dans quasiment l'intégralité du film car des zones claires sont observables à plus de 200 nm du substrat de silicium cristallin. Cette diffusion conduit également à une microstructure très inhomogène dans l'épaisseur du film.



**Figure 71 - Micrographies réalisées au MEB de la surface de films dopés au Ce à 1 % at. (a), 3 % at. (b) et 5 % at. (c) recuits à 700°C.**

La microstructure observée à la surface du film est présentée sur l'image MET champ clair figure 72-b. Sur une épaisseur d'environ 30 nm, la surface est composée de nanograins cristallisés d'oxyde d'étain d'approximativement 10 nm. Ce résultat correspond aux micrographies réalisées au MEB. A proximité de la surface ( $\approx 50$  nm), le film est composé de cristallites de SnO<sub>2</sub> de formes irrégulières dont les dimensions sont de l'ordre de la vingtaine de nanomètres (figure 72-c). Dans les zones du film contenant de la silice, des grains de forme irrégulière de SnO<sub>2</sub> (d'environ 20 nm) sont entourés de silice. Enfin, une couche d'environ 40 nm de silice sépare le film du substrat. Cette couche contient néanmoins des agrégats non cristallisés d'atomes lourds

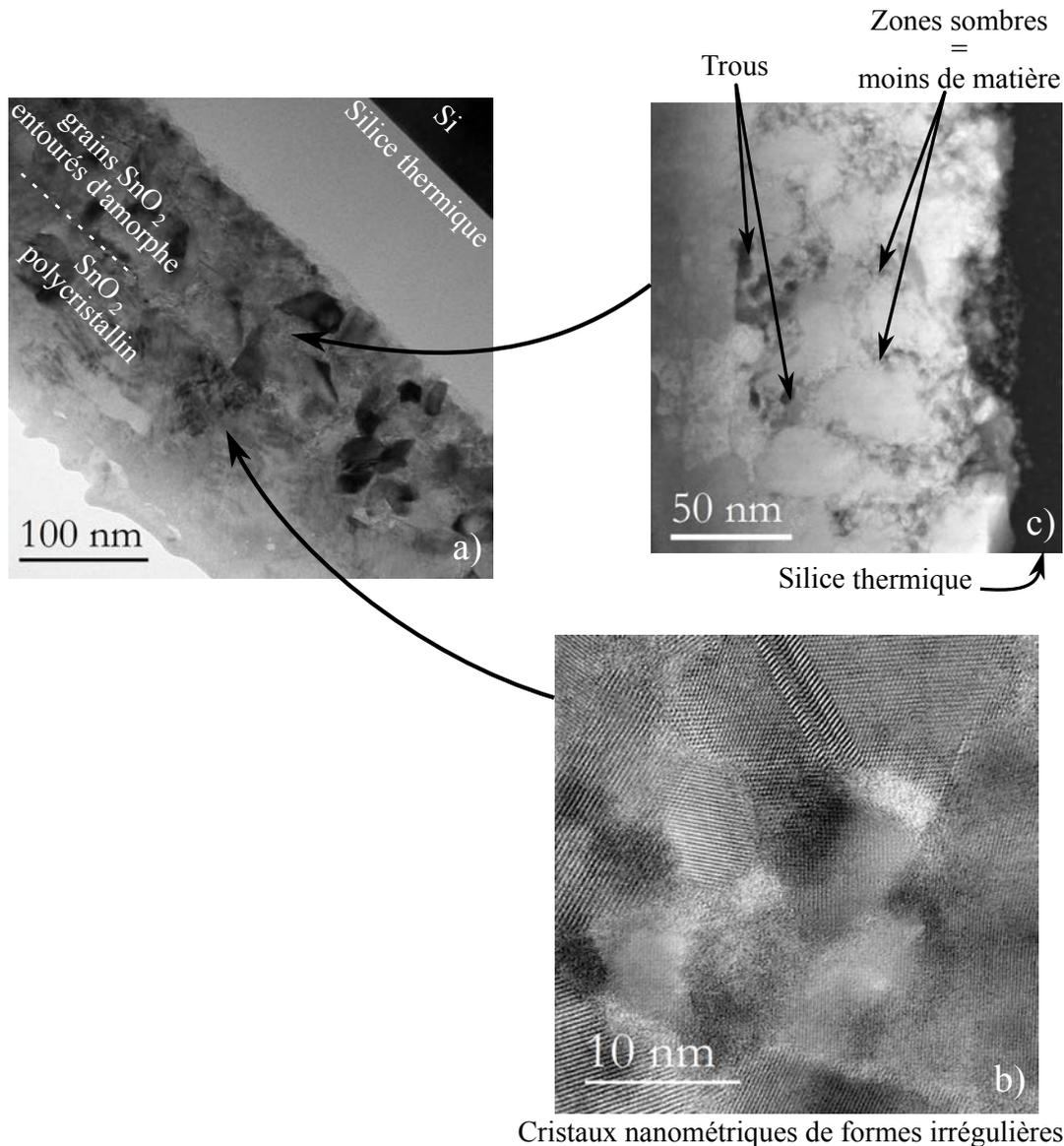
(zones claires sur l'image STEM-HAADF figure 72-d). Après avoir vu la microstructure complexe des films élaborés sur silicium cristallin, il apparaît nécessaire d'insérer une barrière de diffusion entre le film d'oxyde d'étain et le silicium.



**Figure 72 – Analyse microstructurale au MET/STEM à 200 kV d'une coupe transverse d'un film de SnO<sub>2</sub> dopé au Tb à 3 % at., recuit à 700°C sur substrat de Si. L'image a) est un cliché TEM champ clair réalisé à faible grandissement. Les champs clairs (b) et (c) ont été obtenus en haute résolution. Le champ sombre (d) a été réalisé en mode STEM-HAADF.**

La figure 73 présente la microstructure du même film élaboré durant la même évaporation sur substrat de silicium recouvert d'une couche de silice thermique. Ils possèdent donc une concentration en Tb (3 % at.) et un historique thermique (recuit à 700°C) identiques. Le champ clair figure 73-a montre que la couche de silice joue avec succès le rôle de barrière de diffusion du silicium. De ce fait, la couche d'oxyde d'étain apparaît bien plus compacte et homogène. A plus fort grandissement, on identifie que le film est composé de deux microstructures différentes. Entre la surface et la moitié de la couche environ, SnO<sub>2</sub> semble être cristallisé sous forme de gros grains compacts et irréguliers (figure 73-b). Dans la seconde moitié, côté substrat, les grains de SnO<sub>2</sub> sont plus petits et réguliers, avec un diamètre moyen situé entre 30 et 40 nm. Sur l'image STEM-HAADF (figure 73-c), il apparaît que dans la partie la plus

proche du substrat, les grains de SnO<sub>2</sub> sont entourés de zones sombres. Ces zones possèdent donc un Z moyen beaucoup plus faible que l'oxyde d'étain. Deux interprétations sont possibles. Soit il s'agit de silice, ce qui signifie que la barrière de diffusion est inefficace. Soit ces zones correspondent à une absence de matière, indiquant un matériau poreux aux joints de grain. Pour comprendre cette microstructure, il est nécessaire d'aller identifier la composition chimique du matériau amorphe qui entoure les cristaux de SnO<sub>2</sub>. D'après nos hypothèses, il pourrait s'agir d'un matériau riche en terbium, qui aurait ségrégré aux joints de grains lors de la croissance de SnO<sub>2</sub>.

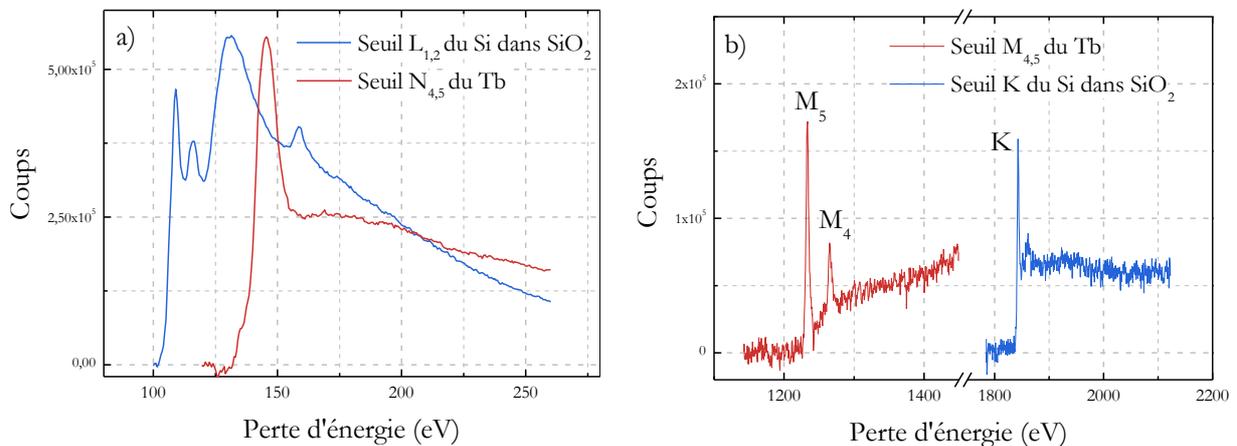


**Figure 73 - Images MET et STEM réalisées à 200 kV d'une couche mince de SnO<sub>2</sub> dopée avec 3 % at. de Tb, déposée sur un substrat de silicium oxydé puis recuite pendant à 700°C. L'image MET champ clair (a) a été obtenu à faible grandissement. Le champ sombre (b) a été réalisé en mode STEM-HAADF. Le champ clair (c) est une image MET haute résolution.**

Bien que la caractérisation structurale ait révélé la cristallisation d'une phase orthorhombique d'oxyde stannique dans les films dopés et recuits à  $700^\circ\text{C}$ , l'étude microstructurale au MET/STEM n'a pas permis de déterminer où cristallisait cette phase.

#### 4.1.3.2 Localisation des ions $\text{Tb}^{3+}$ par spectroscopie de perte d'énergie des électrons

Toutes les études microstructurales existantes sur les films minces d'oxyde d'étain dopés avec des terres rares, principalement réalisées au MEB et au MET, se concentrent sur la cristallisation de l'oxyde d'étain et l'évolution de la dimension des cristallites. Ces études supposent donc que les dopants sont incorporés à l'intérieur de l'oxyde d'étain de manière indirecte, en analysant l'évolution du paramètre de maille de  $\text{SnO}_2$  avec la concentration de dopant (grâce à la DRX). Nous allons montrer dans cette partie que la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS), dans un MET, est un outil efficace pour déterminer la localisation de la terre rare dans le film, de manière directe.



**Figure 74 – Spectres de perte d'énergie expérimentaux mesurés sur de la silice (bleu), ainsi qu'une zone riche en Tb (rouge). Le premier spectre présente les seuils  $L_{1,2}$  du Si et  $N_{4,5}$  du Tb (a), le second les seuils K du Si et  $M_{5,4}$  du Tb (b). Seule la zone spectrale 1200-2100 eV est adaptée pour cartographier ces deux éléments.**

L'étude structurale a montré que le Tb cristallisait en  $\text{Sn}_2\text{Tb}_2\text{O}_7$  à  $1100^\circ\text{C}$  avec une concentration de 7 % at. Si nous supposons que les ions de Tb sont dispersés uniformément dans la matrice lors de l'élaboration, il est probable que les dopants, et le Tb en particulier, puisse se déplacer dans la matrice durant le processus d'oxydation, à des températures inférieures à  $1100^\circ\text{C}$ . D'autre part, nous avons montré que la microstructure des films minces d'oxyde d'étain dopé au Tb est très différente, selon que le film soit élaboré sur substrat de silicium brut ou recouvert de silice thermique. Il est donc possible que la réaction d'oxydo-réduction de l'oxyde d'étain par le silicium, et la diffusion de silice qui en découle, joue un rôle significatif dans la localisation de la terre rare dans le film. Pour répondre à ces questions, des cartographies chimiques STEM-EELS ont été réalisées sur des films dopés au Tb (3 % at.) et recuits à  $700^\circ\text{C}$ , sur substrat recouvert ou non de silice thermique.

L'une des difficultés de telles mesures est que les signaux de perte d'énergie de certains éléments peuvent se superposer, rendant impossible la cartographie chimique. C'est notamment le cas des seuils les plus intenses du Tb (N<sub>4,5</sub>) et du Si (L<sub>1,2</sub>), dans la gamme d'énergie comprise entre 100 et 200 eV. Pour illustrer ce problème, ces deux seuils mesurés sur des films d'oxyde d'étain sont présentés sur la figure 74-a. Ainsi, en réalisant les mesures de perte d'énergie sur ces seuils, il serait impossible de réaliser une cartographie fiable pour ces deux éléments. Ce sont donc les seuils M<sub>5,4</sub> et K, moins intenses, qui ont été respectivement mesurés pour le Tb et le Si. La figure 74-b représente ces deux seuils, mesurés sur une zone riche en terbium et en silice. Ils sont donc adaptés pour identifier sans ambiguïté chacun de ces éléments. En EELS, le signal décroît de manière importante en fonction de la perte d'énergie. En outre, les seuils M<sub>5,4</sub> de l'étain et K de l'oxygène sont séparés de plusieurs centaines d'électronvolts des seuils M<sub>5,4</sub> du terbium et K du silicium. Ainsi, pour obtenir des spectres exploitables, il a fallu utiliser la fonction « *dual-EELS* » du microscope, pour effectuer les mesures sur deux gammes d'énergie distinctes avec un temps d'acquisition différent. La première gamme spectrale choisie est comprise entre 350 et 1374 eV pour mesurer les seuils M<sub>5,4</sub> de Sn et K de l'O, respectivement à 485 et 532 eV. La seconde gamme de perte d'énergie est fixée entre 1100 et 2124 eV, afin de mesurer les seuils M<sub>5,4</sub> du Tb et K du Si. Le détecteur comporte 2048 canaux, pour une résolution de 0,25 eV par canal.

La figure 75 présente les mesures STEM-EELS réalisées sur toute l'épaisseur d'un film contenant 3 % at. de terbium et déposé sur un substrat de silicium. Etant donné l'inhomogénéité de la microstructure du film déposé sur silicium, les mesures ont été réalisées dans la totalité de l'épaisseur du film. Cette dernière a été divisée en quatre zones (numérotées sur l'image STEM-HAADF) afin d'augmenter la précision des mesures tout en diminuant le temps d'analyse, pour éviter les dérives. Le temps d'exposition par pixel a été choisi à 0,5 seconde, afin d'éviter la destruction de l'échantillon sous le faisceau électronique focalisé, tout en mesurant un signal suffisant. Pour chaque zone numérotée, l'image en champ sombre annulaire réalisée durant l'acquisition des spectres de perte d'énergie est présentée. Ces images permettent notamment d'observer que les dérives de l'échantillon ont correctement été compensées. A chaque zone numérotée correspond un spectre-image associé aux deux gammes d'énergie mesurées. Les cartographies chimiques sont réalisées de la manière suivante. Dans chacun des spectres=images, le seuil associé à chaque élément est extrait, puis utilisé pour recomposer une image donc le contraste est directement lié à l'intensité du seuil. Les cartographies ont été réalisées sur les seuils M<sub>4,5</sub> de l'étain (479,5-519,5 eV), M<sub>5</sub> du terbium (1227-1240 eV) et K du silicium (1838,5-1853,5 eV). Pour ces images, le contraste de chaque pixel est lié au nombre de coups mesurés pour chacun des seuils, et donc au nombre d'atomes présents dans la zone sondée. Enfin, la dernière image correspond à la superposition des cartographies de chaque élément avec une couleur différente attribuée à chaque élément. L'étain est représenté en rouge, le terbium en vert et le silicium en bleu. Voici les résultats obtenus pour chaque zone de mesure :

- *Zone 1* : le spectre-image caractérise la surface du film. Si l'on s'intéresse à la cartographie du Si, on observe que la silice diffuse jusqu'à 70 nm de la surface du film. Le Tb est réparti de manière inhomogène, avec une zone de surconcentration aux joints des grains présents à la surface du film.
- *Zone 2* : la zone de mesure correspond à l'interface entre les gros grains et les petits grains d'oxyde d'étain. En particulier, les cartographies montrent que le Tb ne se présente plus sous forme d'agrégats mais est réparti de façon homogène lorsque les grains de SnO<sub>2</sub> sont gros.
- *Zone 3* : ce spectre-image a été obtenu dans la région où les grains de SnO<sub>2</sub> cristallisés sont entourés de silice. L'observation des cartographies de chaque élément révèle d'une part que la silice se situe exclusivement là où l'étain est absent. Les zones sombres observées en STEM-HAADF correspondent donc à de la silice. On observe également que le Tb est présent dans quasiment toute la région sondée, avec des zones de surconcentration. D'autre part, la superposition des cartographies du Tb avec celles du Sn montre que le signal du Tb est plus fort où le signal de l'étain l'est moins. Ensuite, la superposition des cartographies de Tb et Si montre que le dopant ne se situe pas non plus dans les zones riches en Si. On peut donc conclure que le Tb se place à l'interface entre la silice et l'oxyde d'étain.
- *Zone 4* : ce spectre-image a été mesuré à l'interface entre la couche et le substrat de silicium. Il apparaît sur les cartographies que la zone est majoritairement composée de silice. Les agrégats d'atomes lourds identifiés en STEM-HAADF sont ici clairement identifiés comme étant du Sn et du Tb. Les superpositions RVB des images indiquent que les agrégats sont tous composés d'étain et de terbium.

La figure 76 présente les spectres caractéristiques des seuils M<sub>5,4</sub> de l'étain, K de l'oxygène, M<sub>5,4</sub> du terbium et K du silicium, pour les quatre zones étudiées. Les spectres correspondent au signal du repère inscrit sur les images RVB. Les spectres de l'image 1 illustrent l'absence de silice à la surface du film. Le seuil K de l'oxygène présente alors des structures fines correspondantes à la signature de SnO<sub>2</sub> entre 530 et 536 eV. Un faible signal du terbium est également enregistré dans cette zone. La zone 2 présente le spectre d'une zone riche en silice, contenant du terbium. La disparition de la structure fine sur le seuil K de l'oxygène montre que la zone ne contient pas ou très peu de SnO<sub>2</sub>. La zone 3 illustre le fait que les spectres correspondant aux agrégats de terbium présentent également un signal de SnO<sub>2</sub> et de silice. Enfin, dans la zone 4, les spectres correspondent aux agrégats de terbium et d'étain dans la silice.

Finalement, nous pouvons dire que lorsque le substrat n'est pas recouvert de silice, les ions Tb<sup>3+</sup> se présentent sous forme d'agrégats. Ceux-ci se situent préférentiellement aux joints de grains ou à l'interface entre les grains de SnO<sub>2</sub> et la silice. En particulier, des agrégats riches en

terbium et en étain sont présents dans la couche de silice issue de la réduction de l'oxyde d'étain par le silicium.

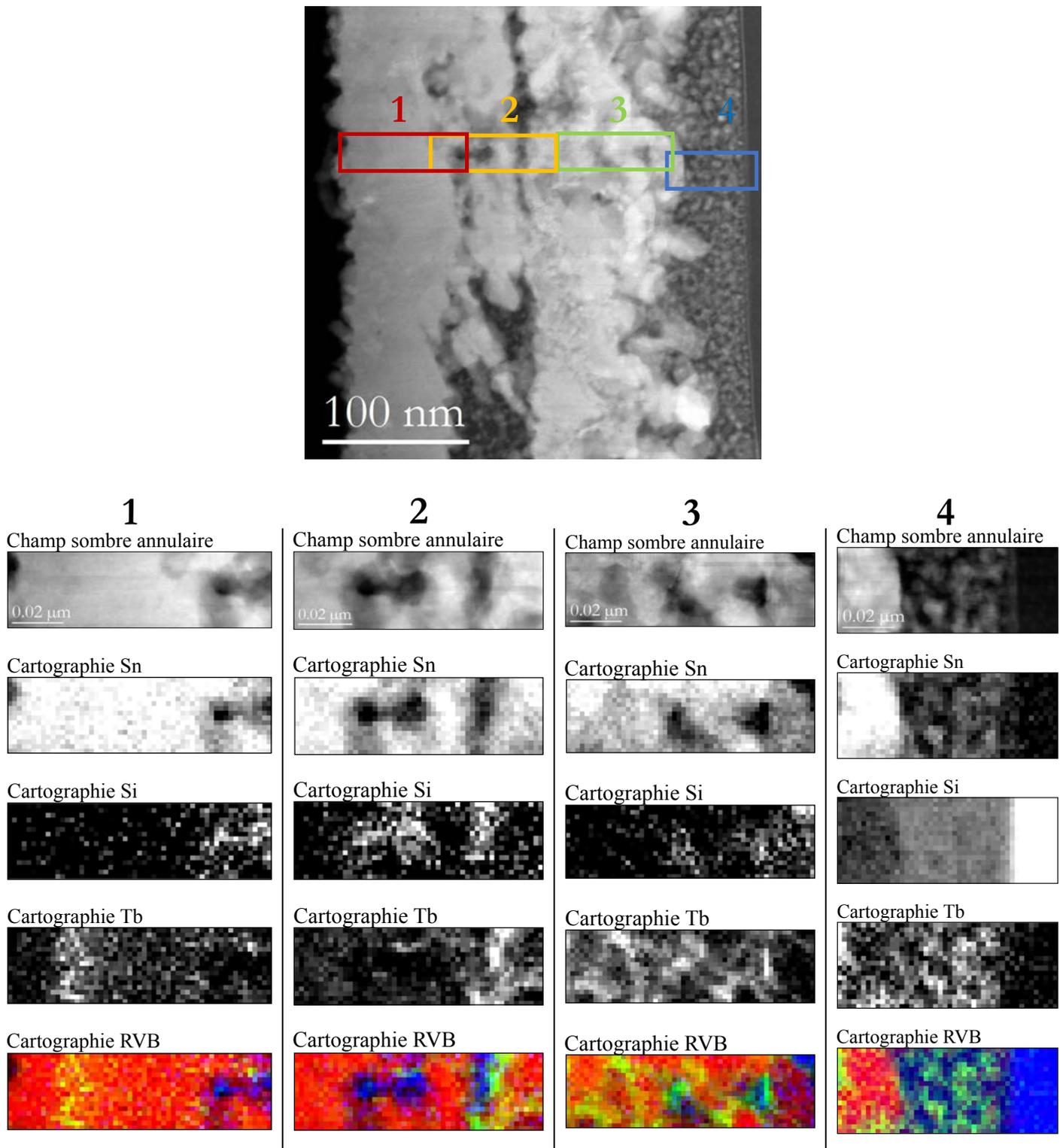


Figure 75 – Cartographies STEM-EELS à 200 kV du film de SnO<sub>2</sub> dopé Tb 3 % at. déposé sur silicium brut et recuit à 700°C. Les éléments cartographiés sont le Sn, le Si et le Tb. La superposition et la coloration des images de l'étain (rouge), du terbium (vert) et du silicium (bleu) révèlent que le Tb semble se positionner préférentiellement aux joints de grains (4) ou à l'interface entre SnO<sub>2</sub> et la silice.

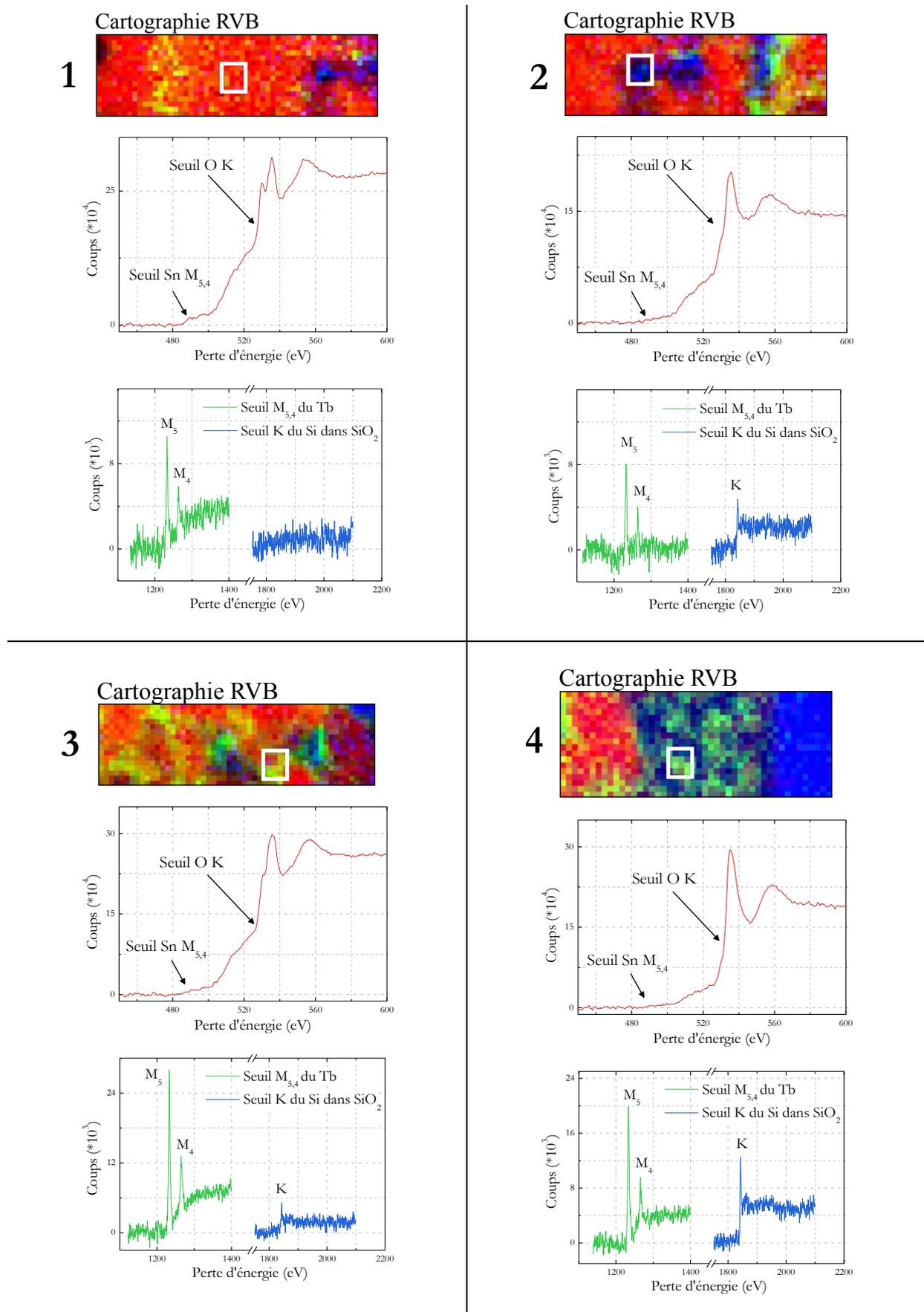


Figure 76 – Spectres EELS caractéristiques des seuils M<sub>5,4</sub> de l'étain, K de l'oxygène, M<sub>5,4</sub> du terbium et K du silicium, pour les quatre zones étudiées.

Les données obtenues sur le film élaboré sur substrat de silicium recouvert de silice thermique (figure 77). Pour ces mesures, le film présentait une moins bonne stabilité sous le faisceau électronique focalisé, le temps de mesure par pixel a donc été abaissé. En outre, les cartographies du Tb des mesures 2 et 3 ont été réalisées sur les seuils N<sub>4,5</sub> (entre 133,5 et 158,5 eV), en raison de l'absence de silicium dans le film. Les résultats obtenus sont les suivants :

- *Zone 1* : Ce spectre-image, réalisé à faible grandissement, a pour but de prouver que la réaction d'oxydo-réduction entre le film et le substrat a été stoppée par la barrière de diffusion. Les cartographies montrent que d'une part, l'étain n'apparaît pas dans la silice, et d'autre part que le silicium n'a pas diffusé dans la couche d'oxyde d'étain. Dans la cartographie de Si, les quelques pixels qui apparaissent clairs dans le film sont dus au bruit.
- *Zone 2* : Ce spectre-image correspond à la zone où la couche d'oxyde d'étain est la plus compacte, proche de la surface. Les cartographies du Sn et du Tb montrent que le Tb est réparti de manière homogène, avec une surconcentration aux joints de grains à l'extrême surface. Néanmoins, le Tb est présent en faible quantité dans cette zone de la couche, comme le précise la figure 78-2.
- *Zone 3* : La zone moins dense du film, et plus proche du substrat, présente une répartition différente des ions Tb<sup>3+</sup>. Les cartographies montrent que peu de signal de Tb est mesuré dans les grains d'oxyde d'étain. A l'inverse, les joints de grains où le signal de l'étain est faible montrent une forte signature du Tb. Cette observation est plus facilement visible si l'on superpose les cartographies du Sn et du Tb.

Ces résultats montrent donc que la barrière de diffusion de silice qui recouvre le silicium est efficace et empêche la réduction de l'oxyde d'étain par le silicium. En ce qui concerne la répartition des ions Tb<sup>3+</sup> dans le film, toutes les cartographies montrent que le terbium se place préférentiellement aux joints de grains de SnO<sub>2</sub>. La figure 78 présente les spectres caractéristiques des seuils M<sub>4,5</sub> de l'étain, K de l'oxygène, M<sub>4,5</sub> du terbium et K du silicium, pour les trois zones étudiées. Les spectres correspondent au signal du repère inscrit sur les images RVB. Les premiers spectres de la zone 1 montrent qu'aucun signal de silice n'est enregistré, même très proche de l'interface avec la silice thermique. Dans la zone 2, les spectres illustrent le faible signal de terbium mesuré dans la zone où SnO<sub>2</sub> est le plus compact. Enfin, les spectres de la zone 3 correspondent à une zone riche en terbium, où un signal de l'étain est tout de même mesuré. Nous pouvons donc conclure que les zones sombres observées sur les images STEM-HAADF de la figure 73-c correspondent à des zones riches en Tb. Comme le Tb possède un Z plus élevé que celui de l'oxyde d'étain, nous pouvons conclure que les grains de SnO<sub>2</sub> sont entourés de matériau poreux riche en Tb dans la zone la plus proche du substrat. La formation de la phase pyrochlore pourrait donc être possible aux joints de grains.

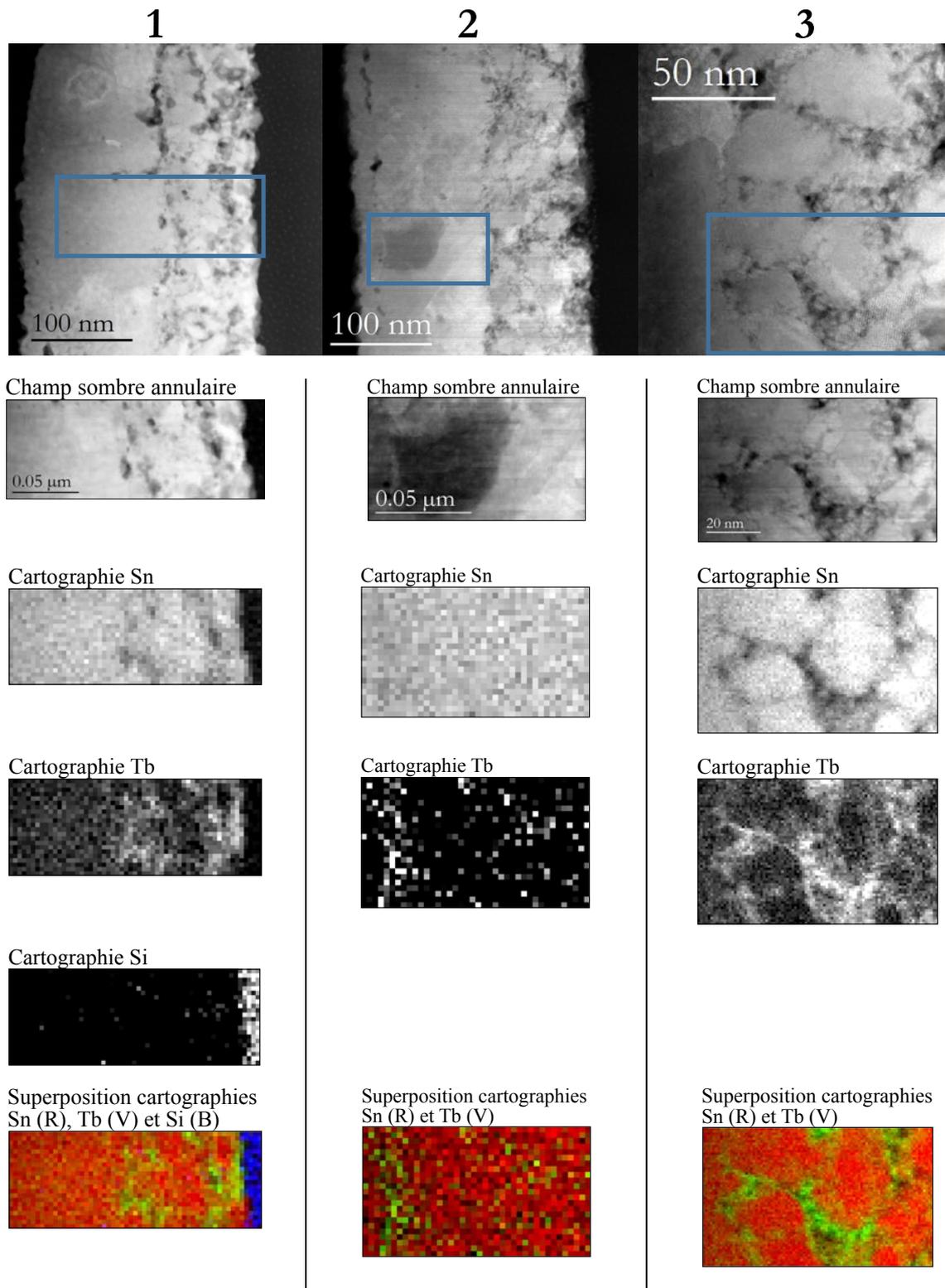
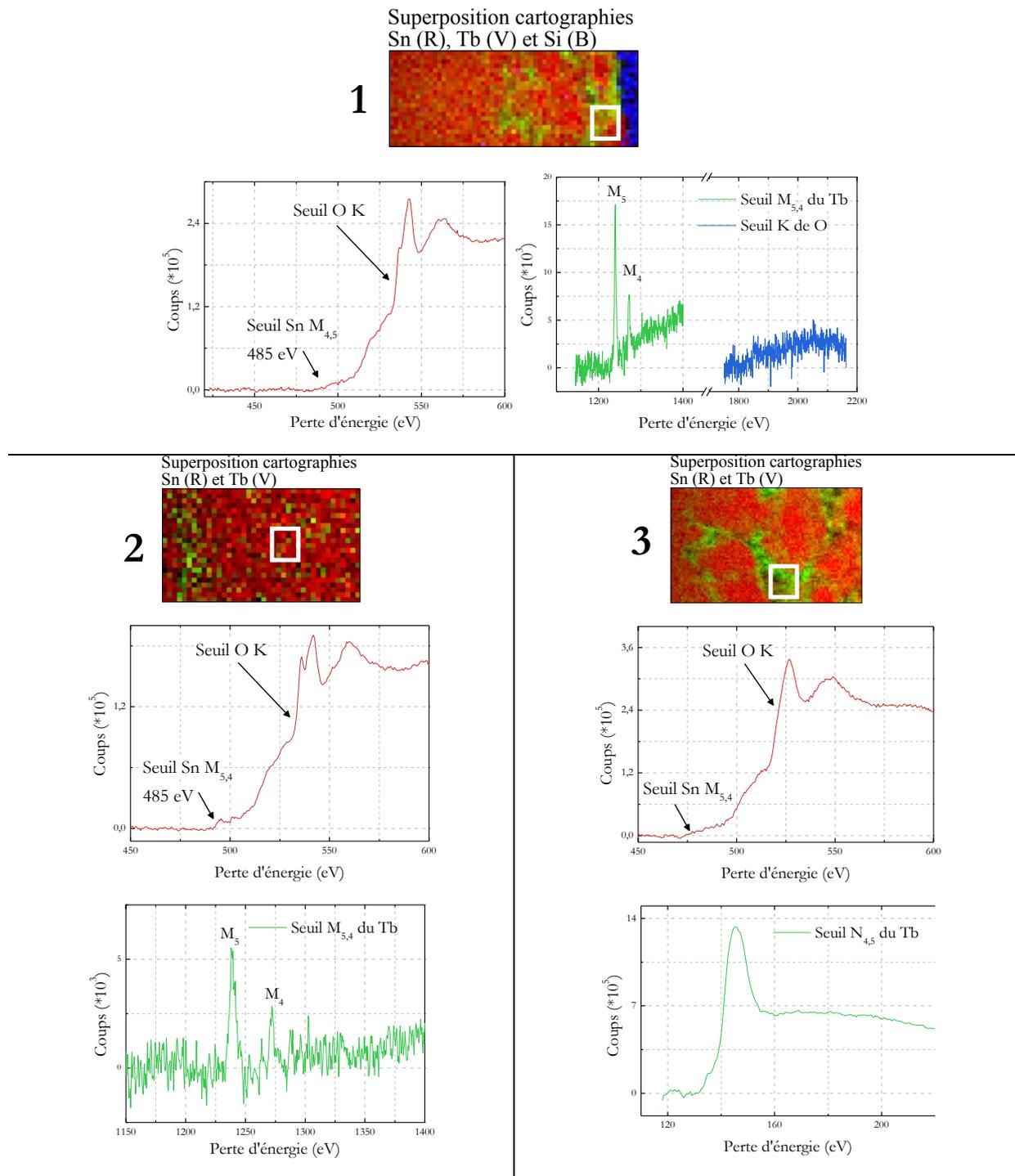


Figure 77 – Cartographies STEM-EELS à 200 kV du film de SnO<sub>2</sub> dopé Tb 3 % at. déposé sur silicium recouvert de silice thermique et recuit à 700°C. Les éléments cartographiés sont le Sn, le Si et le Tb. La superposition et la coloration des images du Sn (rouge), du Tb (vert) et du Si (bleu) révèlent que le Tb se positionne préférentiellement aux joints de grains (3).



**Figure 78 – Spectres EELS caractéristiques des seuils M<sub>4,5</sub> de l'étain, K de l'oxygène, N<sub>4,5</sub> et M<sub>4,5</sub> du terbium et K du silicium, pour les quatre zones étudiées.**

Quel que soit le type de substrat utilisé, il apparaît que les cartographies STEM-EELS réalisées sur les films minces d'oxyde d'étain dopé avec 3 % at. de terbium après un recuit à 700°C mènent à la même conclusion. Pour une telle concentration en terbium, la majorité des atomes dopants ne se place pas au sein des grains cristallisés d'oxyde d'étain mais dans les défauts structuraux de la matrice que sont les joints de grain. Il semblerait que la diffusion de silice ne joue pas un rôle important dans la position des atomes de terbium dans le film. Nous avons toutefois montré que le terbium se plaçait également à l'intérieur de la silice.

#### 4.1.4 Bilan des analyses structurale et microstructurale

L'analyse structurale des films de SnO<sub>2</sub> dopés avec du Ce, du Tb ou de l'Yb a permis d'observer que, quelle que soit la terre rare, les propriétés structurales et microstructurales des films étaient significativement modifiées pour des concentrations importantes, au-delà de 1% at. En particulier, il a été montré que le substrat utilisé influait grandement sur la microstructure du film après recuit.

La microstructure a été abordée à travers une étude des sections transverses en MET des films recuits à 700°C et dopés au terbium (3 % at.) déposés sur substrats de silicium brut et recouvert de silice. Cette analyse microstructurale a mis en évidence que les films élaborés sur substrat de silicium cristallin brut présentaient une diffusion très importante de silice dans la majorité de la couche. Cette diffusion, issue de la réaction d'oxydo-réduction entre le silicium et l'oxyde d'étain conduit donc à un film à la microstructure très inhomogène et difficilement prévisible. A l'inverse, l'étude des films élaborés sur substrat de silicium cristallin recouvert de silice montrent que la silice joue bien un rôle de barrière de diffusion. Dans les deux films, l'hypothèse de ségrégation de la majorité du terbium hors des grains de SnO<sub>2</sub> a été confirmée par des mesures STEM-EELS. Il a été montré que le terbium se plaçait préférentiellement aux joints de grains de SnO<sub>2</sub>, en l'absence de silice. Dans les films contenant de la silice, le terbium se place essentiellement à l'interface entre la silice et l'oxyde d'étain, mais est aussi présent dans la silice. Dans les deux cas, ces zones riches en terbium pourraient favoriser la formation de stannate de terbium Tb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> de structure pyrochlore. En effet, l'étude particulière de films fortement dopés et recuits à haute température a montré que les conditions d'élaboration pouvaient être favorables à la formation de stannate de terre rare TR<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> de structure pyrochlore. Cette phase a aussi été identifiée par spectroscopie d'absorption infrarouge.

Les mesures de diffraction des rayons X ont également prouvé que le dopage entraînait une modification du processus d'oxydation de SnO, en favorisant la cristallisation d'une phase orthorhombique de SnO<sub>2</sub>. La répartition des phases rutile et orthorhombique dans le film n'a cependant pas pu être clarifiée par la microscopie électronique à transmission.

## 4.2 Caractérisation par spectroscopie de photoluminescence des films dopés au cérium

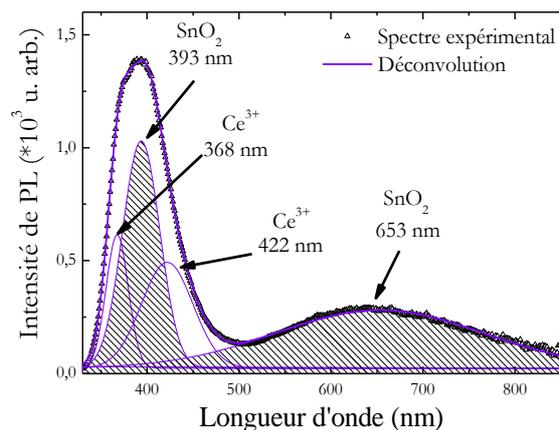
La section précédente nous a montré qu'un dopage au-delà de 1% at. modifiait de manière significative les propriétés structurales et microstructurales des films minces de SnO<sub>2</sub>. Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés optiques des films de SnO<sub>2</sub> dopés avec du cérium. Seuls des substrats de silicium brut ont été utilisés. Cependant, la microstructure de ces films n'a pas été étudiée comme les films dopés au terbium. Ainsi, nous ferons l'hypothèse que la microstructure des films dopés au cérium est similaire à celle des films dopés au terbium, et que la silice diffuse dans la majorité du film après un recuit à 700°C ou plus. Dans cette section, les

propriétés de luminescence des ions Ce<sup>3+</sup>, pour différentes concentrations en cérium et différentes températures de recuit sont présentées. La spectroscopie d'excitation de photoluminescence est utilisée pour comprendre les mécanismes d'excitation des ions Ce<sup>3+</sup>.

### 4.2.1 Activation optique des ions Ce<sup>3+</sup>

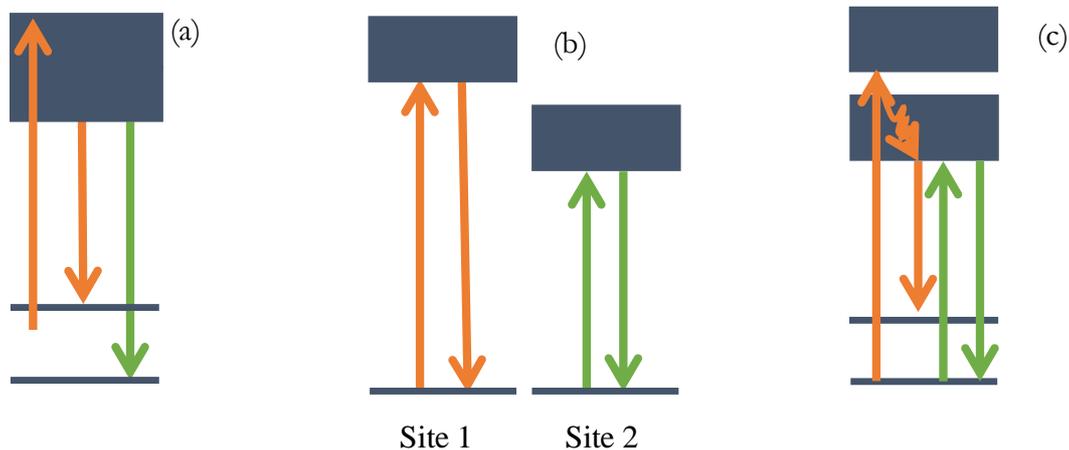
Un spectre de photoluminescence typique d'un film d'oxyde d'étain dopé au Ce (5 % at.) recuit à 900°C, pour lequel l'émission du cérium est mesurée, est présenté sur la figure 79. L'excitation à 325 nm permet l'excitation directe des ions Ce<sup>3+</sup>. Le spectre a été déconvolué car SnO<sub>2</sub> possède une bande d'émission liée aux défauts autour de 400 nm. Cette déconvolution permet de mettre en évidence quatre bandes d'émission centrées à 368, 393, 422 et 653 nm. Les deux bandes à 393 et 653 nm correspondent à l'émission de SnO<sub>2</sub> (rayées sur la figure). La bande de luminescence à 393 nm paraît exaltée par rapport à celle des films de SnO<sub>2</sub> purs étudiés dans le premier chapitre. Ce phénomène d'exaltation est attribué au dopant et a déjà été observé pour du SnO<sub>2</sub> dopé au cérium [107], au manganèse [107], ou au terbium [109]. La section 4.3.2.4 discutera plus précisément de l'origine de cette bande, et de son évolution avec la quantité de dopant. Les deux bandes centrées à 368 et 422 nm sont attribuées à l'émission des ions Ce<sup>3+</sup>. Pour les films dopés au Ce, la luminescence de la matrice se superpose à celle du Ce dans le domaine bleu-violet.

Ces résultats sont différents des études reportées sur le dopage au cérium des oxydes d'étain. La littérature est assez unanime sur les propriétés de luminescence du Ce dans SnO<sub>2</sub>, avec une bande d'émission située entre 460 et 470 nm [47, 106, 107]. La luminescence attribuée aux ions Ce<sup>3+</sup> à 368 et 422 nm ne peut donc pas être attribuée à des ions isolés dans les grains de SnO<sub>2</sub>. Cela pourrait signifier que la luminescence mesurée provient du cérium présent dans la silice.



**Figure 79 - Spectre de photoluminescence continue sous une excitation laser à 325 nm d'une couche mince de SnO<sub>2</sub> dopée avec 5 % at. de Ce et recuite à 900°C. Le spectre a été déconvolué pour mettre en évidence l'émission du Ce à 368 nm et 422 nm. Les bandes grisées à 393 et 653 nm correspondent à l'émission de la matrice.**

Généralement, l'émission des ions Ce<sup>3+</sup> se compose de deux larges bandes d'émission dans la région bleue/proche UV du spectre électromagnétique. Comme les ions Ce<sup>3+</sup> ont une configuration électronique  $4f^1$ , le niveau fondamental est constitué du doublet  $^2F_{5/2}$  et  $^2F_{7/2}$ . L'état excité de plus basse énergie est de configuration  $5d$ . Les transitions mesurées à 368 et 422 nm pourraient donc être attribuées à des recombinaisons radiatives des niveaux  $5d$  vers les niveaux  $4f$ . Toutefois, l'existence de deux bandes de luminescence associées aux ions Ce<sup>3+</sup> peut avoir une autre origine. Les niveaux  $5d$  des ions Ce<sup>3+</sup> sont sensibles au champ cristallin et donc, les transitions  $5d \rightarrow 4f$  seront affectées par la modification de leur environnement. Deux sites différents dans la matrice qui permettent la luminescence des ions dopants peuvent également expliquer ces deux bandes de luminescence. Ces aspects de la luminescence du Ce ont été abordés dans la thèse de J. Weimmerskirch-Aubatin [157], dans des couches minces d'oxyde de silicium. Il a été montré que dans ces systèmes, le cérium présent sous forme d'ions isolés ou de silicate (Ce<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) émet intensément dans le bleu (400 nm).



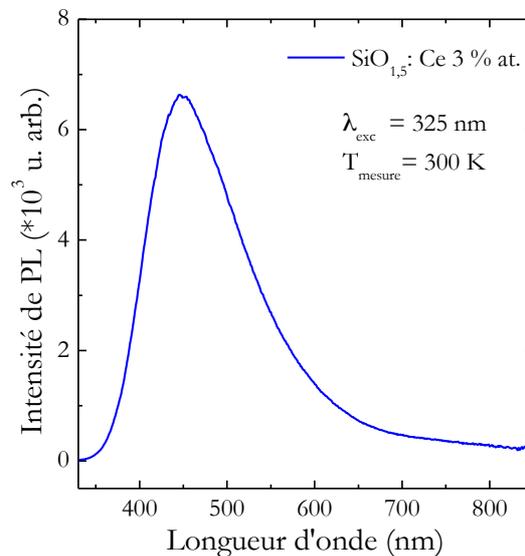
**Figure 80 – Schémas des mécanismes d'émission possibles du cérium. (a) Niveau fondamental multiple. (b) Présence de deux sites. (c) Dégénérescence des niveaux  $5d$  [157].**

La figure 80 résume les différents mécanismes d'émission possibles expliquant l'origine des deux bandes attribuées au Ce :

➤ (a) Une levée de dégénérescence du niveau fondamental permettrait une recombinaison des niveaux excités  $5d$  vers deux niveaux. Pour que cette hypothèse soit vérifiée, il faut une différence d'énergie suffisamment faible pour que les deux niveaux puissent être peuplés à température ambiante. Dans ce cas, les deux niveaux seront peuplés et nous pourrions sonder les transitions  $^2F_{5/2} \rightarrow 5d$  et  $^2F_{7/2} \rightarrow 5d$ . L'écart d'énergie mesuré entre la bande à 368 nm et celle à 422 nm est d'environ  $3500 \text{ cm}^{-1}$ , soit 0,43 eV. L'écart constaté dans d'autres matrices d'oxyde entre la transition  $^2F_{7/2} \rightarrow 5d$  et la transition  $^2F_{5/2} \rightarrow 5d$  est d'environ  $2000 \text{ cm}^{-1}$  (0,25 eV) [182, 183]. Cette hypothèse est donc peu probable.

➤ (b) Deux bandes d'émission différentes peuvent aussi correspondre à deux environnements chimiques différents du cérium. Dans les films étudiés, quatre sites d'émission sont possibles, à savoir les ions de Ce<sup>3+</sup> (i) isolés dans la matrice SnO<sub>2</sub>, (ii) agrégés en phase pyrochlore, (iii) isolés dans la silice ou (iv) agrégés en phase de silicate de cérium. A chaque environnement correspond un champ cristallin différent et donc une énergie de transition différente. Les deux contributions étant indépendantes, les intensités de chaque bande dans le spectre d'excitation seront indépendantes. Cependant, l'émission de PL de chacun de ces deux sites se fera à deux longueurs d'onde différentes, ce qui causera la présence de deux bandes dans le spectre de photoluminescence du cérium.

➤ (c) Un autre scénario similaire correspondrait à une levée de dégénérescence de la bande 5*d* du cérium. Celle-ci est très sensible au champ cristallin, qui peut provoquer une levée de dégénérescence, ce qui va rendre possible l'excitation vers deux bandes d'énergies distinctes. Ces deux bandes étant proches, il existe des effets de relaxation intra-bande de proche en proche, et il n'y a qu'une bande d'émission de photoluminescence. Blasse et al. [183] ont mesuré que l'éclatement des niveaux 5*d* dépendait fortement de la matrice, variant de 7000 à 14000 cm<sup>-1</sup> pour les différentes matrices cristallines d'oxyde qu'ils ont étudiées, ce qui est supérieur à l'écart de 3500 cm<sup>-1</sup> mesuré sur la figure 79. Des mesures de photoluminescence d'excitation sont nécessaires pour valider ce scénario.



**Figure 81 - Spectres de photoluminescence continue d'un film mince de SiO<sub>1,5</sub> dopé au Ce (3 % at.) et recuits à 1100°C [157].**

Avec l'hypothèse d'une microstructure complexe similaire aux films dopés au terbium, où les grains de SnO<sub>2</sub> sont entourés de silice, la position des ions Ce<sup>3+</sup> serait au niveau des joints de grain ou dans la silice. Afin de vérifier si la luminescence provient des ions Ce<sup>3+</sup> dans la silice, le spectre d'émission du cérium dans les films d'oxyde d'étain a été comparé avec celui mesuré sur une couche mince d'oxyde de silicium dopé au cérium issu des travaux de

J. Wermmerskirch-Aubatin [157]. La figure 81 représente le spectre de photoluminescence typique d'un film mince de SiO<sub>1,5</sub> dopé avec 3 % at. de cérium, recuit à 1100°C. Une bande de luminescence centrée à 425 nm est mesurée, qui est attribuée au cérium présent sous forme de silicate. Cette bande correspond à celle mesurée dans les films d'oxyde d'étain déposé sur silicium et recuits à 900°C.

La luminescence à 368 nm pourrait être attribuée aux ions Ce<sup>3+</sup> de la phase pyrochlore Ce<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Cependant, aucune étude des propriétés de luminescence de cette phase n'a été reportée dans la littérature. Les propriétés d'émission du cérium ont été étudiées dans une poudre de La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, de structure pyrochlore par Yang et al. [121]. Dans cette matrice hôte, le cérium se substitue au lanthane. Sur poudre de La<sub>1,94</sub>Ce<sub>0,06</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, deux bandes d'émission à 352 et 377 nm ont été mesurées sous une excitation à 332,5 nm. Elles sont attribuées aux transitions électroniques des niveaux *5d* vers les niveaux fondamentaux <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> et <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> des ions Ce<sup>3+</sup>. Ces bandes sont assez proches de celles que nous mesurons à 368 nm.

#### 4.2.2 Mécanismes d'excitation

La spectroscopie d'excitation de photoluminescence a été utilisée afin de tester les hypothèses que nous avons avancées concernant l'émission des ions Ce<sup>3+</sup>. Le film dopé à 5% de cérium a été excité avec une lampe xénon, de 250 à 345 nm. La détection a été réalisée à 368 et 422 nm, et correspond au maximum des deux pics de luminescence du cérium. Les spectres d'excitation de la figure 82 nous indiquent que les deux bandes d'émission possèdent une seule et même bande d'excitation, avec un maximum atteint à 320 nm. Ces spectres sont représentatifs de tous les films où les ions Ce<sup>3+</sup> sont optiquement actifs. Finalement, une seule bande d'excitation est mesurée sur les spectres d'excitation de photoluminescence. Les deux bandes mesurées à 368 et 422 nm seraient donc attribuées à une levée de dégénérescence du niveau fondamental par le champ cristallin (scénario de la figure 80-a). Il est toutefois impossible de déterminer si la luminescence provient du Ce présent dans la silice ou dans l'oxyde d'étain.

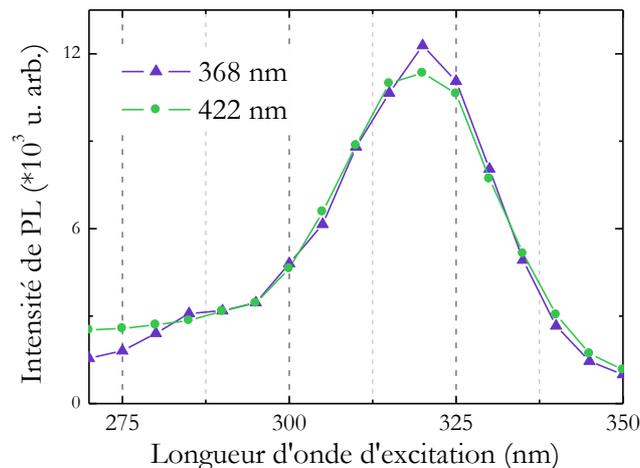
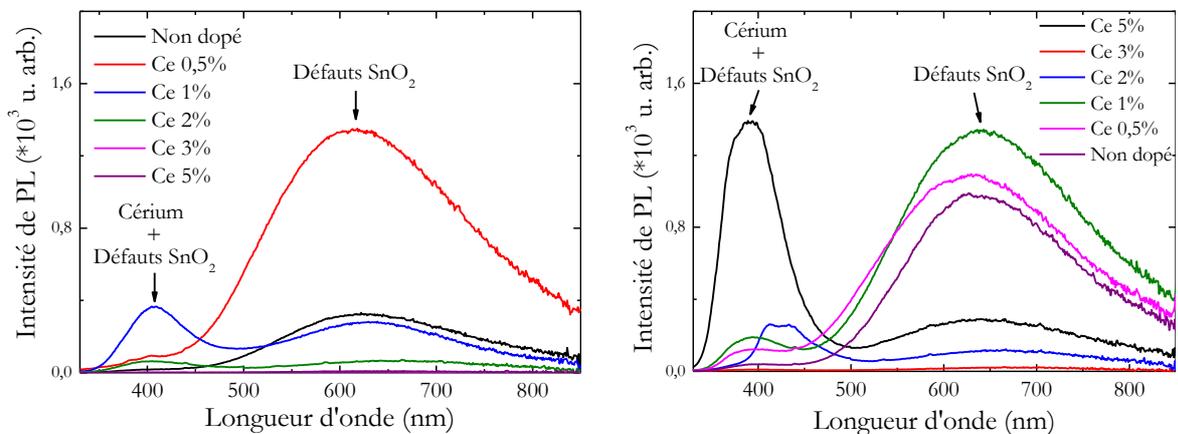


Figure 82 - Spectres de photoluminescence d'excitation de SnO<sub>2</sub> dopé au Ce (5% at.) et recuit à 900°C, pour les deux bandes attribuées au Ce<sup>3+</sup>, à 368 et 422 nm.

La bande d'excitation centrée à 320 nm correspond à l'excitation résonnante des niveaux  $4f$  aux niveaux  $5d$  des ions Ce<sup>3+</sup> dans le film. Cette bande est relativement large, puisque l'état final est la bande  $5d$ . Ainsi, aucun transfert efficace entre la matrice et les dopants n'est mesuré. Une telle bande d'excitation a été observée par de nombreux auteurs dans des matériaux contenant du cérium. Les électrons des couches  $5d$  du cérium sont sensibles à l'environnement chimique des ions, et la longueur d'onde d'émission peut varier en fonction de la matrice hôte. En effet, dans des alliages SiO<sub>x</sub> dopés au cérium, Weimmerskirch-Aubatin et al. [184] ont attribué deux bandes à 290 et 320 nm à la présence d'ions Ce<sup>3+</sup> isolés dans la matrice, ou agrégés en phase silicatée luminescente Ce<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. De nombreuses études ont été réalisées sur de la silice, qui ont permis de montrer des bandes d'excitation larges entre 200 et 350 nm [99, 185, 186, 187] ou une bande étroite centrée à 300 nm [188] ou 330 nm [189]. Finalement, cette comparaison avec la littérature est une preuve supplémentaire que la luminescence des ions Ce<sup>3+</sup> mesurés sur les films d'oxyde d'étain déposé sur silicium brut peut être attribuée aux ions qui ont diffusé dans la silice.

### 4.2.3 Influence des propriétés d'élaboration

L'influence de paramètres comme la température de recuit et la concentration en Ce a été étudiée sur les propriétés de luminescence des films. Les spectres des couches contenant différentes concentrations de cérium et recuits à 700°C et 900°C sont présentés sur les figures 83-a et b. Pour chacune des figures, l'échelle des intensités est identique.



**Figure 83 – Spectres de photoluminescence continue des couches de SnO<sub>2</sub> dopées au Ce recuites à 700°C (a) et 900°C (b) en fonction de la concentration en Ce.**

Aucune luminescence des films n'est mesurée pour des recuits à des températures inférieures à 500°C (spectres non présentés ici). A partir d'une température de recuit de 700°C il apparaît la large bande d'émission autour de 630 nm déjà observée dans les films non-dopés et attribuée aux défauts de la matrice. Cette bande, correspondant à une couleur jaune-orange, possède une forte intensité de luminescence plus importante pour de faibles dopages en Ce. Il est possible que le faible dopage favorise la création de défauts radiatifs. Ce phénomène est observé

sur les couches dopées à 0,5% et recuites à 700 et 900°C ainsi que celle contenant 1% de cérium, recuite à 900°C.

Pour les films contenant davantage de cérium, cette bande a une intensité variable dont il est difficile de définir une tendance. Les concentrations en Ce au-delà de 1% at. semblent néanmoins diminuer les propriétés de luminescences de la matrice. Il se pourrait que la formation d'agrégats riches en Ce permettent la création de chemins de recombinaison non radiatifs. Chang et al. [190] ont déjà observés de tels phénomènes en étudiant les propriétés de luminescence de l'euprotium dans du SnO<sub>2</sub> massif. Ils ont observé que l'intensité de PL attribuée aux défauts de la matrice augmentait d'un facteur deux pour une concentration de 2 % mol., avant de décroître pour de plus grandes concentrations. Ils ont toutefois observé que l'évolution de la luminescence attribuée aux défauts était corrélée avec celle des ions dopants. Cet aspect n'a cependant pas été discuté par les auteurs.

Pour des concentrations plus importantes de Ce, une bande apparaît autour de 400 nm dans la plupart des films recuits à 700 et 900°C. Il reste ici difficile d'attribuer cette bande à la luminescence des ions Ce<sup>3+</sup> car son intensité reste faible, et elle se superpose à une bande de défauts de la matrice. La couche contenant 5 % at. de cérium et recuite à 900°C présente par contre une bande très intense autour de 400 nm que l'on peut partiellement attribuer à la luminescence des ions cérium. Ce résultat est probablement dû à la diffusion de la silice dans la matrice d'oxyde d'étain, qui rend la microstructure du film très complexe. Cette microstructure rend probablement la reproductibilité des résultats très incertaine dans le cas du Ce, notamment car deux états de valence existent pour le Ce.

#### 4.2.4 Conclusions sur les propriétés d'émission du cérium

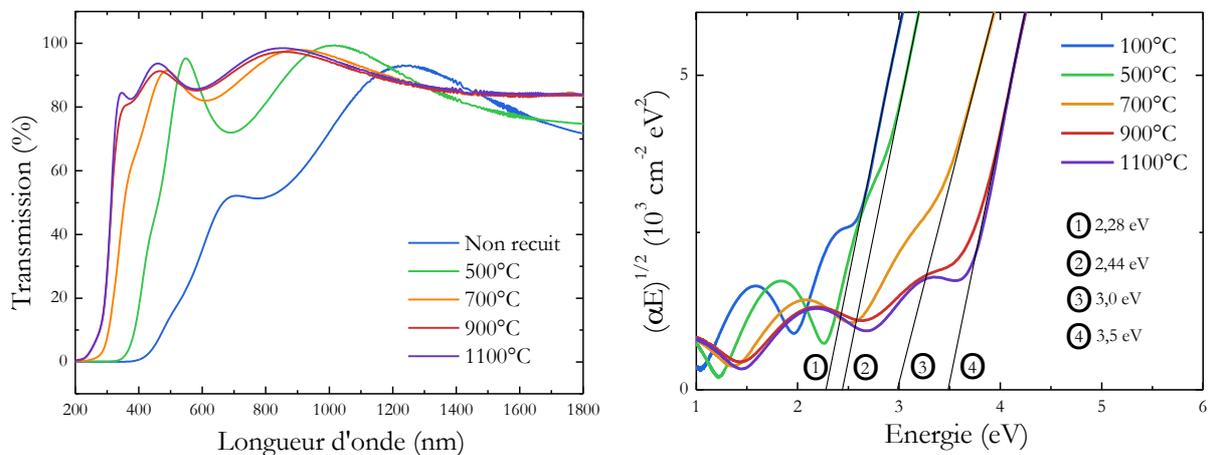
Les propriétés de luminescence des oxydes d'étain dopés au cérium ont été étudiées uniquement sur substrat de silicium brut. Le signal caractéristique du Ce a été mesuré pour des recuits de 700°C et 900°C. L'identification de l'émission du cérium s'est révélée difficile puisque son signal se superpose à une bande intense de SnO<sub>2</sub> centrée à 400 nm, attribuée aux défauts de la matrice (lacunes d'oxygène par exemple). Une déconvolution du signal de luminescence a permis de montrer que l'émission de la terre rare était caractérisée par deux bandes d'émission centrées à 368 et 422 nm. Les données bibliographiques ont permis d'exclure l'attribution de ces bandes aux ions Ce<sup>3+</sup> isolés dans les grains de SnO<sub>2</sub>. Cette interprétation est cohérente avec l'hypothèse d'une microstructure où le cérium serait localisé à l'interface entre la silice et l'oxyde d'étain. Finalement, la bande à 422 nm a été attribuée aux transitions des états excités *5d* vers les niveaux *4f* du cérium présent dans la silice, sous forme d'ions isolés ou de silicate de cérium. La luminescence mesurée à 368 nm pourrait être attribuée aux ions Ce<sup>3+</sup> d'une phase pyrochlore Ce<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

### 4.3 Propriétés optiques des films dopés au terbium

Les films dopés au terbium sont ceux qui ont fait l'objet de l'étude microstructurale la plus poussée, à travers notamment une étude STEM-EELS pour identifier la position du terbium dans les films recuits à 700°C contenant 3 % at. de terbium. Ainsi, une étude optique comparative a été réalisée sur substrat de silicium brut, et recouvert de silice, afin de déterminer l'effet de la microstructure. Cette étude s'est étendue sur une gamme de concentration entre 0,5 et 7% sur les substrats de silicium, et entre 1 et 3% sur les substrats recouverts de silice. Pour chaque concentration, cinq recuits différents ont été effectués entre 300°C et 1100°C à l'air pendant une heure.

#### 4.3.1 Absorption optique des films dopés au terbium

Les films d'oxyde d'étain dopés, déposés sur substrat de silice et recuits à différentes températures ont été analysés par spectroscopie d'absorption UV-Vis. Cette analyse vise à mettre en évidence que le dopage ne modifie pas les propriétés de transparence dans le domaine visible des films d'oxyde d'étain. En effet, les ions Tb<sup>3+</sup> possèdent une faible absorption dans le visible (400-600 nm) due aux transitions  $4f \rightarrow 4f$ , qui peut être observée dans certaines matrices cristallines [191]. Deux autres bandes d'absorption à plus haute énergie ont également été mesurées sur des nanoparticules de Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [100], l'une intense à 225 nm et une plus faible à 270-280 nm. Les deux bandes d'absorption sont attribuées aux transitions  $4f^8 \rightarrow 4f^7, 5d$ .



**Figure 84 - Transmission optique des films dopés au Tb (2% at.) et recuits à différentes températures (a), et estimations de la bande interdite pour chaque film (b).**

Aucune de ces bandes d'absorption n'a été mesurée sur les films comprenant 2% at. de Tb, pour des températures de recuit allant jusqu'à 1100°C (figure 84-a). L'évolution du seuil d'absorption est identique à celle des couches d'oxyde d'étain non dopé. Le seuil est proche de 400 nm pour le matériau non-recuit, puis se décale vers les plus faibles longueurs d'onde lorsque la température de recuit augmente, ce qui correspond à l'élargissement de la bande interdite entre SnO et SnO<sub>2</sub>. Les diagrammes de Tauc correspondant à ces spectres d'absorption ont permis

d'estimer la largeur de la bande interdite des films (figure 84-b). Cette dernière varie de 2,28 eV pour le matériau amorphe à 3,5 eV pour les recuits à 900°C et 1100°C, ce qui est très proche des valeurs mesurées sur du SnO<sub>2</sub> massif (3,6 eV). Pour conclure, le dopage ne modifie pas l'absorption des films dans le domaine UV-visible.

### 4.3.2 Caractérisation par spectroscopie de luminescence

#### 4.3.2.1 Activation optique des ions terbium

La figure 85 présente le spectre d'émission mesuré sur un film de SnO<sub>2</sub> contenant 2% at. de terbium et recuit à 700°C. Ce spectre correspond à l'émission mesurée lorsque la couche est déposée sur un substrat de silicium brut. Le film est excité avec un laser He-Cd émettant à 325 nm. L'émission est caractérisée par plusieurs bandes intenses résultant des transitions intra-*4f* des ions Tb<sup>3+</sup>, dont la plus intense à 542 nm correspond à la transition <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub>. Trois autres pics intenses sont observés à 487 (<sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>6</sub>), 583 (<sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>4</sub>) et 619 nm (<sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>3</sub>). Ces différences d'intensité sont expliquées par la théorie de Judd–Ofelt [97, 98]. Sur le spectre, ces quatre transitions apparaissent dissymétriques, ce qui pourrait indiquer qu'il existe plusieurs contributions à chaque raie d'émission, dues à un éclatement des sous-niveaux électroniques par effet Stark. Le spectre d'émission montre que le signal des ions Tb<sup>3+</sup> se superpose à celui de la matrice SnO<sub>2</sub>, caractérisé par une faible bande centrée à 400 nm et une seconde plus intense et large, à 630 nm. De très faibles bandes d'émission sont également mesurées sur le spectre entre 645 et 685 nm, qui peuvent être attribuées aux transitions <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J=0-2). Aucune émission dans le bleu n'est mesurée, caractéristique de transition à partir des états <sup>5</sup>D<sub>3</sub>. Cette observation est typique des matériaux luminescents à base d'ions Tb<sup>3+</sup>, puisque la relaxation croisée entraîne une augmentation de la population du niveau <sup>5</sup>D<sub>4</sub> aux dépens du niveau <sup>5</sup>D<sub>3</sub>.

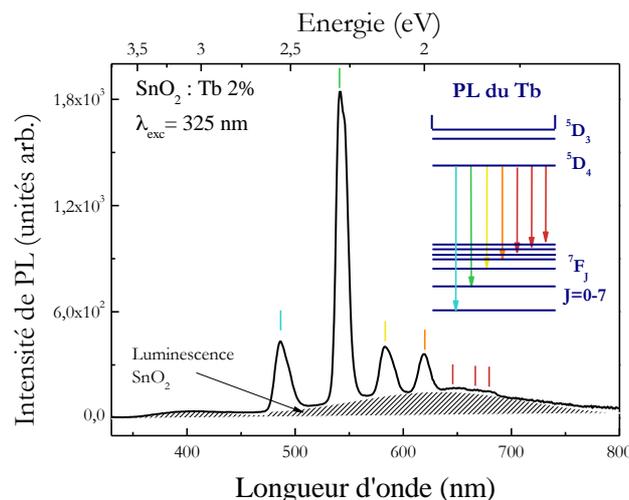
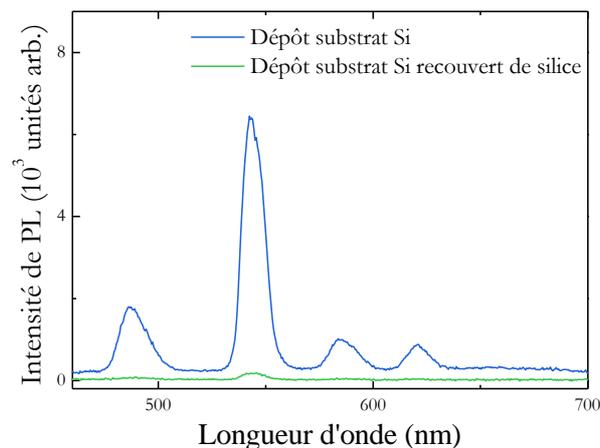


Figure 85 - Spectre de photoluminescence continue d'un film mince d'oxyde d'étain déposé sur silicium, dopés au Tb à 2% at. et recuit à 700°C. L'aire de la courbe grisée correspond à la luminescence de la matrice SnO<sub>2</sub>.

L'étude microstructurale des films dopés au Tb contenant 3% at. et recuit à 700°C a montré une forte différence de microstructure entre les films élaborés sur substrat de silicium recouvert ou non de silice. Il a été montré que pour les films déposés sur silicium brut, la majorité du terbium se présente sous forme d'agrégats, au niveau des interfaces entre la silice et SnO<sub>2</sub>. Les mesures effectuées sur les films déposés sur silicium recouvert de silice ont également montré que le terbium était réparti sous forme d'agrégats, au niveau des joints de grains de SnO<sub>2</sub>. Il est donc probable que la silice joue un rôle important sur les propriétés d'émission du Tb. Les spectres de luminescence continue de ces deux échantillons sont présentés figure 86. Les deux spectres d'émission sont très différents. Dans le cas où le film contient de la silice (substrat de silicium brut), un spectre d'émission similaire à celui présenté figure 85 est obtenu, où les bandes caractéristiques du Tb sont mesurées. Par contre, dans le cas où la couche ne contient pas de silice, seule une émission très faible correspondant aux transitions  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  est observée. Ces résultats illustrent une observation faite sur tous les films de SnO<sub>2</sub> élaborés avec différentes concentrations de Tb et ne contenant pas de silice (substrat de silicium recouvert de silice) : la luminescence des ions Tb<sup>3+</sup> y est presque inexistante. La microstructure, et plus précisément la présence ou non de silice dans le film, a donc une influence significative sur la luminescence des films. Les ions Tb<sup>3+</sup> sont optiquement actifs uniquement dans la silice.

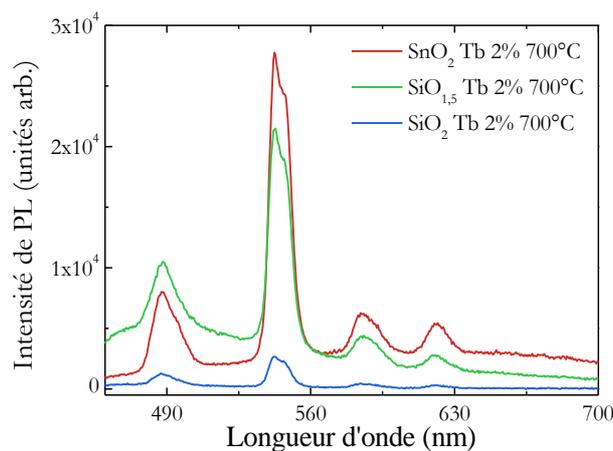


**Figure 86 - Spectres de photoluminescence continue sous une excitation de 325 nm des films de SnO<sub>2</sub> dopés au Tb (3% at.) sur substrats recouverts ou non de silice.**

Pour confirmer cette hypothèse, une étude portant sur l'élaboration et la caractérisation structurale et optique d'oxydes de silicium SiO<sub>x</sub> (avec x valant 1, 1,5 et 2) dopés au terbium a été réalisée. Ce travail a été effectué dans le cadre d'un stage de master au sein de l'Institut Jean Lamour par R. Demoulin [192]. Il s'est intéressé aux propriétés de luminescence des ions Tb<sup>3+</sup> dans les films minces de silice en fonction de l'excès de silicium, de la température de recuit, et de la concentration de dopant. Le paramètre d'excès de silicium dans les films a été contrôlé lors de l'élaboration, réalisée sous ultraviolet, en préparant trois différentes matrices : SiO, SiO<sub>1,5</sub> et SiO<sub>2</sub>. Les films de SiO et SiO<sub>2</sub> ont respectivement été élaborés par évaporation d'une poudre de SiO et SiO<sub>2</sub>, alors que l'oxyde intermédiaire a été obtenu par une co-évaporation des deux poudres, avec

une épaisseur finale de 200 nm. Le dopage a été effectué durant l'élaboration, à partir d'une cellule d'effusion. Les recuits ont par contre été réalisés dans un four à recuit rapide, pendant 5 minutes. Les conclusions de R. Demoulin sont que les ions Tb<sup>3+</sup> est optiquement actifs dans les oxydes de silicium. L'émission de la terre rare a effectivement été mesurée dans chacun des oxydes, par spectroscopie de photoluminescence sous une excitation laser à 266 nm. L'émission optique se trouve également très dépendante de l'excès de silicium, avec une intensité de luminescence qui diminue lorsque l'excès de silicium augmente. Sur les trois oxydes étudiés, SiO<sub>2</sub> est donc la matrice montrant l'émission la plus importante des ions Tb<sup>3+</sup>.

Une étude comparative par spectroscopie de PL a été réalisée entre des films d'oxyde de silicium et d'oxyde d'étain élaborés dans des conditions similaires. La figure 87 présente les spectres de photoluminescence continue des différents films dopés avec 2% at. de Tb et recuits à 700°C. On y observe les transitions  $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$  ( $j=6-3$ ) mesurées sur des films de SnO<sub>2</sub> (déposé sur silicium donc contenant de la silice), de SiO<sub>1,5</sub> et de SiO<sub>2</sub>. Le Tb, par sa configuration électronique particulière de type [Xe]-4f<sup>n</sup> 6s<sup>2</sup> 6p 5d, permet aux transitions optiques des niveaux intra-4f de très peu dépendre du champ cristallin de la matrice hôte. Ces spectres montrent malgré tout une signature spectrale des ions Tb<sup>3+</sup> quasiment identique pour les trois matrices hôtes considérées.



**Figure 87 – Comparaison des spectres de photoluminescence continue de films minces d'oxydes d'étain et de silicium (déposés sur silicium cristallin), dopés au Tb à 2 % at. et recuits à 700°C.**

L'hypothèse posée sur la luminescence des ions Tb<sup>3+</sup> dans les films d'oxyde d'étain déposés sur silicium et recuits à 700°C est donc confirmée par ces résultats. L'émission dans le domaine visible mesurée sur les films d'oxyde d'étain contenant de la silice, n'est pas due à la cristallisation de la phase rutile SnO<sub>2</sub>, mais à la luminescence des ions Tb<sup>3+</sup> présents dans la silice.

#### 4.3.2.2 Mécanismes d'excitation du terbium

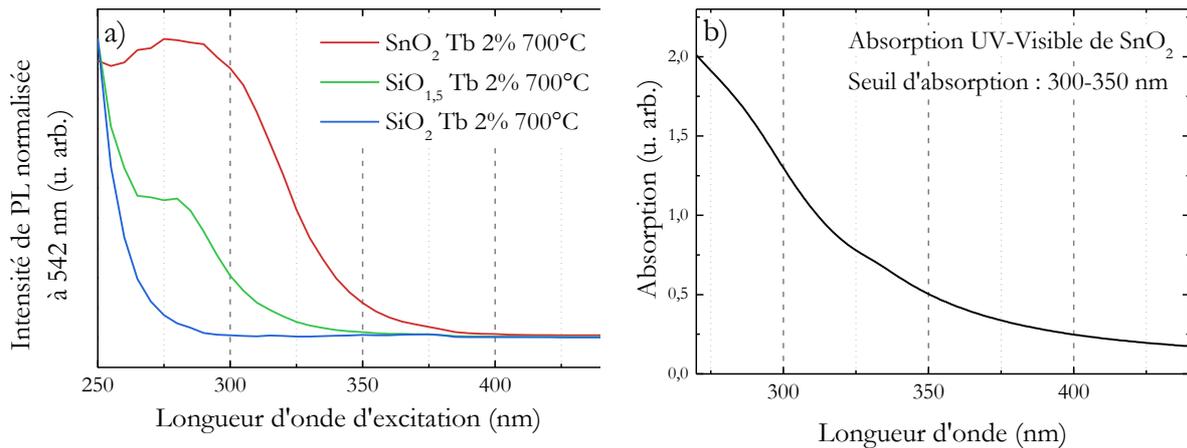
Il est important de noter qu'une excitation à 325 nm n'est résonante avec aucune bande d'absorption des ions Tb<sup>3+</sup>. L'observation d'une émission importante du terbium implique un transfert d'énergie entre chacune des matrices et le terbium. Des études ont montré que l'excitation résonnante des ions Tb<sup>3+</sup> est possible à haute énergie, correspondant aux transitions

$4f \rightarrow 5d$ . Comme elle est liée aux niveaux  $5d$ , sensibles au champ cristallin, cette absorption varie d'une matrice à l'autre, mais se situe autour de 220-230 nm [193]. Une bande d'absorption plus faible a aussi été mesurée à plus basse énergie sur un sesquioxyde de terbium (Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) autour de 270-280 nm, attribuée aux transitions  $4f^8 \rightarrow 4f^7, 5d$  [100]. D'autres bandes d'absorption à plus basse énergie sont possibles, mais les sections efficaces sont tellement faibles qu'elles ne peuvent être mesurées que sur des films très épais (épaisseur de l'ordre du millimètre) [193]. Finalement, l'excitation directe des ions Tb<sup>3+</sup> est aussi possible avec une excitation à 488 nm pour exciter les électrons de l'état fondamental vers les niveaux excités <sup>5</sup>D<sub>3</sub> [100, 193, 194]. L'excitation directe du terbium a été mesurée dans les films de SiO<sub>2</sub> et SiO<sub>1,5</sub> [192], mais pas de SnO<sub>2</sub>.

Une étude PLE comparative entre des films d'oxyde d'étain et d'oxyde de silicium dopés au Tb a été menée afin de déterminer si le terbium est excité de la même manière dans chacun des films. L'intensité d'émission de la transition <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub> à 542 nm du Tb a donc été mesurée en faisant varier la longueur d'onde d'excitation de 270 à 440 nm, pour les trois films de SnO<sub>2</sub> (contenant de la silice), SiO<sub>2</sub> et SiO<sub>1,5</sub> (figure 88-a). La source est issue du rayonnement d'une lampe Xe équipée d'un monochromateur.

Le seuil d'émission du Tb dans les films de SnO<sub>2</sub> (courbe rouge) correspond à des longueurs d'onde d'excitation supérieures à 375 nm. L'émission maximale du Tb est mesurée à 290 nm puis diminue légèrement jusque 250 nm. La figure 88-b correspond au spectre d'absorption UV-visible de l'oxyde d'étain. Cette mesure révèle que la valeur du seuil d'absorption se situe autour de 350 nm (3,5 eV). Le seuil d'émission du terbium correspond donc au spectre d'absorption de SnO<sub>2</sub>. Ainsi, l'oxyde d'étain joue un rôle dans le processus d'excitation des ions Tb<sup>3+</sup> présents dans la silice.

Le spectre d'émission du Tb dans une matrice SiO<sub>1,5</sub> est différent (courbe verte). Le seuil d'excitation se situe approximativement à 350 nm et l'émission augmente de manière importante jusque 250 nm. L'épaule situé à approximativement 275 nm dans le spectre d'excitation pourrait correspondre aux transitions  $4f^8 \rightarrow 4f^7, 5d$  résonnantes du terbium. Enfin le spectre d'excitation du film de SiO<sub>2</sub> (courbe bleue) comprend une excitation importante à haute énergie, au-delà de 280 nm. Une très faible émission du Tb est également mesurée entre 375 et 325 nm. Cette émission pourrait provenir d'une excitation indirecte via des niveaux électroniques de défaut de la matrice.



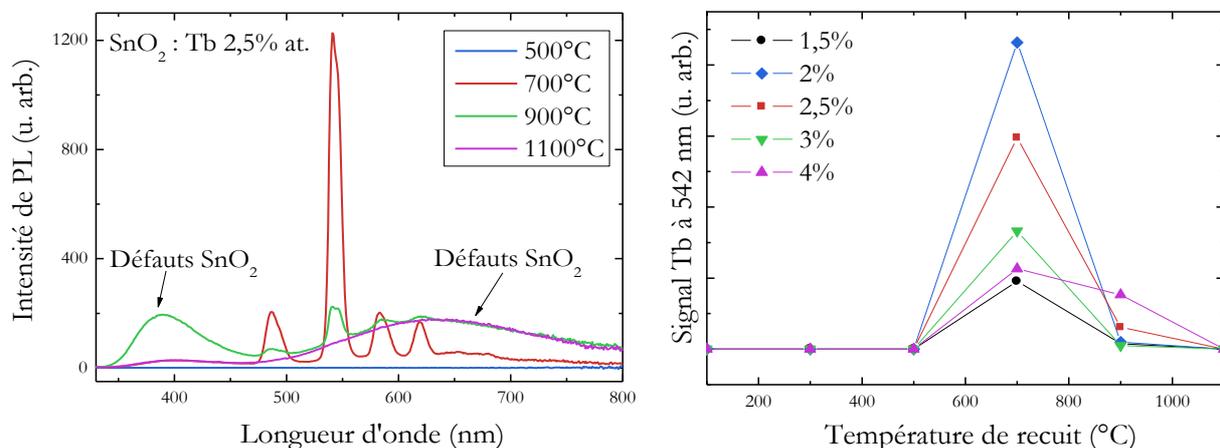
**Figure 88 – (a) Spectres de photoluminescence d’excitation à 542 nm (normalisés), mesurés entre 250 et 440 nm sur des films de SnO<sub>2</sub> (rouge), SiO<sub>1,5</sub> (vert) et SiO<sub>2</sub> (bleu), dopés au Tb (3% at.) et recuits à 700°C. (b) Spectre d’absorption UV-visible typique d’un film d’oxyde d’étain recuit à 700°C.**

On observe que les seuils d’émission du Tb sont éloignés des valeurs effectives de la bande interdite pour les matrices de SiO<sub>1,5</sub> (autour de 5-6 eV) et SiO<sub>2</sub> (9 eV). D’une part, la matrice de SiO<sub>1,5</sub> est une matrice métastable, puisqu’un recuit à une température de 1100°C conduit à la formation d’agrégats de silicium dans une matrice de SiO<sub>2</sub>. D’autre part, les films de SiO<sub>2</sub> élaborés par évaporation nécessitent également un recuit à 1100°C afin de guérir les défauts introduits lors de l’élaboration. Ainsi, dans les deux cas d’oxyde de silicium, un recuit à 700°C n’est pas suffisant pour guérir les défauts de l’élaboration. C’est par l’intermédiaire de ces défauts, qui introduisent des états électroniques à l’intérieur de la bande interdite, que les ions Tb<sup>3+</sup> sont excités [192]. On peut donc en déduire que dans les matrices d’oxyde de silicium, l’excitation du terbium se produit par absorption des photons par les défauts de la matrice suivie d’un transfert d’énergie vers les ions terbium. En revanche, pour les films d’oxyde d’étain déposés sur silicium, le seuil d’émission du Tb correspond au seuil d’absorption de SnO<sub>2</sub>, à 350 nm (environ 3,5 eV). Ces résultats montrent que même si la majorité des ions Tb<sup>3+</sup> ne sont pas insérés dans les grains de SnO<sub>2</sub>, les états électroniques de défauts peuvent permettre une excitation indirecte de la terre rare.

Finalement, cette étude par spectroscopie d’excitation de photoluminescence a permis de mettre en évidence un processus d’excitation complexe du terbium dans la matrice d’oxyde d’étain contenant de la silice. La luminescence provenant des ions Tb<sup>3+</sup> localisés dans la silice provient majoritairement d’une excitation indirecte entre 375 et 250 nm. Plusieurs chemins d’excitation indirecte sont cependant possibles. Le premier, entre 375 et 250 nm, est assuré par un transfert d’énergie entre SnO<sub>2</sub> et le terbium. L’excitation UV de SnO<sub>2</sub> conduit à la transition des électrons de SnO<sub>2</sub> de la bande de valence vers la bande de conduction, puis par un transfert d’énergie, mène à la luminescence du terbium présent dans la silice. Lorsque la source excitatrice émet en dessous de 290 nm, il est possible que l’émission des ions Tb<sup>3+</sup> ait également pour origine un transfert d’énergie via les états de défauts de la silice.

### 4.3.2.3 Effet de la température de recuit sur les propriétés de luminescence du terbium

Les spectres d'émission des films contenant différentes concentrations de Tb ont été étudiés en fonction de la température de recuit des films. La figure 89-a montre avec l'exemple d'un film contenant 2,5% de Tb, l'évolution typique des spectres de photoluminescence continue en fonction de la température de recuit. Comme pour les couches de SnO<sub>2</sub> pur, aucune luminescence n'est observée pour l'échantillon brut d'élaboration et recuits à 500°C. Lorsque les films sont recuits à une température de 700°C, qui correspond à la cristallisation de SnO<sub>2</sub>, une forte luminescence attribuée aux ions Tb<sup>3+</sup> est mesurée (transitions  $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ , j=3-6). C'est à cette température que l'émission des ions Tb<sup>3+</sup> est la plus intense, quelle que soit la concentration en Tb (figure 89-b). Les bandes d'émission de la matrice sont également mesurées à partir de 700°C, et se superposent au signal de la terre rare. Une diminution significative de la luminescence des dopants est mesurée à 900°C. A l'inverse, l'émission due à SnO<sub>2</sub> est exaltée à 400 nm. Cette exaltation est comparable à celle mesurée dans les films dopés au cérium et recuit à 900°C. Son origine sera discutée dans la section suivante. Enfin, une extinction de la luminescence du Tb est observée à 1100°C et une émission comparable à un film de SnO<sub>2</sub> non-dopé est mesurée. La bande de luminescence centrée à 630 nm et attribuée aux défauts de la matrice est donc inchangée par l'incorporation du dopant, que ce soit la longueur d'onde d'émission ou l'évolution en fonction du recuit. Elle ne semble donc pas être liée à l'émission du Tb. Il se peut donc que la luminescence des ions Tb<sup>3+</sup> soit due à un transfert via des états de défauts de la matrice donnant lieu à des transitions non-radiatives dans l'oxyde d'étain pur.



**Figure 89 – (a) Spectres de photoluminescence de films minces de SnO<sub>2</sub> dopés avec 2,5 % at. de Tb pour différentes températures de recuit sous une excitation laser à 325 nm. (b) Evolution du signal du Tb à 542 nm en fonction de la température de recuit pour différentes concentrations en Tb.**

Les ions terbium sont donc optiquement actifs dans une fenêtre très étroite de température de recuit. Pour comprendre cette évolution, il faut s'intéresser aux sites du réseau cristallin favorisant l'émission du Tb. Par des mesures de spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray

Absorption Fine Structure) sur des films de SiO<sub>2</sub> dopés au Tb, Ofuchi et al. [195] ont montré qu'il coexistait deux structures locales pour les ions Tb<sup>3+</sup>, dans lesquelles ils ont pour premiers voisins deux et six atomes d'oxygène, respectivement. Par comparaison avec des mesures de photoluminescence, ils ont déduit que la formation de la structure Tb-6O était liée à l'augmentation de l'émission du terbium dans leurs échantillons. Li et al. [196] ont également étudié l'évolution de la luminescence d'ions terbium dans les films d'oxyde de silicium préparés par évaporation assistée par plasma (PECVD) en fonction de la température de recuit. Ils ont observé que la luminescence des ions Tb<sup>3+</sup> en fonction de la température de recuit diminuait pour des recuits supérieurs à 800°C. Ils concluent que la diminution de la luminescence est attribuée à la diminution des structures Tb-6O et également la diminution des défauts de la silice. Cette évolution est généralement observée dans les films d'oxyde de silicium dopés au terbium. Cette interprétation est utilisée avec l'hypothèse que la concentration en dopants homogène dans la matrice.

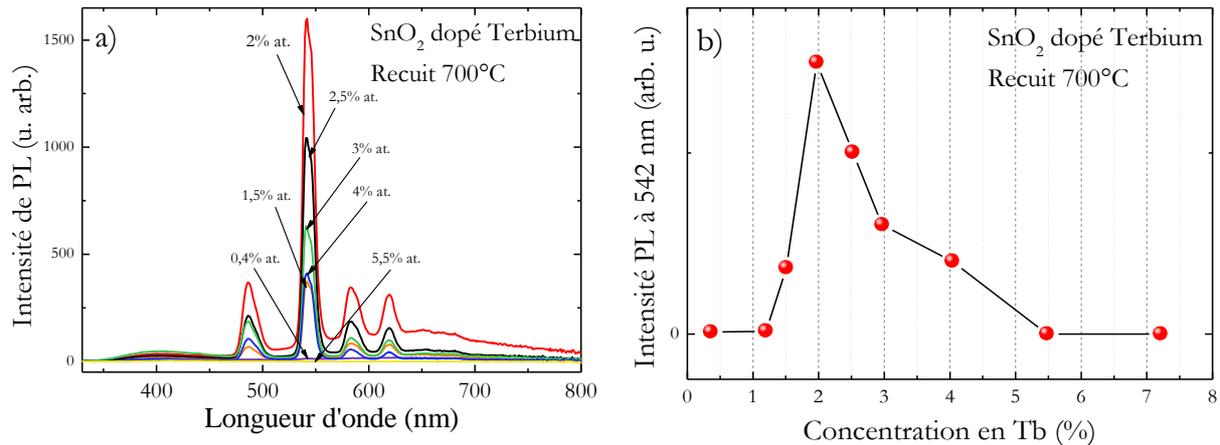
Cette interprétation n'est pas adaptée pour les films d'oxydes d'étain élaborés sur silicium brut, car le terbium est déjà ségrégué pour une température de recuit de 700°C. La caractérisation structurale a néanmoins montré que les conditions thermodynamiques étaient favorables à la formation de stannates de terbium (Tb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) pour les hautes températures de recuit. Ainsi, la luminescence des ions Tb<sup>3+</sup> dans les films recuits à 700°C peut être attribuée à la formation de structures Tb-6O dans la silice. Pour des températures de recuit supérieures, ces sites ne sont plus stables, et la formation de la phase Tb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> est favorisée. Cette phase ne serait pas luminescente, car les films où cette phase a été identifiée par diffraction des rayons X (7% at.) ne présentent aucune bande d'émission sous une excitation laser à 325 nm.

#### 4.3.2.4 Influence de la concentration en terbium sur la luminescence des films

Il est attendu que la concentration en dopant joue un rôle important sur les propriétés d'émission des films. Une étude systématique de la photoluminescence continue des films dopés au Tb a été réalisée en fonction de la concentration en dopant à deux températures de recuit différentes, 700°C et 900°C. Seules les couches préparées sur substrat de silicium ont été étudiées, car ce sont les seules à présenter une émission du Tb.

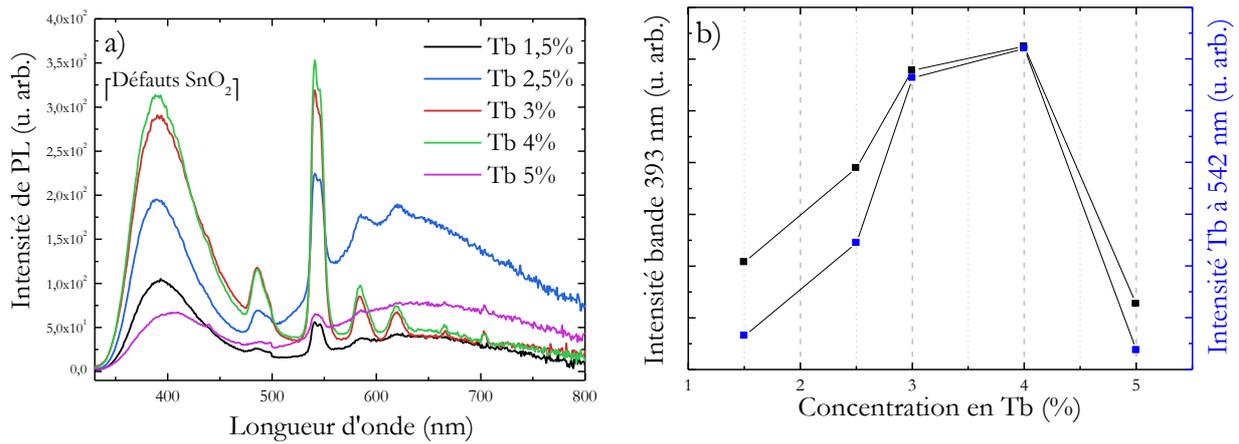
L'évolution de la photoluminescence continue des films recuits à 700°C est présentée figure 90 pour différentes concentrations de Tb comprises entre 0,4 % et 5,5 % at. Pour de faibles concentrations en Tb (de l'ordre de 0,5 à 1 % at.), nous observons une sensible diminution de la luminescence due à la matrice vis-à-vis des couches de SnO<sub>2</sub> pur, avec une émission extrêmement faible des ions Tb<sup>3+</sup>. C'est seulement pour des concentrations comprises entre 1,5 % et 4 % at. que l'intensité de PL des transitions <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>j</sub> (j=3-6) devient intense, avec un maximum atteint pour une concentration de 2 % at. Finalement, l'émission optique du Tb chute rapidement au-delà de ce maximum, avec une extinction complète de la luminescence des ions

pour des concentrations au-delà de 5,5 % at. Ce phénomène est communément interprété comme un phénomène d'auto-extinction de la luminescence dû à la concentration en ions émetteurs (« *concentration quenching* » en anglais). Il s'agit de mécanismes de désexcitations non-radiatives entre deux ions de TR voisins, déjà discutés dans le chapitre bibliographique. Ce phénomène d'extinction de la luminescence avec l'augmentation de la concentration en terbium n'a pourtant pas été observé par R. Demoulin [192] dans les films d'oxyde de silicium dopés au terbium jusqu'à des concentrations de 4 % at. Cette extinction est donc peut être due à la formation de stannate de terbium non-luminescent, qui serait favorisée à haute concentration.



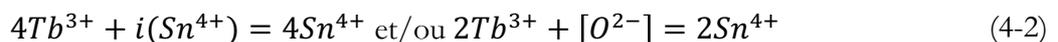
**Figure 90 – (a) Spectres de photoluminescence continue des couches minces de SnO<sub>2</sub> dopées au Tb et recuites à 700°C en fonction de la concentration en Tb. (b) Evolution de l'intensité du Tb mesurée à 542 nm en fonction de la concentration en Tb pour les recuits à 700°C.**

L'évolution des spectres de photoluminescence continue a également été étudiée en fonction de la concentration de Tb pour les films recuits à 900°C (figure 91-a). Pour ces couches, la luminescence est plus faible qu'à 700°C, mais la bande de luminescence à 393 nm, attribuée à SnO<sub>2</sub>, est exaltée par la présence de Tb. Les évolutions des intensités respectives des bandes de luminescence à 393 nm et du Tb ont été tracées en fonction de la concentration de Tb (figure 91-b) pour mettre ce lien en évidence. Les deux bandes montrent effectivement une évolution similaire de leur intensité en fonction de la concentration de Tb, avec un maximum atteint pour une concentration de 4 % at. Etant donné la microstructure complexe des films préparés sur silicium, l'interprétation de cette bande semble difficile. Néanmoins, aucune luminescence centrée autour de 400 nm n'a été reportée sur les couches minces d'oxyde de silicium dopées au Tb [192]. Nous faisons l'hypothèse qu'elle est liée à la présence de Tb aux joints de grains de l'oxyde d'étain. Dans le chapitre précédent nous avons avancé que la luminescence attribuée à cette bande était liée à des défauts de la matrice, comme les lacunes d'oxygène.



**Figure 91 – (a) Evolution de la photoluminescence continue des couches de SnO<sub>2</sub> dopées au Tb recuites à 900°C en fonction de la concentration en Tb sous une excitation laser à 325 nm. (b) Comparaison de l'évolution des intensités des bandes à 393 nm et du terbium à 542 nm en fonction de la concentration en terbium.**

Un modèle simple permet d'interpréter ce phénomène, présenté par D. F. Crabtree [197]. Dans ce modèle, il est supposé que l'ion de terre rare s'insère sur un site cationique par substitution, et qu'une lacune proche est nécessaire pour des raisons de compensation de charge sur le réseau. Dans le cas du dopage au Tb dans SnO<sub>2</sub>, on peut faire l'hypothèse que les ions Tb<sup>3+</sup> s'insèrent en substitution de l'étain (au niveau des joints de grain), avec un défaut associé pour compenser les charges. Les défauts possibles dans SnO<sub>2</sub> sont les lacunes d'étain [Sn<sup>4+</sup>], les atomes d'étain interstitiels i(Sn<sup>4+</sup>), les lacunes d'oxygène [O<sup>2-</sup>] et les atomes d'oxygène interstitiels i(O<sup>2-</sup>). Il a été suggéré que i(Sn<sup>4+</sup>) et [O<sup>2-</sup>] étaient des défauts de type donneur [62, 198]. Ainsi, l'insertion d'ion Tb<sup>3+</sup> sur le réseau d'oxyde d'étain peut être compensée de deux manières sur le réseau :



Ce modèle simple suppose que l'incorporation de Tb dans SnO<sub>2</sub> peut être compensée par la création de défauts comme des lacunes d'oxygène et des atomes d'étain interstitiels. On pourrait donc supposer que la création de lacunes d'oxygène est favorisée pour les recuits à 900°C, entraînant l'exaltation de la luminescence à 393 nm. Le dopant favoriserait donc la création de lacunes d'oxygène, ou d'étain interstitiels.

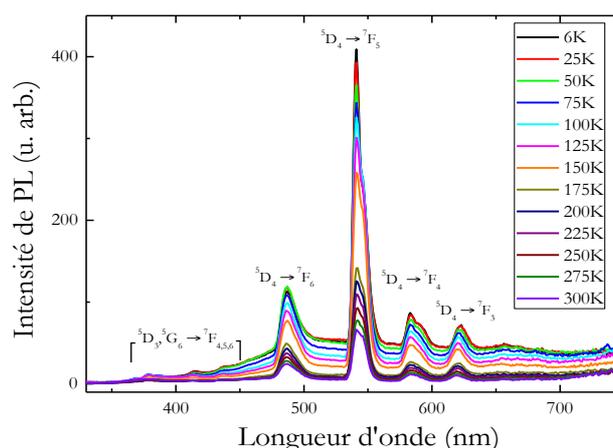
Une telle exaltation de la luminescence de SnO<sub>2</sub> à 400 nm a été observée sur une couche mince d'oxyde d'étain dopé au Tb par Z. Yuan et al. [109], qui ont préparé des films de SnO<sub>2</sub> par pulvérisation cathodique magnétron sur des substrats de silicium. Le dopage est obtenu par implantation d'ions Tb<sup>3+</sup> et la concentration atomique de terbium est estimée à 1,4 % at. Les films subissent plusieurs recuits de 1 heure entre 500 et 1000°C sous oxygène et sous argon pour guérir les défauts introduits durant l'implantation. Après un dopage supplémentaire au phosphore, des spectres de PL très similaires à ceux de la figure 91-a sont observés. Le phosphore est utilisé afin de compenser les charges induites sur le réseau par le dopage au Tb. Gu et al. [107] ont également observé l'exaltation de l'émission dans le domaine UV d'une poudre de

SnO<sub>2</sub>, préparée par la technique sol-gel suite à un dopage au cérium, ou au manganèse. Les auteurs expliquent l'émission à 400 nm grâce aux lacunes d'oxygène, via le modèle expliqué dans le chapitre bibliographique.

Toutes ces études supposent cependant l'incorporation du dopant dans le réseau de SnO<sub>2</sub>. Or, l'étude microstructurale des films recuits à 700°C par spectroscopie de perte d'énergie des électrons a montré que la majorité du terbium se trouvent agrégée à l'interface entre SnO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>. A 900°C, ces agrégats de dopant favoriseraient la formation de lacunes d'oxygène, mais seulement en surface des grains de SnO<sub>2</sub> et exalteraient l'émission à 400 nm. L'évolution de cette bande d'émission avec la concentration en Tb n'est toutefois pas très claire. L'émission à 400 nm semble corrélée à celle du terbium. Il est possible que la concentration en lacunes d'oxygène soit liée à celle des sites optiquement actifs du terbium.

#### 4.3.2.5 Etude des processus de recombinaison non radiatives

Afin de caractériser les processus de recombinaison non-radiative du matériau dopé, la photoluminescence continue des films a été étudiée en fonction de la température de mesure, de 10 K à la température ambiante, avec une excitation laser à 266 nm. Cette longueur d'onde correspond à une excitation indirecte du terbium. L'évolution des spectres de PL du film contenant 3% de Tb recuits à 700°C est présentée sur la figure 92. On y observe la PL dans le domaine visible issue des transitions  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  (J=4-6) des ions Tb<sup>3+</sup> ainsi que la large bande d'émission de la matrice entre 450 et 700 nm. L'intensité de PL du Tb augmente quand on diminue la température. A partir d'une température de mesure inférieure à 150 K, des bandes de PL supplémentaires apparaissent à 379, 414 et 438 nm. Ces bandes correspondent aux transitions  $^5G_6 \rightarrow ^7F_J$  (J=4-6) des ions Tb<sup>3+</sup>, dont la faible intensité est expliquée par le phénomène de relaxation croisée (expliqué plus en détails dans le chapitre 1).



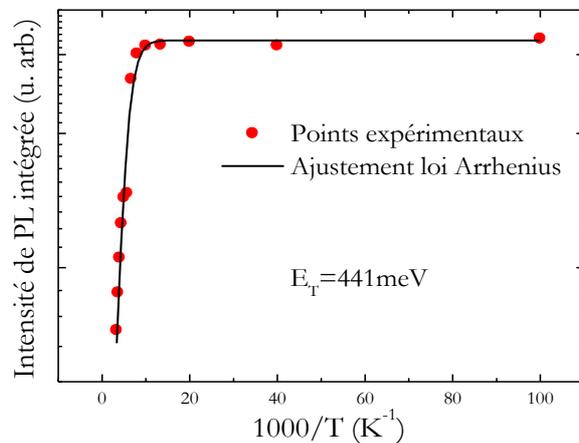
**Figure 92 – Spectres de photoluminescence continue avec une excitation laser à 266 nm pour différentes températures de mesure d'une couche de SnO<sub>2</sub> dopée à l'Tb à 3% recuit à 700°C.**

La spectroscopie de photoluminescence dépendante en température peut être utilisée pour obtenir des informations sur les niveaux électroniques de la bande interdite dans les semi-

conducteurs. Il est connu que différents processus non-radiatifs peuvent contribuer à la réduction de l'intensité de PL lorsque la température augmente. Quel que soit le mécanisme d'extinction de la luminescence, la dépendance en température de l'intensité intégrée  $I(T)$  de la bande de PL peut être décrite par une loi d'Arrhenius :

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + \alpha \exp\left(-\frac{E_T}{k_B T}\right)} \quad (4-3)$$

où  $I_0$  est l'intensité intégrée à basse température (6 K pour nos mesures),  $\alpha$  est une constante et  $E_T$  l'énergie d'activation. Cette formule provient de l'expression de l'efficacité d'émission, liée aux probabilités de transitions. L'efficacité caractérise la compétition entre les processus radiatifs et non-radiatifs. Le facteur de Boltzmann correspond à la dépendance en température des processus non-radiatifs [199]. Ce modèle utilise l'hypothèse que  $E_T$ , l'énergie d'activation, est à peu près constante sur de faibles intervalles de température. La figure 93 présente l'intensité intégrée de la luminescence issue des transitions  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  en fonction de l'inverse de la température pour un film dopé à 3 % at., entre 6 K et 300 K. A partir d'un ajustement du modèle (4-2), l'énergie d'activation du processus de recombinaison non-radiative est estimée entre 400 et 500 meV. Ces estimations peuvent être comparées avec celles obtenues par A. Podhorodecki et al. [200] qui se sont intéressés au phénomène d'extinction de la luminescence d'ions Tb<sup>3+</sup> dans une matrice de silice riche en silicium. Ils ont mesuré que la luminescence du terbium était assez peu sensible à la température de mesure, avec une diminution d'un facteur 2 entre 6 et 500 K. Cette évolution conduit à estimation de l'énergie d'activation entre 100 et 200 meV, inférieure à nos mesures.



**Figure 93 – Evolution de l'intensité intégrée de la bande à 542 nm du Tb (pour un film dopé à 3 % at. et recuit à 700°C) en fonction de l'inverse de la température, de 10 K à 300 K. Les points rouges représentent les mesures expérimentales alors que la courbe noire correspond au modèle ajusté à partir de l'équation (4-2).**

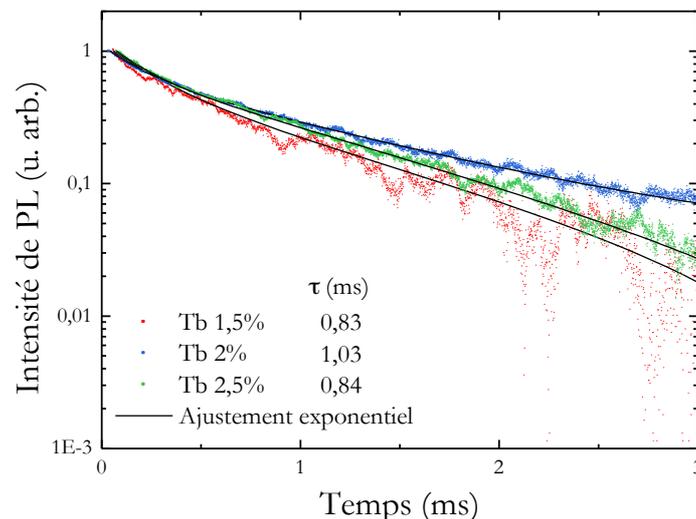
L'évolution des processus de désexcitation non-radiative peut également être étudiée grâce au temps de déclin de la luminescence. La diminution de l'intensité de PL des ions Tb<sup>3+</sup> avec la température de recuit pourrait être la conséquence de l'augmentation des processus de recombinaison non-radiative. L'augmentation d'atomes dopants dans la matrice augmenterait le

désordre dans la matrice (SnO<sub>2</sub> ou SiO<sub>2</sub>). Ces défauts pourraient donner lieu à l'apparition de niveaux électroniques, qui deviendraient des pièges à la recombinaison radiative. Afin de tester cette hypothèse, des mesures du temps de déclin de la luminescence à 542 nm ont été effectuées à 300 K avec une excitation laser à 355 nm. Cette longueur d'onde correspond à une excitation indirecte du terbium par SnO<sub>2</sub>. Une résistance de 42,4 kΩ a été ajoutée en sortie du photomultiplicateur afin d'obtenir un temps de réponse du détecteur suffisamment court pour s'assurer que le temps de déclin mesuré n'est pas limité par le système de détection. La figure 94 représente les déclin de luminescence mesurés dans le cas de films minces recuits à 700°C pour trois concentrations de terbium.

Il est bien connu que le temps de déclin de fluorescence est lié à la fois aux temps de déclin radiatif et non-radiatif de la manière suivante :

$$\frac{1}{\tau_{fluo}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{non\ rad}} \quad (4-4)$$

Le temps de déclin mesuré est le temps de déclin de fluorescence  $\tau_{fluo}$ . Si le temps caractéristique de désexcitation radiative est plus court que le temps de désexcitation non radiative, alors la désexcitation radiative sera privilégiée, et le temps de vie mesuré sera le temps de vie radiatif. A l'inverse, si les phénomènes de désexcitation radiative ont un temps caractéristique plus important, seuls les recombinaisons radiatives ayant lieu dans un temps supérieur à  $\tau_{non\ rad}$  seront mesurées. En résumé, si les désexcitations non-radiatives deviennent majoritaires, alors le temps de déclin de fluorescence diminue.



**Figure 94 - Déclin de luminescence de films de SnO<sub>2</sub> dopés à différentes concentrations de Tb et recuits à 700°C, déposés sur silicium.**

Etant donné les fluctuations des mesures expérimentales, les valeurs de temps de déclin de la luminescence sont assez incertaines. Cette incertitude s'explique par le fait que la longueur d'onde du laser pulsé utilisé (355 nm) est légèrement supérieure au seuil d'émission du terbium

(375 nm). L'émission enregistrée est donc relativement faible. L'évolution du temps de déclin est donc attribuée à l'erreur sur la mesure. La concentration en terbium ne semble pas jouer de rôle sur les processus de recombinaison non-radiatifs.

Le temps de déclin de la luminescence du terbium dans SnO<sub>2</sub> a été étudié par Dabboussi et al. [48], qui ont montré qu'il était de l'ordre de 0,1 à 0,3 ms selon la concentration en terbium (entre 0,3 et 2% at.) et la température de recuit. Dans SiO<sub>2</sub>, les temps de déclin du terbium sont supérieurs d'un ordre de grandeur, mesurés entre 1 et 3 ms par H. Amekura et al. [201]. W. Chewpraditkul et al. [202] ont également mesuré un temps de déclin égal à 2,18 ms dans une silice poreuse contenant 0,7% at. de terbium.

Les temps que nous mesurons, de l'ordre de la milliseconde, correspondent donc au déclin de luminescence du terbium dans la silice. Ceci est donc une preuve supplémentaire que la luminescence du terbium qui est mesurée a pour origine les ions Tb<sup>3+</sup> présents dans la silice.

### 4.3.3 Conclusions sur les propriétés d'émission du terbium

Les films d'oxyde d'étain dopés au terbium ont été caractérisés par spectroscopie de photoluminescence. Cette étude a permis de montrer l'influence de la microstructure sur les propriétés d'émission du terbium. En effet, les spectres de photoluminescence continue ont montré que le terbium était optiquement activé seulement lorsque le film était déposé sur un substrat de silicium brut et recuit à l'air à une température comprise entre 700°C et 900°C. Dans ces films, le terbium est majoritairement réparti sous forme d'agrégats aux interfaces entre la silice et les grains de SnO<sub>2</sub>, mais aussi inséré dans la silice. Les spectres des films de SnO<sub>2</sub> ne contenant pas de silice ne présentent aucune bande d'émission sous une excitation UV.

La caractérisation par spectroscopie de photoluminescence a été utilisée pour caractériser la luminescence du terbium, et a permis d'observer plusieurs bandes intenses résultant des transitions intra-*4f* des ions Tb<sup>3+</sup>. La plus intense à 542 nm correspond à la transition <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub>. Cette émission a été mesurée sous une excitation UV à 325 nm, supposant un transfert d'énergie entre la matrice hôte (SnO<sub>2</sub> et/ou SiO<sub>2</sub>) et le terbium. Les spectres de luminescence ont donc été comparés avec ceux obtenus sur des couches minces de silice et de silice riche en silicium dopées au terbium. La comparaison a révélé que les spectres d'émission étaient quasiment identiques au spectre du film de silice riche en silicium. La photoluminescence d'excitation a toutefois révélé le rôle de SnO<sub>2</sub> dans l'excitation du terbium entre 300 et 400 nm. Un phénomène d'auto-extinction de la luminescence a été observé pour des concentrations supérieures à 2 % at. et également pour des températures de recuits supérieures à 700°C. Des mesures de temps de déclin de l'ordre de la milliseconde ont complété la caractérisation optique.

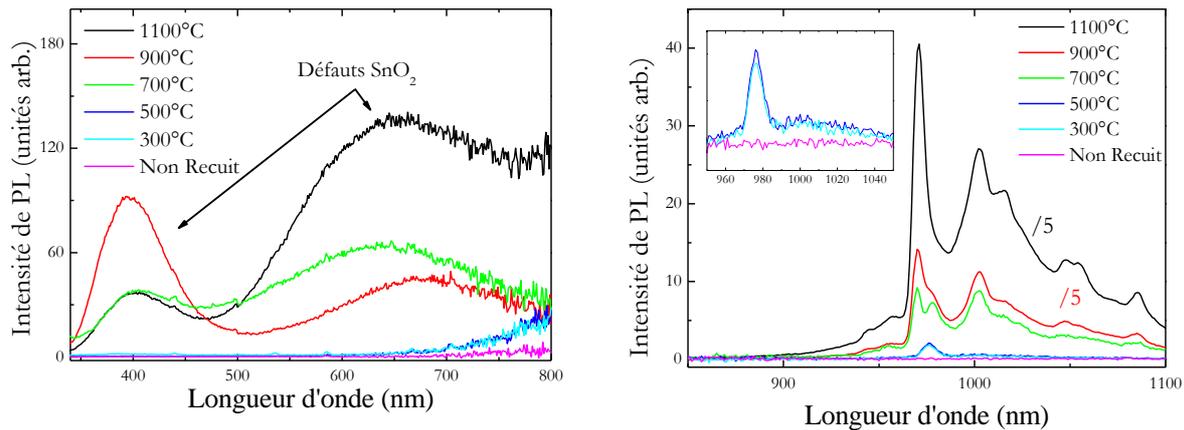
## 4.4 Caractérisation par spectroscopie de photoluminescence des films dopés à l'ytterbium

Cette partie va présenter les propriétés de luminescence de films minces de SnO<sub>2</sub> dopés à l'ytterbium. Comme dans le cas du dopage au cérium, la microstructure de ces films n'a pas été étudiée en MET et STEM-EELS. Ainsi, nous ferons l'hypothèse que la microstructure des films dopés à l'ytterbium est similaire à celle des films dopés au terbium, et que la silice diffuse dans la majorité du film après un recuit à 700°C sur substrat de silicium brut. Cette étude des propriétés de luminescence des ions Yb<sup>3+</sup> s'est étendue sur une très grande gamme de concentration, de 1 % jusqu'à 17 % at. (on parlera ici plutôt d'alliage). Pour chaque concentration, cinq recuits différents ont été effectués entre 300°C et 1100°C à l'air pendant une heure.

### 4.4.1 Activation optique des ions ytterbium

Les spectres de photoluminescence continue des films déposés sur substrat de silicium, contenant 3 % at. d'ytterbium et recuits à différentes températures sont présentés sur la figure 95. Les signaux ont été mesurés dans le visible (photomultiplicateur) et dans l'IR (détecteur InGaAs) pour différentes températures de recuit. Aucun signal, que ce soit dans le domaine visible ou infrarouge, n'est mesuré sur le film non-recuit. Contrairement au cas du Tb et du Ce où l'activation optique a seulement été observée à des recuits supérieurs à 700°C, un faible signal des ions Yb<sup>3+</sup> est mesurable dès un recuit de 300°C. Une faible proportion des ions Yb<sup>3+</sup> est donc déjà optiquement active dès un recuit à 300°C, caractérisée par une émission centrée à 976 nm possédant un épaulement à 952 nm, associée à une seconde bande plus large et de plus faible intensité centrée à 1004 nm (insert de la figure 95-b). Ce signal est typique des transitions de l'état excité <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> vers l'état fondamental <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> des ions Yb<sup>3+</sup> [33, 112, 203]. L'intensité de PL associée à l'émission de l'Yb ne varie pas jusqu'à un recuit de 500°C. Comme l'énergie d'excitation est de 325 nm (3,81 eV), il est exclu que cette luminescence soit attribuée à une excitation directe de la terre rare puisqu'il n'existe pas d'états électroniques à cette énergie pour l'ytterbium. Comme les mesures de diffraction de rayons X ont montré qu'à cette température de recuit, le film cristallisait en phase α-SnO, la faible intensité observée suggère un processus d'émission peu efficace par l'intermédiaire de la matrice.

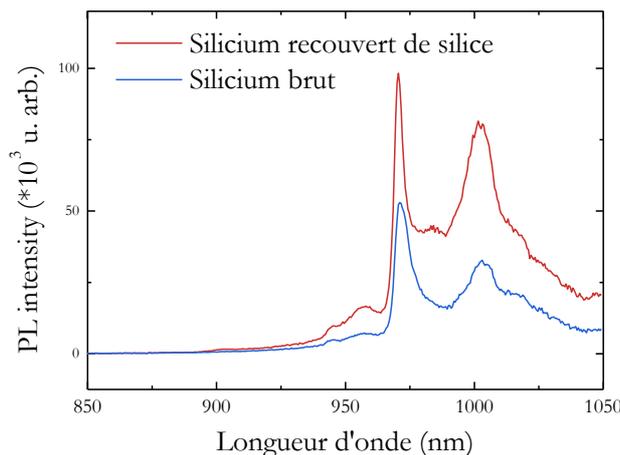
Les films recuits à une température de 700°C laissent apparaître les deux bandes de luminescence liées aux défauts de SnO<sub>2</sub> dans la gamme 400-800 nm, déjà mesurées pour les sur l'oxyde d'étain pur. Ces bandes évoluent de manière comparable aux films dopés au terbium et au cérium en fonction de la température de recuit. Une exaltation de la bande de défauts centrée à 400 nm est mesurée pour le recuit de 900°C. Nous renvoyons le lecteur à la section 4.3.2.4 pour l'interprétation de ce phénomène, également applicable au cas du dopage à l'ytterbium.



**Figure 95 - Spectres de photoluminescence continue d'un film mince d'oxyde d'étain déposé sur silicium, dopés à l'Yb à 3% at. et recuit à différentes température, sous une excitation laser à 325 nm. Les deux spectres dans les domaines (a) visible et (b) IR n'ont pas été réalisés avec le même détecteur, leur intensité n'est donc pas directement comparable.**

Le recuit à 700°C favorise la PL de l'Yb, qui s'enrichit d'une nouvelle bande à 971 nm. Ce changement peut s'interpréter comme une modification de l'environnement chimique d'une partie de la population des ions Yb<sup>3+</sup>. Pour une température de recuit de 900°C, une augmentation de l'intensité de PL due à l'Yb est mesurée. Cette température de recuit favorise de manière remarquable la PL des bandes à 971 et 1004 nm. Pour un recuit à une température plus importante de 1100°C, la PL de l'Yb croît à nouveau. Plus précisément, des structures fines apparaissent entre 985 et 1100 nm. Nous pouvons toutefois noter que l'évolution des différentes bandes de PL (domaine visible ou infrarouge) ne semble pas directement corrélée.

Bien que nous fassions l'hypothèse que les films déposés sur silicium brut contiennent de la silice, la luminescence ne peut être attribuée à la présence d'ytterbium dans la silice. En effet, J. Weimmerskirch-Aubatin [157] a montré par des mesures de photoluminescence continue que l'excitation non résonnante des ions Yb<sup>3+</sup> était impossible dans des films minces d'oxyde de silicium (pour des concentrations allant de 1 à 4 % at.). Ce résultat est aussi illustré figure 96 où sont comparés les spectres d'émission de l'ytterbium pour des films élaborés sur substrat de silicium brut ou recouvert de silice. Les couches élaborées sur substrats de silicium brut montrent toutes une luminescence environ deux fois moins importante que celles évaporées sur substrat de silicium recouvert de silice. Cette observation peut s'expliquer si une partie des dopants a diffusé dans la silice. Comme les ions Yb<sup>3+</sup> ne sont pas optiquement actifs dans SiO<sub>2</sub>, alors la luminescence est plus faible. Par ailleurs, il apparaît que l'excitation par une lampe xénon modifie significativement le spectre de photoluminescence de l'Yb, par rapport à une excitation laser.



**Figure 96 - Spectres de photoluminescence continue sous une excitation de 325 nm (lampe xénon équipée d'un monochromateur) des films de SnO<sub>2</sub> dopés à l'Yb (1,4 % at.) recuits à 1100°C, sur substrats de silicium cristallin recouverts ou non de silice.**

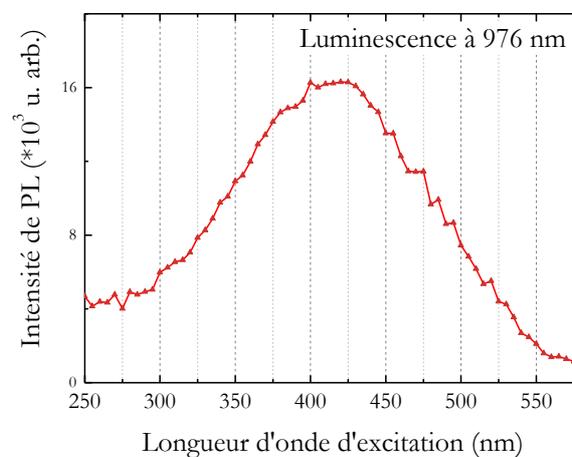
A notre connaissance, les seuls travaux publiés sur l'oxyde d'étain dopé à l'ytterbium l'ont été dans le cadre de la thèse de K. Bouras [33]. Ces travaux de thèse ont notamment porté sur le dopage à l'Yb de poudres de SnO<sub>2</sub> préparées par les techniques sol-gel et de co-précipitation, mais aussi sur des films minces préparés par pulvérisation cathodique. C'est essentiellement aux résultats publiés sur ces derniers que nous ferons référence dans cette partie.

Ainsi, l'évolution de la luminescence des ions Yb<sup>3+</sup> dans SnO<sub>2</sub> en fonction de la température de recuit a déjà été reportée. D'après K. Bouras [33], l'origine de l'augmentation de la PL de l'Yb avec la température de recuit peut avoir deux origines : (i) un transfert plus efficace entre la matrice et les ions Yb<sup>3+</sup>, et/ou (ii) une meilleure probabilité de transition entre les niveaux électroniques/vibroniques de l'Yb<sup>3+</sup>. Ces hypothèses suggèrent toutes deux une densité homogène des ions Yb<sup>3+</sup> dans l'intégralité du film. Or, nous avons vu par spectroscopie de perte d'énergie des électrons, dans le cas de dopage au terbium, que les ions ne se répartissaient pas de manière homogène dans le film. Il est probable que ce soit également le cas pour les films dopés à l'Yb. Ainsi, une troisième hypothèse possible serait (iii) la formation d'une phase dans l'échantillon, de type Yb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, qui serait luminescente.

#### 4.4.2 Mécanismes d'excitation des ions Yb<sup>3+</sup>

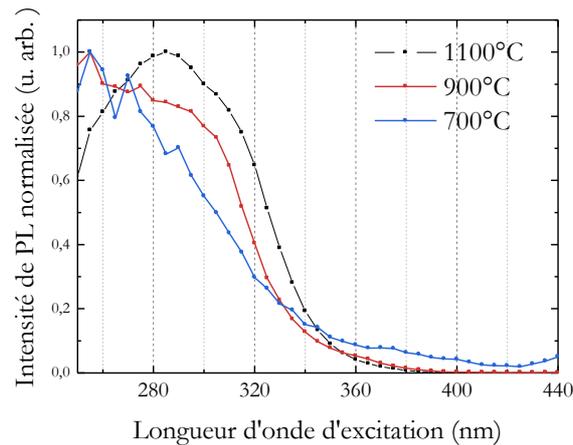
Afin de comprendre l'origine de la bande de luminescence de l'Yb à faible température de recuit, alors que la structure SnO<sub>2</sub> n'est pas encore formée, des mesures d'excitation de photoluminescence ont été effectuées sur un film d'oxyde d'étain dopé à 1,4 % at. d'Yb et recuit à 300°C. Le spectre figure 97 montre l'évolution de l'intensité de luminescence à 976 nm lorsque la longueur d'onde d'excitation varie entre 250 et 580 nm. Une large bande d'excitation est mesurée, avec une largeur à mi-hauteur d'environ 134 nm et une intensité maximale à 425 nm. Cette bande possède un épaulement du côté des hautes énergies, entre 300 et 250 nm. Les ions Yb<sup>3+</sup> sont donc excités plus efficacement dans le domaine du violet, mais aussi dans le proche UV. Les mesures d'absorption UV-visibles obtenues sur les films dopés au Tb nous montrent

que le seuil d'absorption des films recuits à ces températures se situe entre 400 et 500 nm. Ce seuil correspond à l'énergie de la bande interdite de SnO, qui est estimé entre 2,5 et 3 eV. Ainsi, si l'on suppose que les dopants n'affectent pas les propriétés d'absorption du film, il est possible que l'émission des ions Yb<sup>3+</sup> provienne d'une excitation via la matrice. L'étude structurale des films dopés a montré qu'une faible quantité de la couche était cristallisée en phase  $\alpha$ -SnO à 300°C et que cette quantité augmentait à 500°C. Comme nous avons vu que l'intensité de PL était stable entre 300 et 500°C, nous pouvons conclure que l'émission infrarouge provient probablement des ions présents dans l'oxyde d'étain amorphe, via un transfert après une excitation des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Des mesures d'absorption des films dopés à l'Yb en fonction de la température de recuit sont toutefois nécessaires afin de confirmer cette hypothèse.



**Figure 97 - Spectre d'excitation de photoluminescence de l'émission de l'Yb (à 976 nm) entre 250 et 590 nm pour un film contenant 1,4 % at. d'Yb et recuit à 300°C.**

Maintenant que l'émission de l'Yb à basse température de recuit a été identifiée, intéressons-nous aux phénomènes d'excitation à haute température de recuit, afin de clarifier les mécanismes de PL amenant à l'intense émission des ions Yb<sup>3+</sup> dans le domaine de l'IR. La figure 98 présente les spectres d'excitation normalisés des films contenant 1,4% d'Yb et recuits à différentes températures. La normalisation des spectres permet de comparer plus facilement le seuil d'excitation. Les spectres d'excitation montrent que, quelle que soit la température de recuit entre 700°C et 1100°C, les dopants sont essentiellement excités de manière indirecte par la matrice SnO<sub>2</sub>. Pour les films recuits à 700°C et 900°C, l'émission augmente à partir du seuil d'absorption vers 340 nm jusque 250 nm. Les pics mesurés sur le film recuit à 700°C sont des artefacts de mesure dus au bruit de la mesure. En revanche, pour le film recuit à 1100°C, l'émission est maximale pour une excitation à 285 nm, puis diminue jusque 250 nm. Si l'on s'intéresse au seuil d'excitation, on remarque également que l'émission est plus efficace entre 280 et 340 nm lorsque la température de recuit augmente.

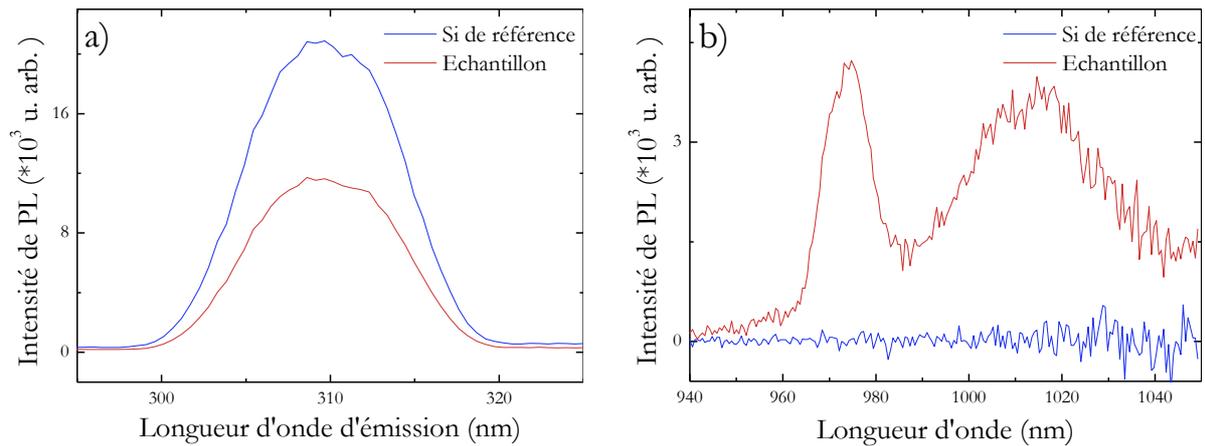


**Figure 98 - Spectre d'excitation de photoluminescence de l'émission de l'Yb (à 976 nm) entre 250 et 440 nm pour des films contenant 1,4 % at. d'Yb et recuit à différentes températures.**

Lorsque la température de recuit est supérieure à 700°C, il est observé que la matrice SnO<sub>2</sub> absorbe les photons UV dans la gamme 350-250 nm, puis excite de manière indirecte les ions Yb<sup>3+</sup> qui émettent à leur tour dans le domaine du proche IR. Ce processus peut donc être identifié comme de la conversion photonique. Comme les photons absorbés possèdent une énergie plus de trois fois supérieure à ceux émis, il est possible que pour un seul photon absorbé, plusieurs ions Yb<sup>3+</sup> soient excités. Toutefois, des mesures de rendement quantique sont nécessaires pour déterminer à quel niveau ce processus est efficace.

#### 4.4.3 Rendement quantique des films

Des mesures de rendement quantique ont été réalisées sur un échantillon dopé à 3 % at. en Yb et recuit à 1100°C, afin de quantifier l'efficacité du transfert observé entre la matrice SnO<sub>2</sub> et les ions Yb<sup>3+</sup>. Pour calculer ce rendement, il faut déterminer le nombre de photons absorbés par la couche, ainsi que ceux émis en spectroscopie de photoluminescence. Ces grandeurs peuvent être déterminées grâce à une sphère d'intégration (voir la section 2.4.2.5 pour les détails de la mesure). Les spectres de la figure 99-a présentent la diffusion de la source (310 nm) pour l'échantillon et un substrat de silicium cristallin de référence. L'écart entre les deux spectres correspond au nombre de photons absorbés par le film de SnO<sub>2</sub>. Les spectres de la figure 99-b correspondent à l'émission du film et du substrat de référence dans la gamme du proche infrarouge. La différence des deux spectres donne donc le nombre de photons émis par les ions Yb<sup>3+</sup>. Le rendement quantique est obtenu par le rapport entre les photons absorbés et les photons émis.



**Figure 99 – a) Spectres de photoluminescence continus réalisés dans une sphère d'intégration correspondant à la diffusion de la source (310 nm) par un substrat de silicium de référence et une couche d'oxyde d'étain dopé à l'Yb (3 % at.) et recuite à 1100°C. b) Spectres correspondant à la l'émission IR d'un substrat de silicium de référence et d'une couche d'oxyde d'étain dopé à l'Yb (3 % at.) et recuite à 1100°C**

Ces mesures conduisent à un rendement quantique de 0,22 %. Cela signifie que pour 10000 photons absorbés entre 300 nm et 320 nm environ, seulement 22 sont convertis en photons infrarouge par les ions Yb<sup>3+</sup>. Notons que ce résultat n'est pas pleinement représentatif du film étudié, puisqu'il ne correspond pas à la longueur d'onde d'excitation maximale de l'Yb. Des taux de conversion supérieurs peuvent probablement être atteints pour des longueurs d'onde d'excitation plus faibles.

#### 4.4.4 Influence de la concentration d'ytterbium sur la luminescence

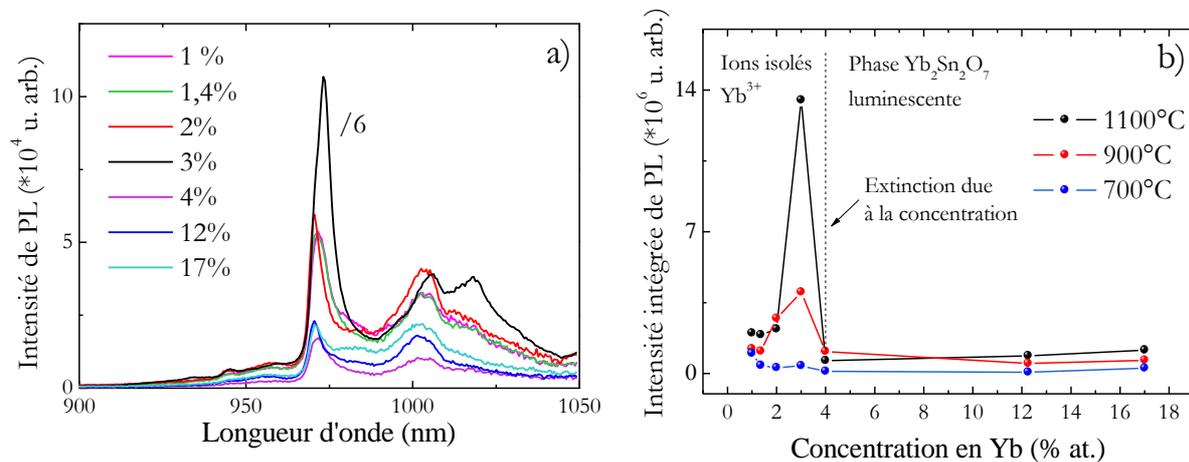
L'hypothèse que la luminescence dans le domaine IR provienne de l'apparition d'une phase de type Yb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> a été avancée. Habituellement, pour les matériaux luminescents à base d'ions de terre rare, un phénomène d'extinction de la luminescence est observé, la diminution de l'intensité étant due à l'excitation mutuelle des ions optiquement actifs entre eux. Toutefois, aucune extinction complète de la luminescence n'a été observée, comme dans le cas du dopage au Tb.

Ainsi, les spectres de photoluminescence continue, présentés sur la figure 100-a, montrent l'évolution de la bande IR en fonction de la concentration en Yb pour une température de recuit de 1100°C. Une très large gamme de concentration a été étudiée, allant du dopage de 1 % at. à l'alliage avec 17 % at. d'Yb. Tous les films présentent une luminescence intense des ions Yb<sup>3+</sup>. L'évolution de la PL continue à 1100°C n'apparaît pas de manière évidente sur la figure. Aussi, pour plus de clarté, la figure 100-b représente l'évolution des intensités intégrées de luminescence pour différents recuits en fonction de la concentration en Yb. Deux phases sont visibles :

- Phase I : l'intensité de luminescence augmente légèrement entre 1 et 2 % at., avant de devenir extrêmement intense pour une concentration de 3 % at. L'intensité intégrée

devient alors six fois plus importantes. Le spectre de l'Yb est essentiellement caractérisé par trois bandes de luminescence à 971, 1004 et 1017 nm. Ce régime, caractérisé par la luminescence des ions  $\text{Yb}^{3+}$  isolés dans la matrice, est également observé à une température de recuit de  $900^\circ\text{C}$ . En revanche, l'évolution est différente à  $700^\circ\text{C}$ , où le signal diminue entre 1 et 2 % at. avant de légèrement augmenter à 3 % at.

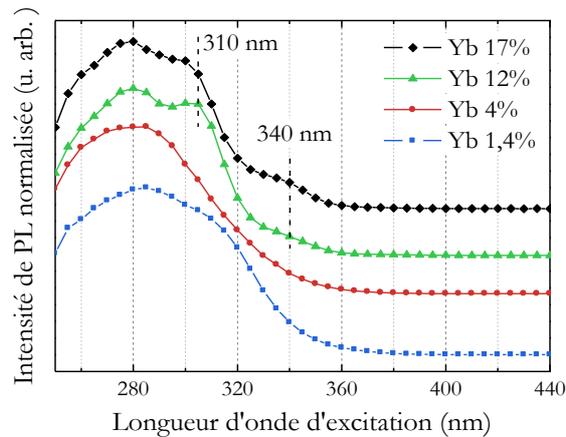
- Phase II : pour ce régime de concentrations supérieures (4-17 % at.), l'évolution est sensiblement différente. A  $1100^\circ\text{C}$  dans un premier temps, l'intensité de la bande IR chute brutalement à 4 % at., par rapport à l'échantillon extrêmement luminescent à 3 % at. Le spectre est alors modifié, avec la diminution de la bande à 1017 nm qui devient alors moins intense. Dès lors, la luminescence paraît très faiblement augmenter avec la concentration en terre rare. La luminescence serait, dans cette gamme, due à une phase luminescente à base d'Yb, de type  $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ .



**Figure 100 – (a) Evolution de la luminescence continue des couches minces de  $\text{SnO}_2$  dopées à l'Yb et recuites à  $1100^\circ\text{C}$  en fonction de la concentration en Yb. L'excitation à 300 nm est issue d'une lampe Xe. (b) Evolution de l'intensité intégrée de la bande de luminescence IR pour différentes concentrations en Yb pour chaque recuit.**

Bien que l'augmentation brutale de la luminescence à une concentration de 3 % at. soit difficile à interpréter, nous pouvons avancer qu'entre 1 et 3 % at., la concentration de centres d'émission lumineuse augmente en même temps que la quantité de dopants. C'est au-delà d'une concentration de 3 % at. que le phénomène d'extinction de la luminescence due à la concentration apparaît. Au-dessus d'une concentration de 3 % at., la luminescence proviendrait d'une phase luminescente à base d'Yb, avec un spectre de PL légèrement différent (bande à 1017 nm). Les mesures de diffraction des rayons X effectuées sur films dopé à 17 % at. et recuit à  $1100^\circ\text{C}$  ont montré des pics de diffraction correspondent à une phase  $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ . Cette phase a ensuite été confirmée par la caractérisation vibrationnelle. Bien qu'il existe plusieurs études sur cette phase dans la littérature, seule celle de Zhu et al. [116] s'intéressent à ses propriétés de luminescence. Le spectre de PL continue d'une poudre d' $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  sous une excitation laser à 325 nm, montre une large bande d'émission dans le visible, centrée à 525 nm. Aucun spectre n'est

toutefois reporté dans le domaine infrarouge. De plus, aucune luminescence de ce type n'a été reportée sur les films dopés fortement et recuits à haute température.



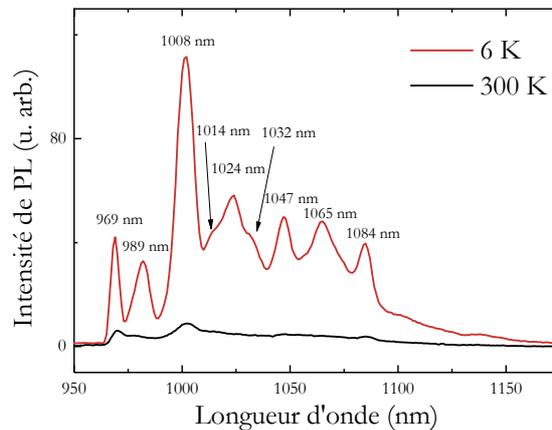
**Figure 101 - Spectres de photoluminescence d'excitation normalisés pour différentes concentrations en Yb pour des films recuits à 1100°C. Les spectres ont été translatés en ordonnée pour une meilleure lisibilité.**

Pour apporter un argument supplémentaire à notre hypothèse d'une phase luminescente à base d'Yb, une étude de photoluminescence d'excitation a été réalisée en fonction de la concentration. Les spectres attribués aux films dopés entre 1,4 et 17 % at. sont présentés figure 101. Sur cette figure, il apparaît que l'allure des spectres est modifiée pour les très grandes concentrations en Yb. En effet, pour des concentrations de 12 et 17 % at., des bandes d'excitation supplémentaires apparaissent, notamment à 340 et 310 nm. Ces bandes sont attribuées à la phase Yb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

#### 4.4.5 Effet de la température de mesure sur l'émission optique de l'ytterbium

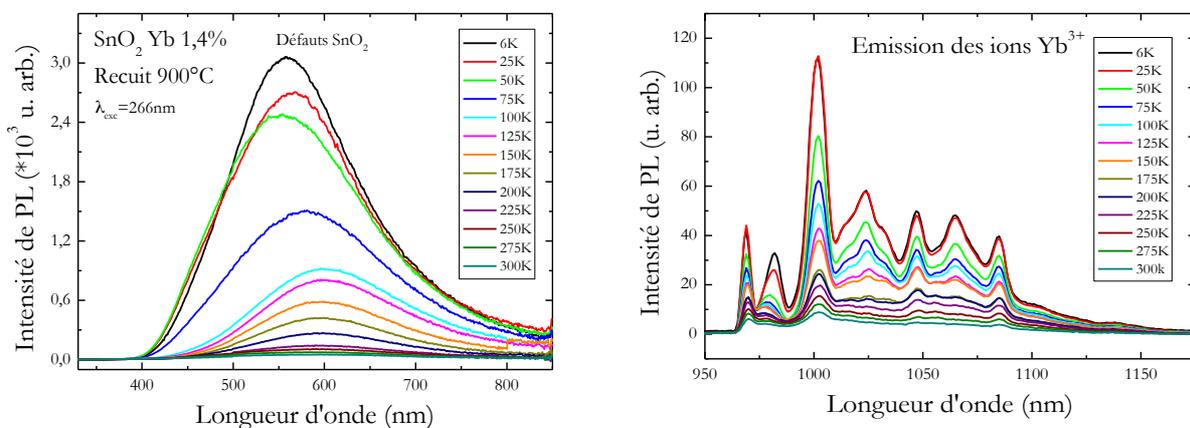
Pour compléter cette caractérisation par spectroscopie de photoluminescence des films dopés à l'Yb, des mesures ont été effectuées à différentes température de mesure. La figure 102 présente dans un premier temps la variation du spectre de photoluminescence continue d'un film dopé avec 1,4 % at. d'Yb entre 6 K et 300 K. On observe que la diminution de la température de mesure entraîne, en plus de l'augmentation globale du signal d'un ordre de grandeur, l'apparition de multiples bandes issues des transitions  $^2F_{5/2}$  vers l'état fondamental  $^2F_{7/2}$ . Ces nombreux pics proviennent de l'éclatement des niveaux par un effet de champ cristallin (effet Stark). Leur intensité augmente fortement lorsque la température diminue. La forme globale de la bande, qui présente de nombreux pics à basses températures, ne varie pas avec la température. Seul le pic à 980 nm se déforme à basse température. Cette déformation est due au fait que ce pic possède en réalité deux contributions. La première est située à 977 nm, dont l'intensité dépend peu de la température. La seconde, à 982 nm, possède une intensité qui dépend plus fortement de la température. Son émission devient donc majoritaire à basse température.

Les mesures à basse température permettent de s'affranchir des effets dus à la température sur les niveaux électroniques. Ainsi, la majorité des transitions radiatives entre les niveaux  $^2F_{5/2}$  vers l'état fondamental  $^2F_{7/2}$  devraient provenir de l'état excité  $^2F_{5/2}$  de plus basse énergie. Le niveau fondamental  $^2F_{7/2}$  est dégénéré huit fois, et on devrait donc observer majoritairement huit bandes d'émission. Cependant, aucune déconvolution du signal selon cette hypothèse n'a montré de résultat concluant.



**Figure 102 - Spectre de photoluminescence continue mesuré à 6 K et 300 K sous une excitation laser à 325 nm d'un film dopé avec 1,4 % at. d'Yb.**

Les bandes de défauts de la matrice et de l'ytterbium ont été mesurées de 6 K à la température ambiante, pour un film contenant 1,4 % at. d'ytterbium et recuit à 900°C (figure 103). Comme pour les films d'oxyde d'étain pur, on observe une bande d'émission autour de 630 nm, attribuée à des transitions dues à des états de défauts. Cette bande présente un maximum à 630 nm à 300 K, qui se décale à 560 nm à 6 K. Son intensité maximale est multipliée par un facteur cinq lorsque la température passe de 300 K à 6 K. En fait, cette bande est très large et, comme cela a été développé dans l'étude des films non-dopés, la bande semble correspondre à la superposition de deux sous-bandes qui ne présentent pas la même variation avec la température, ce qui provoque le déplacement important du maximum.

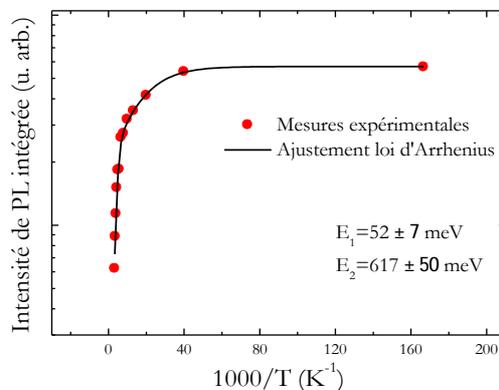


**Figure 103 – Spectres de photoluminescence continue obtenus à différentes températures de mesure, avec une excitation laser à 266 nm, pour une couche de SnO<sub>2</sub> dopée avec 1,4 % at. d'Yb et recuite à 900°C. (a) Spectre du domaine visible et (b) de l'IR.**

Comme pour le cas du Tb, l'évolution de l'intensité de luminescence intégrée a été étudiée afin de déterminer l'énergie d'activation du processus de recombinaison non-radiative. Cependant, l'évolution de l'intensité intégrée de luminescence en fonction de la température n'a pas été ajustée de manière satisfaisante avec une loi d'Arrhenius comprenant une seule énergie d'activation. Cela signifie que deux (ou plus de deux) canaux de recombinaison non-radiative sont en compétition. Ainsi, on peut introduire une seconde énergie d'activation dans le modèle d'Arrhenius, dont l'expression devient :

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + \alpha_1 \exp\left(-\frac{E_{T1}}{k_B T}\right) + \alpha_2 \exp\left(-\frac{E_{T2}}{k_B T}\right)} \quad (4-5)$$

où  $E_{T1}$  et  $E_{T2}$  sont les énergies d'activation respectives des deux processus de recombinaison non radiative.



**Figure 104 – Evolution de l'intensité intégrée de la bande IR de l'Yb (pour un film dopé à 1,4 % at. et recuit à 900°C) en fonction de l'inverse de la température, de 6 K à 300 K. Les points rouges représentent les mesures expérimentales alors que la courbe noire correspond au modèle ajusté à partir de l'équation (4-4).**

La figure 104 présente l'intensité intégrée de la luminescence de l'Yb en fonction de l'inverse de la température pour un film dopé à 1,4 % at. de 6 K à 300 K. A partir d'un ajustement du modèle (4-4) par la méthode des moindres carrés, les énergies d'activation des processus de recombinaison non-radiatifs sont estimées à  $52 \pm 7$  meV et  $617 \pm 50$  meV. A notre connaissance, aucune mesure comparable n'a été reportée sur l'extinction de la luminescence d'ion Yb<sup>3+</sup> en fonction de la température de mesure dans une matrice SnO<sub>2</sub>. Ces estimations sont toutefois plus élevées que celles réalisées dans une matrice de silicium poreux, où les énergies d'activation de 15 meV ont été obtenues [204]. Cette comparaison indique que la luminescence de l'ytterbium dans SnO<sub>2</sub> serait plus stable thermiquement que dans du silicium poreux.

#### 4.4.6 Conclusions sur les propriétés d'émission de l'ytterbium

La caractérisation optique des films d'oxyde d'étain dopés à l'ytterbium a été interprétée dans l'hypothèse d'une microstructure similaire aux films dopés au terbium. Il a été montré que les différences dans la microstructure des films déposés sur silicium brut ou silicium recouvert de

silice a peu d'influence sur les propriétés d'émission de l'ytterbium. Les ions sont optiquement actifs dès les recuits à 300°C, avec une faible bande de luminescence à 976 nm attribuée aux transitions de l'état excité  $^2F_{5/2}$  vers l'état fondamental  $^2F_{7/2}$  des ions Yb<sup>3+</sup>. Cette émission est issue d'un transfert avec les états électroniques de défaut de la matrice amorphe d'oxyde d'étain. Un recuit à 700°C conduit à une augmentation du signal, avec un décalage de la bande la plus intense de 976 à 971 nm, et l'apparition d'une seconde bande intense à 1004 nm lorsque la phase SnO<sub>2</sub> rutile cristallise. L'émission des ions Yb<sup>3+</sup> est croissante avec la température de recuit jusque 1100°C. La photoluminescence d'excitation a montré que l'émission de l'ytterbium était due à l'absorption des photons UV via les transitions inter-bandes de SnO<sub>2</sub>, puis à un transfert énergétique vers les ions Yb<sup>3+</sup>. Le phénomène d'extinction de la luminescence due à la concentration est mesuré au-delà de 3 % at. Cependant, il a été observé qu'au-delà d'une concentration de 4 % at., l'émission des ions Yb<sup>3+</sup> pouvait provenir d'une phase luminescente de stannate d'ytterbium. Enfin, des mesures ont permis d'estimer le rendement quantique à 0,22 % pour une excitation à 310 nm.

# Conclusion Générale

Ce travail de thèse a concerné l'étude des propriétés structurales et optiques de couches minces d'oxydes d'étain dopés au cérium, au terbium, ou à l'ytterbium, préparés par des techniques d'évaporation. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux liens entre la microstructure et les propriétés d'émission optique des terres rares autour de 400 nm pour les ions  $Ce^{3+}$ , à 542 nm pour les ions  $Tb^{3+}$ , et à 971 nm pour les ions  $Yb^{3+}$ .

Le premier chapitre de résultats expérimentaux a concerné la caractérisation structurale et optique de la matrice d'oxyde stannique  $SnO_2$  pure déposée sur silicium monocristallin. Les films après évaporation présentent une phase amorphe, qui évolue en phases cristallines après recuit. La caractérisation par diffraction de rayons X a révélé que les couches élaborées par évaporation étaient sous-stœchiométriques suite à la décomposition de la source sous l'effet du bombardement électronique. Un recuit à l'air permet d'obtenir la cristallisation de la phase quadratique de  $SnO_2$ . La structure et la microstructure des films ont été caractérisées par spectroscopies vibrationnelles et microscopie électronique à transmission. Ces techniques ont révélé qu'une réaction d'oxydation du substrat liée à une interaction entre l'oxyde d'étain et le silicium avait lieu, conduisant à une microstructure complexe. L'analyse de cette microstructure a été abordée par les techniques de spectroscopies à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) et de perte d'énergie des électrons, associées à la microscopie électronique à transmission. Des difficultés métrologiques en EDS ont été mises en évidence sur les systèmes contenant de l'étain et du silicium. Il a été montré qu'un phénomène de fluorescence secondaire du silicium, initiée par la fluorescence de l'étain, en était à l'origine. Par ailleurs, l'analyse par réflectométrie X et spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) des interfaces de multicouches  $SiO_2/SnO_x$ , en fonction de la température de recuit, a mis en évidence que cette réaction conduit probablement à un phénomène d'interdiffusion entre la silice et les oxydes d'étain. Les propriétés de photoluminescence de l'oxyde d'étain  $SnO_2$  ont été mesurées, et présentent une large bande entre 400 et 800 nm, attribuable aux défauts structuraux introduisant des états électroniques dans la bande interdite de ce matériau.

Le deuxième chapitre de résultats a abordé le dopage des couches minces de  $SnO_2$  avec du cérium, du terbium ou de l'ytterbium. Afin de limiter les interactions chimiques entre le silicium et l'oxyde d'étain, des substrats recouverts d'une couche de silice thermique ont été utilisés. L'analyse structurale des films de  $SnO_2$  dopés avec du Ce, du Tb ou de l'Yb a permis d'observer que, quelle que soit la terre rare, les propriétés structurales et microstructurales des films étaient significativement modifiées pour des concentrations importantes, au-delà de 1% at. Les mesures de diffraction des rayons X ont prouvé que le dopage entraînait une modification du processus d'oxydation de SnO, en favorisant la cristallisation d'une phase orthorhombique de

SnO<sub>2</sub>. La répartition des phases rutile et orthorhombique dans le film n'a cependant pas pu être clarifiée par la microscopie électronique à transmission.

Il a été montré que le substrat utilisé influait grandement sur la microstructure des films après recuit. La microstructure des films dopés au terbium et recuits à 700°C a été déterminée. Il a été mis en évidence que le film élaboré sur substrat de silicium cristallin brut présentait une diffusion très importante de silice dans la majorité de la couche. Cette diffusion est issue de la réaction d'oxydo-réduction entre le silicium et l'oxyde d'étain. L'analyse par spectroscopie STEM-EELS a permis de localiser le terbium dans cette microstructure complexe. Il est en majorité agrégé aux interfaces entre la silice et les grains de SnO<sub>2</sub>, ainsi que dans la silice. L'étude de la microstructure des films élaborés sur substrat de silicium cristallin recouvert de silice montrent que la silice joue bien un rôle de barrière de diffusion. La ségrégation de la majorité du terbium hors des grains de SnO<sub>2</sub> a été confirmée par des mesures STEM-EELS. Il a été montré que le terbium se plaçait préférentiellement aux joints de grains de SnO<sub>2</sub>. Dans les deux cas, ces zones riches en terbium pourraient favoriser la formation de stannate de terbium Tb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> de structure pyrochlore. En effet, l'étude particulière de films fortement dopés et recuits à haute température a montré que les conditions d'élaboration pouvaient être favorables à la formation de stannate de terre rare TR<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> de structure pyrochlore. Cette phase a aussi été identifiée par spectroscopie d'absorption infrarouge.

Les propriétés de luminescence des oxydes d'étain dopés au cérium ont été étudiées uniquement sur substrat de silicium brut. Le signal caractéristique du Ce a été mesuré pour des recuits de 700°C et 900°C. Deux bandes d'émission du cérium ont été mesurées à 368 et 422 nm, correspondant aux transitions des niveaux *5d* vers les niveaux fondamentaux <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> et <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>. La bande à 422 nm a été attribuée au cérium présent dans la silice, sous forme d'ions isolés ou de silicate de cérium. Les données bibliographiques permettent de supposer que la luminescence mesurée à 368 nm est issue des ions Ce<sup>3+</sup> d'une phase Ce<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> de type pyrochlore.

Les films d'oxyde d'étain dopés au terbium ont été caractérisés par spectroscopie de photoluminescence. Une luminescence intense attribuée aux transitions intra-*4f* des ions Tb<sup>3+</sup> a été mesurée bien que les mesures STEM-EELS montrent que les ions soient mal dispersés dans la matrice hôte. En outre, cette étude a permis de montrer que l'émission du terbium n'était mesurée que lorsque le film se composait des phases de SnO<sub>2</sub> de type rutile comprenant de la silice. En effet, les spectres de photoluminescence continue ont montré que le terbium était optiquement activé seulement lorsque le film était déposé sur un substrat de silicium brut et recuit à l'air à une température comprise entre 700°C et 900°C. La luminescence caractéristique des ions Tb<sup>3+</sup> a été mesurée, avec plusieurs bandes intenses résultant des transitions intra-*4f* des ions Tb<sup>3+</sup>, dont la plus intense à 542 nm correspond à la transition <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub>. Un phénomène d'auto-extinction de la luminescence a été observé pour des concentrations supérieures à 2 % at. et également pour des températures de recuits supérieures à 700°C. L'émission du terbium a été mesurée sous une excitation à 325 nm, supposant un transfert d'énergie entre la matrice hôte

(SnO<sub>2</sub> et/ou SiO<sub>2</sub>) et le terbium. La photoluminescence d'excitation a révélé le rôle de SnO<sub>2</sub> et de SiO<sub>2</sub> dans les processus d'excitation du terbium entre 250 et 400 nm.

Les propriétés de photoluminescence des films dopés à l'ytterbium se sont montrées peu dépendantes de la microstructure des films. Contrairement aux cérium et au terbium, les ions Yb<sup>3+</sup> sont optiquement actifs dès les recuits à 300°C, avec une faible bande de luminescence à 976 nm attribuée aux transitions de l'état excité <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> vers l'état fondamental <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>. Cette émission a été attribuée à un transfert avec les états électroniques de défaut de la matrice amorphe d'oxyde d'étain. L'émission des ions Yb<sup>3+</sup> est croissante avec la température de recuit jusque 1100°C avec une émission intense mesurée à 971 nm. La photoluminescence d'excitation a montré que l'émission de l'ytterbium était due à l'absorption des photons UV par SnO<sub>2</sub>, puis à un transfert énergétique vers les ions Yb<sup>3+</sup>. Le phénomène d'extinction de la luminescence due à la concentration est mesuré au-delà de 3 % at. Cependant, il a été observé qu'au-delà d'une concentration de 4 % at., l'émission des ions Yb<sup>3+</sup> pouvait provenir d'une phase Yb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> de type pyrochlore.

Des mesures de photoluminescence à l'aide d'une sphère d'intégration ont permis d'estimer le rendement quantique interne des films dopés à l'ytterbium à 0,22 %. La majorité de l'énergie des photons absorbés est donc perdue dans la matrice (sous forme de phonons par exemple). Ce rendement pourrait peut-être augmenter dans un film co-dopé Ce/Yb, ou Tb/Yb, par transfert coopératif. Les résultats préliminaires obtenus sur les films co-dopés montrent que l'intensité de luminescence des ions Yb<sup>3+</sup> peut être exaltée dans des films co-dopés Tb/Yb. Néanmoins, il est difficile d'envisager une application de ces systèmes sur des cellules photovoltaïques avec des rendements d'émission aussi faibles.

La poursuite de ce travail à court terme devrait s'orienter vers la détermination de la position du dopant dans les films dopés au cérium et de l'ytterbium par spectroscopie STEM-EELS. Cette étude permettrait de compléter le travail déjà réalisé sur le terbium, et ainsi permettre une interprétation plus générale de la microstructure de films de SnO<sub>2</sub> dopés aux terres rares élaborés par techniques d'évaporation. Ainsi, l'émission optique des terres dans ces systèmes pourrait être optimisée.

Le terbium a montré des propriétés d'émission intéressantes dans une matrice composée de SnO<sub>2</sub> et de silice, malgré une mauvaise dispersion des ions dans la matrice (agrégats). Afin de favoriser la dispersion des ions, l'élaboration de nanoparticules de silice dopées au terbium dans une matrice d'oxyde d'étain peut être envisagée. L'étude de ces systèmes pourrait présenter une émission intéressante du dopant, où l'oxyde d'étain jouerait le rôle de sensibilisateur des ions Tb<sup>3+</sup>. Par ailleurs, les films d'oxyde d'étain dopés à l'ytterbium ont montré une émission intéressante des ions Yb<sup>3+</sup>. L'étude des propriétés d'électroluminescence de tels systèmes pourrait établir s'ils peuvent être envisagés pour des applications dans le domaine de l'éclairage ou des diodes infrarouges.

# Annexe 1 : Détermination de la vitesse d'évaporation en fonction de la température

La forme analytique de la fonction qui lie la vitesse de dépôt de la terre rare (cérium, terbium ou ytterbium) à la température de la cellule d'effusion, peut être déterminée par un modèle thermodynamique qui relie la pression de vapeur d'un corps avec sa température. Ce modèle pose l'hypothèse que le corps solide est en équilibre avec sa vapeur. Commençons par déterminer le potentiel chimique de chacune des phases mises en jeu.

Pour un gaz comportant  $N$  atomes de masse  $m$  comprises dans un volume  $V$  à une température  $T$ , la fonction de partition  $Z$  est donnée par :

$$Z = \frac{V^N}{N} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}}$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $h$  la constante de Planck. Le potentiel chimique de la phase gazeuse est déterminé grâce à  $F$ , l'énergie libre :

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = -k_B T \left( \frac{\partial (\ln Z)}{\partial N} \right)_{V,T} = -k_B T \left[ \ln \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \right]$$

Finalement, le potentiel chimique s'exprime en fonction de la pression  $P = N k_B T / V$  par :

$$\mu = -k_B T \left[ \frac{5}{2} \ln T - \ln P + \frac{3}{2} \ln m + \ln \left( \frac{(2\pi)^{3/2} k_B^{5/2}}{h^3} \right) \right]$$

Pour la phase solide, la fonction de partition est donnée par le modèle d'Einstein. Pour un solide comprenant  $N_s$  atomes, la fonction de partition s'écrit :

$$Z_s = \left( \frac{e^{-\beta \frac{\hbar \omega}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \right)^{3N_s}$$

où  $\beta = 1/k_B T$  et  $\omega$  est la pulsation des modes normaux de vibration des atomes du solide, dans chaque direction de l'espace. L'énergie libre du solide due aux vibrations des atomes et aux énergies de liaisons s'écrit :

$$F_S = N_S \left( \frac{3\hbar\omega}{2} - \varepsilon_0 \right) + 3N_S k_B T \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega})$$

avec  $\varepsilon_0$  l'énergie de liaison d'un atome. Finalement, le potentiel chimique associé est vaut :

$$\mu_S = \frac{3\hbar\omega}{2} - \varepsilon_0 + 3k_B T \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega})$$

Maintenant que nous avons déterminé le potentiel chimique de chacune des phases, la condition d'équilibre entre la phase gazeuse et la phase solide  $\mu = \mu_S$  va permettre la courbe de sublimation en fonction de  $T$ . L'égalité des potentiels chimiques s'écrit :

$$\ln P = \frac{5}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln m + \frac{3\hbar\omega}{2k_B T} - \frac{\varepsilon_0}{k_B T} + 3k_B T \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) + \ln \left( \frac{(2\pi)^{3/2} k_B^{5/2}}{h^3} \right)$$

Nous faisons l'hypothèse que l'évaporation se place dans la limite des hautes températures, où l'énergie thermique est très supérieure à l'énergie de vibration. L'équation se réduit alors à :

$$\ln P = \frac{3}{2} \ln m + 3 \ln \frac{\hbar\omega}{k_B} + I_0 - \frac{\varepsilon_0}{k_B T} - \frac{1}{2} \ln T$$

où nous avons posé :

$$I_0 = \frac{3\hbar\omega}{2k_B T} + \ln \left( \frac{(2\pi)^{3/2} k_B^{5/2}}{h^3} \right)$$

Généralement, le terme en  $\ln T$  est négligé devant les autres termes. La pression peut alors s'écrire sous la forme :

$$\ln P = A + \frac{B}{T}$$

Le matériau à évaporer est placé sous vide. La vitesse d'évaporation est supposée proportionnelle à la différence entre la pression de vapeur saturante et la pression de vapeur dans l'enceinte. Elle peut donc être considérée comme proportionnelle à la pression de vapeur saturante  $\ln v_{\text{évap}} = k_1 P$ , ce qui amène enfin à l'expression :

$$\ln v_{\text{évap}} = A' + \frac{B'}{T}$$

Nous venons de montrer que les tracés de la vitesse d'évaporation d'une terre rare (en échelle logarithmique) en fonction de la température de la cellule d'effusion seront des droites.

## Annexe 2 : Liste des échantillons étudiés

Les tableaux 5 et 6 résument les différentes conditions d'élaboration des films minces d'oxyde d'étain dopé ou non avec des terres rares qui ont été élaborés et étudiés dans le cadre de ce travail de thèse.

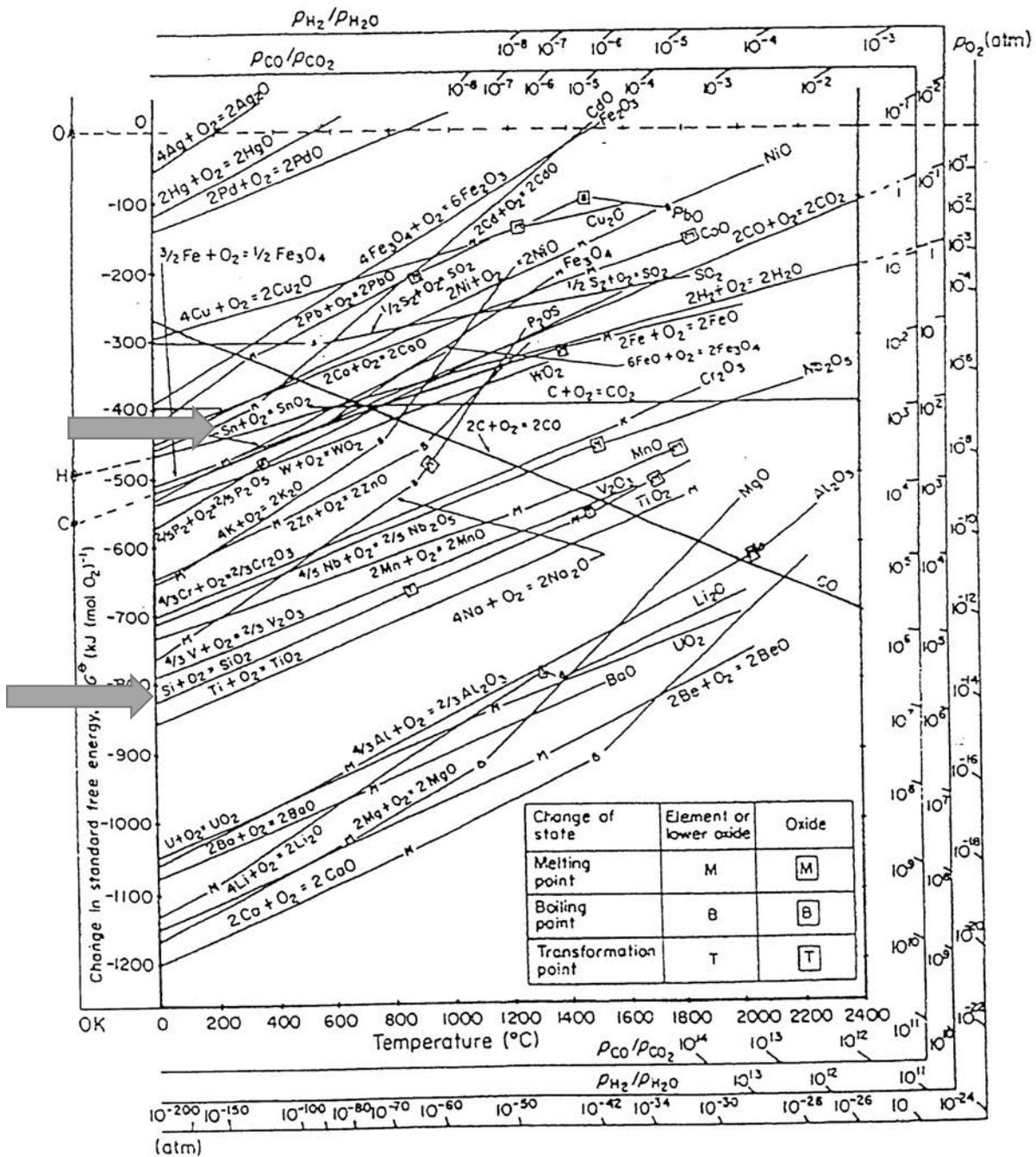
	SnO <sub>2</sub> pur	SnO <sub>2</sub> dopé cérium
Substrat	Silicium cristallin (100)	Silicium cristallin (100)
Température d'élaboration	100°C et 500°C	100°C
Traitement oxydant	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recuit sous vide (1h à 300, 500 ou 700°C)</li> <li>• Recuit rapide sous oxygène à 700°C (pendant 5 ou 30 minutes)</li> <li>• Traitement plasma (1h à 23, 250 ou 450°C)</li> <li>• Recuit à l'air (1h à 300, 500, 700, 900 ou 1100°C)</li> </ul>	Recuit à l'air (1h à 300, 500, 700, 900 ou 1100°C)
Concentrations en terre rare (% at.)	X	0,5 ; 1 ; 2 ; 3 ; 5

**Tableau 5 - Tableaux synthétisant les différentes conditions d'élaboration des films minces d'oxyde d'étain pur et dopé au cérium.**

	SnO <sub>2</sub> dopé terbium	SnO <sub>2</sub> dopé ytterbium
Substrat	Silicium cristallin (100) et silicium cristallin recouvert de silice	Silicium cristallin (100) et silicium cristallin recouvert de silice
Température d'élaboration	100°C	100°C
Traitement oxydant	Recuit à l'air (1h à 300, 500, 700, 900 ou 1100°C)	Recuit à l'air (1h à 300, 500, 700, 900 ou 1100°C)
Concentrations en terre rare (% at.)	0,4 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 ; 3 ; 4 ; 5 ; 7	1 ; 1,4 ; 2 ; 3 ; 4 ; 12 ; 17

**Tableau 6 - Tableaux synthétisant les différentes conditions d'élaboration des films minces d'oxyde d'étain dopé au terbium ou à l'ytterbium.**

# Annexe 3 : Diagrammes d'Ellingham



# Bibliographie

- [1] M. Dale et S. M. Benson, « Energy Balance of the Global Photovoltaic Industry - Is the PV Industry a Net Electricity Producer ? », *Environmental Science & Technology*, vol. 47, pp. 3482-3489, 2013.
- [2] B. van der Zwann et A. Rabl, « Prospect for PV: a learning curve analysis », *Solar Energy*, vol. 74, p. 19, 2003.
- [3] O. Semonin, J. M. Luther et M. C. Beard, « Multiple exciton generation in a quantum dot solar cells », *SPIE International Society for Optics and Photonics Newsroom*, 2012.
- [4] F. Dimroth, M. Grave, P. Beutel, U. Fiedeler, C. Karcher, T. N. D. Tibbits, E. Oliva, G. Siefert, M. Schachtner, A. Wekkeli, A. W. Bett, R. Krause, M. Piccin, N. Blanc, C. Drazek, E. Guiot, B. Ghyselen, T. Salvetat, A. Tauzin et K. Schwarzburg, « Wafer bonded four-junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells with 44.7 % efficiency », *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 22, pp. 277-282, 2014.
- [5] T. Trupke, M. A. Green et P. Würfel, « Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons », *Journal of Applied Physics*, vol. 92, pp. 1668-1674, 2002.
- [6] E. Klampaftis, D. Ross, K. R. McIntosh et B. S. Richards, « Enhancing the performance of solar cells via luminescent down-shifting of the incident spectrum: A review », *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 93, pp. 1182-1194, 2009.
- [7] B. S. Richards, « Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Down-conversion », *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 90, pp. 1189-1207, 2006.
- [8] B. S. Richards, « Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers », *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 90, pp. 2329-2337, 2006.
- [9] A. J. Nozik, « Quantum dots solar cells », *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 14, pp. 115-120, 2002.
- [10] R. D. Schaller et V. I. Klimov, « High efficiency carrier multiplication in PbSe nanocrystals: implications for solar energy conversion », *Physical Review Letters*, vol. 92, p. 186601, 2004.
- [11] R. J. Ellingson, M. C. Beard, J. C. Johnson, P. Yu, O. I. Micic, A. J. Nozik, A. Shabaev et A. L. Efros, « Highly efficient multiple exciton generation in colloidal PbSe and PbS quantum dots », *Nano Letters*, vol. 5, p. 865, 2005.
- [12] R. D. Schaller, M. A. Petruska et V. I. Klimov, « Effect of electronic structure on carrier multiplication efficiency: Comparative study of PbSe and CdSe nanocrystals », *Applied Physics Letters*, vol. 87, p. 253102, 2005.
- [13] J. E. Murphy, M. C. Beard, A. G. Norman, S. P. Ahrenkiel, J. C. Johnson, P. Yu, O. I. Micic, R. J. Ellingson et A. J. Nozik, « PbTe colloidal nanocrystals: synthesis, characterization, and multiple exciton generation », *Journal of American Chemical Society*, vol. 128, p. 3241, 2006.
- [14] J. J. H. Pijpers, E. Hendry, M. T. W. Milder, R. Fanciulli, J. Savolainen, J. L. Herek, D. Vanmaekelbergh, S. Ruhman, D. Mocatta, D. Oron, A. Aharoni, U. Banin et M. Bonn, « Carrier multiplication and its reduction by photodoping in colloidal InAs quantum dots », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, p. 4146, 2007.
- [15] F. Auzel, « Upconversion and anti-Stokes processes with f and d ions in solids », *Chemical*

- Reviews*, vol. 104, p. 139, 2004.
- [16] W. W. Peper, J. A. DeLuca et F. S. Ham, « Cascade fluorescent decay of  $\text{Pr}^{3+}$  doped-fluorides : achievement of a quantum yield greater emission than unity for emission of visible light », *Journal of Luminescence*, vol. 8, pp. 344-348, 1974.
- [17] R. T. Wegh, H. Donker et K. D. M. A. Oskam, « Visible quantum cutting in  $\text{LiGdF}_4$ :  $\text{Eu}^{3+}$  through downconversion », *Science*, vol. 283, pp. 663-666, 1999.
- [18] S. Ye, B. Zhu, J. Luo, J. Chen, G. Lakshminarayana et J. Qiu, « Enhanced cooperative quantum cutting in  $\text{Tm}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  codoped glass ceramics containing  $\text{LaF}_3$  nanocrystals », *Optics Express*, vol. 16, p. 8989, 2008.
- [19] L. Xie, Y. Wang et H. Zhang, « Near-infrared quantum cutting in  $\text{YPO}_4$ :  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  via cooperative energy transfer », *Applied Physics Letters*, vol. 94, p. 061905, 2009.
- [20] X. P. Chen, X. Y. Huang et Q. Y. Zhang, « Concentration-dependent near-infrared quantum cutting in  $\text{NaYF}_4$ :  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  phosphor », *Journal of Applied Physics*, vol. 106, p. 063518, 2009.
- [21] K. Deng, X. Wei, X. Wang, Y. Chen et M. Yin, « Near-infrared quantum cutting via resonant energy transfer from  $\text{Pr}^{3+}$  to  $\text{Yb}^{3+}$  in  $\text{LaF}_3$  », *Applied Physics B*, vol. 102, p. 555, 2011.
- [22] D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, P. Huang et F. Weng, « Quantum cutting downconversion by cooperative energy transfer from  $\text{Ce}^{3+}$  to  $\text{Yb}^{3+}$  in borate glasses », *Journal of Applied Physics*, vol. 104, p. 116105, 2008.
- [23] J. Ueda et S. Tanabe, « Visible to near infrared conversion in  $\text{Ce}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  co-doped YAG ceramics », *Journal of Applied Physics*, vol. 106, p. 043101, 2009.
- [24] J. Chen, H. Guo, Z. Li, H. Zhang et Y. Zhuang, « Near infrared quantum cutting in  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{YBO}_3$  phosphors by cooperative energy transfer », *Optical Materials*, vol. 32, p. 998, 2010.
- [25] E. van der Kolk, O. M. Ten Kate, J. W. Wiegman, D. Biner et K. W. Krämer, « Enhanced  $^1\text{G}_4$  emission in  $\text{NaLaF}_4$ :  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  and charge transfer in  $\text{NaLaF}_4$ :  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  studied by fourier transform luminescence spectroscopy », *Optical Materials*, vol. 33, p. 1024, 2011.
- [26] W. Zhou, J. Yang, J. Wang, Y. Li, X. Kuang, J. Tang et H. Liang, « Study on the effects of  $5d$  energy locations of  $\text{Ce}^{3+}$  ions on NIR quantum cutting process in  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ :  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  », *Optics Express*, vol. 20, p. A510, 2012.
- [27] B. Gao, Q. Yan, Y. Tong, X. Zhang, H. Ma, J. Adam, J. Ren et G. Chen, « Highly efficient near-infrared quantum cutting in  $\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped chalcogenide glasses », *Journal of Luminescence*, vol. 143, p. 181, 2013.
- [28] W. Streck, A. Bednarkiewicz et P. J. Deren, « Power dependence of luminescence of  $\text{Tb}^{3+}$ -doped  $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$  crystal », *Journal of Luminescence*, vol. 92, pp. 229-235, 2001.
- [29] I. R. Martin, A. C. Yanes, J. Mendez-Ramos, M. E. Torres et V. D. Rodriguez, « Cooperative energy transfer in  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Tb}^{3+}$  codoped silica sol-gel glasses », *Journal of Applied Physics*, vol. 89, pp. 2520-2524, 2001.
- [30] P. Vergeer, T. J. H. Vlugt, M. H. F. Kox, M. I. den Hertog, J. P. J. M. van der Eerden et A. Meijerink, « Quantum cutting by cooperative energy transfer in  $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ :  $\text{Tb}^{3+}$  », *Physical Review B*, vol. 71, p. 014119, 2005.
- [31] Q. Y. Zhang, C. H. Yang, Z. H. Jiang et X. H. Ji, « Concentration-dependent near-infrared quantum cutting in  $\text{GdBO}_3$ :  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  nanophosphors », *Applied Physics Letters*, vol. 90, p. 061914, 2007.
- [32] Q. Y. Zhang, C. H. Yang et Y. X. Pan, « Cooperative quantum cutting in one-

- dimensional  $(\text{Yb}_x\text{Gd}_{1-x})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ :  $\text{Tb}^{3+}$  nanorods », *Applied Physics Letters*, vol. 90, p. 021107, 2007.
- [33] K. Bouras, « RE-Doped SnO<sub>2</sub> Oxides for Efficient UV-Vis to Infrared Photon Conversion: Application to Solar Sells », Thèse de doctorat de l'université de Strasbourg, 2016.
- [34] T. H. Maiman, « Stimulated Optical Radiation in Ruby », *Nature*, vol. 187, p. 493, 1960.
- [35] E. Snitzer, « Optical maser action of  $\text{Nd}^{3+}$  in a barium crown glass », *Physical Review Letters*, vol. 7, p. 444, 1961.
- [36] P. P. Sorokin, M. J. Stevenson, J. R. Lankard et G. D. Pettit, « Spectroscopy and Optical Maser Action in  $\text{SrF}_2$ :  $\text{Sm}^{2+}$  », *Physical Review*, vol. 127, p. 503, 1962.
- [37] F. Brunner, G. J. Spühler, J. A. der Au, L. Krainer, F. Morier-Genoud, R. Paschotta, N. Lichtenstein, S. Weiss, C. Harder, A. A. Lagatsky, A. Abdolvand, N. V. Kuleshov et U. Keller, « Diode-pumped femtosecond  $\text{Yb:KGd}(\text{WO}_4)_2$  laser with 1.1-W average power », *Optics Letters*, vol. 25, p. 1119, 2000.
- [38] J. Koike, T. Kojima, R. Toyonaga, A. Kagami, T. Hase et S. Inaho, « New tricolor phosphors for gas discharge display » *Journal of Electrochemical Society*, vol. 126, p. 1008, 1979.
- [39] G. Blasse et B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Berlin: Springer-Verlag, 1994.
- [40] S. Shionoya, W. M. Yen et H. Yamamoto, *Phosphor Handbook*, 2e édition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2006.
- [41] S. Nakamura, T. Mukai et M. Senoh, « Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes », *Applied Physics Letters*, vol. 64, pp. 1687-1689, 1994.
- [42] T. Jüstel, H. Nikol et C. R. Angew, « New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 37, p. 3084, 1998.
- [43] D. H. Park, Y. H. Cho, Y. R. Do et B. T. Ahna, « Characterization of Eu-Doped SnO<sub>2</sub> Thin Films Deposited by Radio-Frequency Sputtering for a Transparent Conductive Phosphor Layer », *Journal of Electrochemical Society*, vol. 153, pp. H63-H67, 2006.
- [44] H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, U. Ozgur et H. Morkoç, « Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices », *Superlattices and Microstructures*, vol. 48, pp. 458-484, 2010.
- [45] F. Gu, S. F. Wang, M. K. Lü, Y. X. Qi, G. J. Zhou, D. Xu et D. R. Yuan, « Luminescent characteristics of  $\text{Eu}^{3+}$  in SnO<sub>2</sub> nanoparticles », *Optical Materials*, vol. 25, pp. 59-64, 2004.
- [46] F. Gu, S. F. Wang, M. K. Lü, Y. X. Qi, G. J. Zhou, D. Xu et D. R. Yuan, « Preparation and luminescence characteristics of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> particles doped with  $\text{Dy}^{3+}$  », *Journal of Crystal Growth*, vol. 255, pp. 357-360, 2003.
- [47] S. Chen, X. Zhao, H. Xie, J. Liu, L. Duan, X. Ba et J. Zhao, « Photoluminescence of undoped and Ce-doped SnO<sub>2</sub> thin films deposited by sol-gel-dip-coating method », *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 3255-3259, 2012.
- [48] S. Dabboussi, H. Elhouichet, H. Ajlani, A. Moadhen, M. Oueslati et J. A. Roger, « Excitation process and photoluminescent properties of  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  ions in SnO<sub>2</sub> and in SnO<sub>2</sub> : Porous silicon host », *Journal of Luminescence*, vol. 121, pp. 507-516, 2006.
- [49] S. Masuda, K. Kitamura, Y. Okumura, S. Miyatake, H. Tabata et T. Kawai, « Transparent thin film Transistors using ZnO as an active channel layer and their electric properties », *Journal of Applied Physics*, vol. 93, p. 1624, 2003.
- [50] R. E. Presley, C. L. Munsee, C.-H. Park, D. Hong, J. F. Wager et D. A. Keszler, « Tin

- oxide transparent thin-film transistors », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 37, p. 281, 2004.
- [51] C. G. Granqvist et A. Hultaker, « Transparent and conducting ITO films : new developments and applications », *Thin Solid Films*, vol. 411, p. 1, 2002.
- [52] B. G. Lewis et D. C. Paine, « Applications and processing of transparent conducting oxides », *Materials Research Society Bulletin*, vol. 25, p. 22, 2000.
- [53] I. Hamberg et C. G. Granqvist, « Evaporated Sn-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  films: basic optical properties and applications to energy-efficient windows », *Journal of Applied Physics*, vol. 60, p. R123, 1986.
- [54] D. Ginley et J. Perkins, *Transparent conductors dans : Handbook of transparent conductors*, Springer US, pp. 1-25, 2011.
- [55] S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai et T. Yamamoto, « Optical and electrical properties of large area Ga-doped ZnO thin films prepared by reactive plasma deposition », *Superlattices and Microstructures*, vol. 39, pp. 218-228, 2006.
- [56] S. Samson et C. G. Fonstad, « Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals », *Journal of Applied Physics*, vol. 44, p. 4618, 1973.
- [57] Z. M. Jarzebski et J. P. Marton, « Physical Properties of  $\text{SnO}_2$  Materials I. Preparation and Defect Structure », *Journal of Electrochemical Society*, vol. 123, pp. 199C-205C, 1976.
- [58] K. L. Chopra, S. Mayor et D. K. Pandya, « Transparent conductors - A status review » *Thin Solid Films*, vol. 102, p. 1, 1983.
- [59] B. Stjerna, C. G. Granqvist, A. Seidel et L. Häggström, « Characterisation of rf-sputtered  $\text{SnO}_x$  thin films by electron microscopy, Hall-effect measurement, and Mössbauer spectroscopy », *Journal of Applied Physics*, vol. 68, p. 6241, 1990.
- [60] K. B. Sundaram et G. K. Bhagavat, « High temperature annealing effect on tin oxide films », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 16, p. 69, 1983.
- [61] C. Terrier, J. P. Chatelon, R. Berjoan et J. A. Roger, « Sb-doped  $\text{SnO}_2$  transparent conductive oxide from sol-gel dip-coating technique », *Thin Solid Films*, vol. 263, p. 37, 1995.
- [62] C. Kiliç et A. Zunger, « Origins of coexistence of conductivity and transparency in  $\text{SnO}_2$  », *Physical Review Letters*, vol. 88, p. 095501, 2002.
- [63] Y. Ogo, H. Hiramatsu, K. Nomura, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano et H. Hosono, « p-channel thin film transistor using p-type oxide semiconductor, SnO », *Applied Physics Letters*, vol. 93, p. 2113, 2008.
- [64] R. Sivaramasubramaniam, M. R. Muhamad et S. Radhakrishna, « Optical properties of annealed tin(II) oxides in different ambients », *Physica Status Solidi a*, vol. 136, pp. 215-222, 1993.
- [65] W. Guo, L. Fu, Y. Zhang, K. Zhang, L. Y. Liang, Z. M. Liu, H. T. Cao et X. Q. Pan, « Microstructure, optical, and electrical properties of p-type SnO thin films », *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 042113, 2010.
- [66] J. Geurts, S. Rau, W. Richter et F. J. Schmitte, « SnO films and their oxidation to  $\text{SnO}_2$ : Raman scattering, IR reflectivity and X-ray diffraction studies », *Thin Solid Films*, vol. 121, pp. 217-225, 1984.
- [67] K. Nose, A. Y. Suzuki, N. Oda, M. Kamiko et Y. Mitsuda, « Oxidation of SnO to  $\text{SnO}_2$  thin films in boiling water at atmospheric pressure », *Applied Physics Letters*, vol. 104, p. 091905, 2014.
- [68] X. Q. Pan et L. Fu, « Oxidation and phase transitions of epitaxial tin oxide thin films on (-1012) sapphire », *Journal of Applied Physics*, vol. 89, pp. 6048-6055, 2001.

- [69] W. K. Choi, H. Sung, K. H. Kim, J. S. Cho, S. C. Choi, H. -J. Jung, S. K. Koh, C. M. Lee et K. Jeong, « Oxidation process from SnO to SnO<sub>2</sub> », *Journal of Materials Science Letters*, vol. 16, pp. 1551-1554, 1997.
- [70] F. Lawson, « Tin oxide–Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> », *Nature*, vol. 215, p. 955, 1967.
- [71] G. Murken et M. Trömel, « On the tin oxide Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which is formed by disproportionation of SnO », *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, vol. 397, pp. 117-126, 1973.
- [72] G. H. Moh, « Tin containing mineral system. Part I : The Sn-Fe-S-O System and Mineral Assemblages in Ores », *Chemie de Erde*, vol. 33, pp. 243-275, 1974.
- [73] U. Kuxmann et R. Dobner, « Investigations on the Tin-Tin(IV) oxide system in the temperature range of the miscibility gap », *Metall (Berlin)*, vol. 43, pp. 821-827, 1980.
- [74] R. Summit, J. A. Marley et N. F. Borrelli, « The ultraviolet absorption edge of stannic oxide SnO<sub>2</sub> », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 25, pp. 1465-1469, 1964.
- [75] W. Spence, « The UV absorption edge of tin oxide thin films », *Journal of Applied Physics*, vol. 38, p. 3767, 1967.
- [76] V. T. Agekyan, « Spectroscopic Properties of Semiconductor Crystals with Direct Forbidden Energy Gap », *Physica Status Solidi (a)*, vol. 43, p. 11, 1977.
- [77] R. D. McRoberts, S. G. Fonstad et D. Hubert, « Thermoabsorption in SnO<sub>2</sub> », *Physical Review B*, vol. 10, p. 5213, 1974.
- [78] K. Reimann et M. Steube, « Experimental determination of the electronic band structure of SnO<sub>2</sub> », *Solid State Communications*, vol. 105, p. 649, 1998.
- [79] D. Fröhlich, R. Kenkies et R. Helbig, « Band-Gap Assignment in SnO<sub>2</sub> by Two-Photon Spectroscopy », *Physical Review Letters*, vol. 41, p. 1750, 1978.
- [80] K. C. Mishra, K. H. Johnson et P. C. Schmidt, « Electronic structure of antimony-doped tin oxide », *Physical Review B*, vol. 51, pp. 13972-13976, 1995.
- [81] J. Robertson, « Electronic structure of SnO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, TeO<sub>2</sub> and MgF<sub>2</sub> », *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 12, p. 4767, 1970.
- [82] P. Barbarat et S. F. Matar, « First-principles investigations of the electronic, optical and chemical bonding properties of SnO<sub>2</sub> », *Computational Materials Science*, vol. 10, pp. 368-372, 1998.
- [83] M. Calatayud, J. Andrés et A. Beltran, « A theoretical analysis of adsorption and dissociation of CH<sub>3</sub>OH on the stoichiometric SnO<sub>2</sub>(110) surface », *Surface Science*, vol. 430, pp. 213-222, 1999.
- [84] A. Schleife, J. B. Varley, F. Fuchs, C. Rödl, F. F. Bechstedt, P. Rinke, A. Janotti et C. G. Van de Walle, « Tin dioxide from first principles: Quasiparticle electronic states and optical properties », *Physical Review B*, vol. 83, p. 035116, 2011.
- [85] S. Das et V. Jayaraman, « SnO<sub>2</sub>: A comprehensive review on structures and gas sensors », *Progress in Materials Science*, vol. 66, pp. 112-255, 2014.
- [86] J. Robertson et B. Falabretti, Electronic Structure of Transparent Conducting Oxides, in: D.S. Ginley (Ed.) Handbook of Transparent Conductors, Springer US, pp. 27-50, 2011.
- [87] L. Z. Liu, X. L. Wu, J. Q. Xu, T. H. Li, J. C. Shen et P. K. Chu, « Oxyge-vacancy and depth-dependant violet double peak photoluminescence for ultrathin cuboid SnO<sub>2</sub> nanocrystals », *Applied Physics Letters*, vol. 100, p. 121903, 2012.
- [88] L. Z. Liu, T. H. Li, X. L. Wu, J. C. Shen et P. K. Chu, « Identification of oxygen vacancy types from Raman spectra of SnO<sub>2</sub> nanocrystals », *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 43, p. 1423, 2012.
- [89] D. F. Cox, T. B. Fryberger et S. Semancik, « Oxygen vacancies and defect electronic

- states on the SnO<sub>2</sub> (110)-1x1 surface », *Physical Review B*, vol. 38, p. 2072, 1988.
- [90] S. Luo, P. K. Chu, W. Liu, M. Zhang et C. Lin, « Origin of low-temperature photoluminescence from SnO<sub>2</sub> nanowires fabricated by thermal evaporation and annealed in different ambients », *Applied Physics Letters*, vol. 88, p. 183112, 2006.
- [91] Z. Zhang, J. Gao, L. M. Wong, J. G. Tao, L. Liao, Z. Zheng, G. Z. Xing, H. Y. Peng, T. Yu, Z. X. Shen, C. H. A. Huan, S. J. Wang et T. Wu, « Morphology-controlled synthesis and a comparative study of the physical properties of SnO<sub>2</sub> nanostructures: from ultrathin nanowires to ultrawide nanobelts », *Nanotechnology*, vol. 20, p. 135605, 2009.
- [92] J. H. He, T. H. Wu, C. L. Hsin, K. M. Li, L. J. Chen, Y. L. Chueh, L. J. Chou et Z. L. Wang, « Beaklike SnO<sub>2</sub> Nanorods with Strong Photoluminescent and Field-Emission Properties », *Small*, vol. 2, p. 116, 2006.
- [93] A. Kar, S. Kundu et A. Patra, « Surface Defect-Related Luminescence Properties of SnO<sub>2</sub> Nanorods and Nanoparticles », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 118-124, 2011.
- [94] G. H. Dieke et H. M. Crosswhite, « The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths », *Applied Optics*, vol. 2, pp. 675-686, 1963.
- [95] J. H. V. Vleck, « The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids », *Journal of Physical Chemistry*, vol. 41, p. 67, 1937.
- [96] O. Laporte, « Die Struktur des Eisenspektrums », *Zeitschrift für Physik*, vol. 23, p. 135, 1924.
- [97] B. R. Judd, « Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions », *Physical Review*, vol. 127, p. 750, 1962.
- [98] G. S. Ofelt, « Intensities of crystal spectra of rare-earth ions », *Journal of Chemical Physics*, vol. 37, p. 511, 1962.
- [99] G. E. Malashkevich, E. N. Poddenezhny, I. M. Melnichenko et A. A. Boiko, « Optical centers of cerium in silica glasses obtained by the sol-gel process », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 188, pp. 107-117, 1995.
- [100] G. Wakefield, H. A. Keron, P. J. Dobson et J. L. Hutchison, « Structural and optical properties of terbium oxide nanoparticles », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 60, pp. 503-508, 1999.
- [101] W. T. Carnall, P. R. Fields et K. Rajnak, « Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution II. Pm<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, and Ho<sup>3+</sup> », *Journal of Chemical Physics*, vol. 49, pp. 4412-4423, 1968.
- [102] T. Förster, « 10th spiens memorial lecture transfert mechanisms of electronic excitation », *Discussions of the Faraday Society*, vol. 27, pp. 7-17, 1959.
- [103] X. Fu, H. Zhang, S. Niu et Q. Xin, « Synthesis and luminescence properties of SnO<sub>2</sub>: Eu nanopowder via polyacrylamide gel method », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, pp. 603-607, 2005.
- [104] E. A. D. Morais, L. V. A. Scalvi, A. A. Cavalheiro, A. Tabata et J. B. B. Oliveira, « Rare earth centers properties and electron trapping in SnO<sub>2</sub> thin films produced by sol-gel route », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 115, pp. 7-12, 2005.
- [105] H. Rinnert, P. V. M. Miska, G. Schmerber, S. Colis, A. Dinia, D. Muller, G. Ferblantier et A. Slaoui, « Photoluminescence of Nd-doped SnO<sub>2</sub> thin films », *Applied Physics Letters*, vol. 100, p. 101908, 2012.
- [106] P. Mohanapriya, R. Pradeepkumar, N. Victor Jaya et T. S. Natarajan, « Magnetic and optical properties of electrospun hollow nanofibers of SnO<sub>2</sub> doped with Ce-ion », *Applied Physics Letters*, vol. 105, p. 022406, 2014.
- [107] F. Gu, S. F. Wang, M. K. Lü, G. J. Zhou, D. Xu et D. R. Yuan, « Photoluminescence

- properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by sol-gel method », *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, pp. 8119-8123, 2004.
- [108] H. Elhouichet, L. Othman, A. Moadhen, M. Oueslati et J. A. Roger, « Enhanced photoluminescence of Tb<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> induced by energy transfer from SnO<sub>2</sub> and Si nanocrystallites », *Materials Science and Engineering B*, vol. 105, pp. 8-11, 2003.
- [109] Z. Yuan, D. Li, Z. Liu, X. Li, M. Wang, P. Cheng, P. Chen et D. Yang, « Enhanced photoluminescence of Tb<sup>3+</sup> in SnO<sub>2</sub> film by phosphorus diffusion process », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 474, pp. 246-249, 2009.
- [110] M. K. Slawomir, T. Tajju, I. Masahiko, B. Georges et L. Grzegorz, « Optical study of Yb<sup>3+</sup>/Yb<sup>2+</sup> conversion in CaF<sub>2</sub> crystals », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 17, p. 3771, 2005.
- [111] Z. Zhang, O. M. ten Kate, A. C. A. Delsing, M. J. H. Stevens, J. Zhao, P. H. L. Notten, P. Dorenbos et H. T. Hintzen, « Photoluminescence properties of Yb<sup>2+</sup> in CaAlSiN<sub>3</sub> as a novel red-emitting phosphor for white LEDs », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, p. 23871, 2012.
- [112] Y. Teng, J. Zhou, X. Liu, S. Ye et J. Qiu, « Efficient broadband near-infrared quantum cutting for solar cells », *Optics Express*, vol. 18, pp. 9671-9676, 2010.
- [113] S. Kück, M. Henke et K. Rademaker, « Crystal Growth and Spectroscopic Investigation of Yb<sup>2+</sup>-Doped Fluoride Crystals », *Laser Physics*, vol. 11, pp. 116-119, 2001.
- [114] T. T. Zhang, K. W. Li, J. Zeng, Y. L. Wang, X. M. Song et H. Wang, « Synthesis and structural characterization of a series of lanthanide stannate pyrochlores », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 69, pp. 2845-2851, 2008.
- [115] Z. Qu, C. Wan et W. Pan, « Thermophysical properties of rare-earth stannates: Effect of pyrochlore structure », *Acta Materialia*, vol. 60, pp. 2939-2949, 2012.
- [116] H. Zhu, D. Jin, L. Zhu, H. Yang, K. Yao et Z. Xi, « A general hydrothermal route to synthesis of nanocrystalline lanthanide stannates: Ln<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln = Y, La–Yb) », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 464, pp. 508-513, 2008.
- [117] M. Nikl, A. Yoshikawa et T. Fukuda, « Charge transfer luminescence in Yb<sup>3+</sup>-containing compounds », *Optical Materials*, vol. 26, pp. 545-549, 2004.
- [118] L. Van Pieteron, M. Heeroma, E. de Heer et A. Meijerink, « Charge transfer luminescence of Yb<sup>3+</sup> », *Journal of Luminescence*, vol. 91, pp. 177-193, 2000.
- [119] Z. Fu, W. Gong, H. Li, Q. Wu, W. Li, H. K. Yang et J. H. Jeong, « Synthesis and Spectral Properties of Nanocrystalline Eu<sup>3+</sup>-Doped Pyrochlore Oxide M<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M = Gd and Y) », *Current Applied Physics*, vol. 11, pp. 933-938, 2011.
- [120] J. Yang et Y. Su, « Novel 3D Octahedral La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup> Microcrystals: Hydrothermal Synthesis and Photoluminescence Properties », *Materials Letters*, vol. 64, pp. 313-316, 2010.
- [121] J. Yang, Y. Su, H. Li, X. Liu et Z. Chen, « Hydrothermal Synthesis and Photoluminescence of Ce<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> Doped La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Nanocrystals », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, pp. 8008-8012, 2011.
- [122] G. Wora Adeola, « Propriétés de luminescence de films d'oxyde de silicium dopés à l'erbium », Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré, 2007.
- [123] E. Steveler, « Etude des mécanismes de photoluminescence dans les nitrures et oxydes de silicium dopés aux terres rares (Er, Nd) », Thèse de doctorat de l'Université de Lorraine, 2012.
- [124] D. B. Williams et C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy A Textbook for Material Science*, Springer Science, 2009.

- [125] H. Lorenz, Q. Zhao, S. Turner, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, B. Klötzer, C. Ramechan et S. Penner, « Preparation and structural characterization of SnO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub> methanol steam reforming thin film model catalysts by (HR)TEM », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 122, pp. 623-629, 2010.
- [126] M. S. Moreno, R. F. Egerton, J. J. Rehr et P. A. Midgley, « Electronic structure of tin oxides by energy loss spectroscopy and real-space multiple scattering calculations », *Physical Review B*, vol. 71, p. 035103, 2005.
- [127] J. M. Themlin, M. Chtaïb, L. Henrard, P. Lambin, J. Darville et J. -M. Gilles, « Characterization of tin oxides by X-ray-photoemission spectroscopy », *Physical Review B*, vol. 46, pp. 2460-2466, 1992.
- [128] C. Wang, Q. Wu, H. L. Ge, T. Shang et J. Z. Jiang, « Magnetic stability of SnO<sub>2</sub> nanosheets », *Nanotechnology*, vol. 23, p. 075704, 2012.
- [129] M. Batzill et U. Diebold, « The surface and material science of tin oxides », *Progress in Surface Science*, vol. 79, pp. 47-154, 2005.
- [130] M. Kwoka, L. Ottaviano, M. Passacantando, S. Santucci, G. Czempik et J. Szuber, « XPS study of the surface chemistry of L-CVD SnO<sub>2</sub> thin film after oxidation », *Thin Solid Films*, vol. 490, pp. 36-42, 2005.
- [131] R. S. Katiyar, P. Dawson, M. M. Hargreave et G. R. Wilkinson, « Dynamics of the rutile structure. III. Lattice dynamics, infrared and Raman spectra of SnO<sub>2</sub> », *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 4, pp. 2421-2431, 1971.
- [132] E. Fazio, F. Neri, S. Savasta, S. Spadaro et S. Trusso, « Surface-enhanced Raman scattering of SnO<sub>2</sub> bulk material and colloidal solutions », *Physical Review B*, vol. 85, p. 195423, 2012.
- [133] M. Becker, A. Polity, P. J. Klar et B. K. Meyer, « Synthesis of tin oxides SnO<sub>2-x</sub> in the entire composition range (x=0 to 1) by ion-beam sputter-deposition », *Physica Status Solidi (RRL)*, vol. 9, pp. 326-330, 2015.
- [134] E. L. Peltzer y Blanca, A. Svane, N. E. Christensen, C. O. Rodriguez, O. M. Cappannini et M. S. Moreno, « Calculated static and dynamic properties of β-Sn and SnO compounds », *Physical Review B*, vol. 48, pp. 15712-15718, 1993.
- [135] P. S. Peercy et B. Morosin, « Pressure and temperature dependence of the Raman-Active phonons in SnO<sub>2</sub> », *Physical Review B*, vol. 7, pp. 2779-2786, 1973.
- [136] T. Hirata, K. Ishioka, M. Kitajima et H. Doi, « Concentration dependence of optical phonon in TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> system », *Physical Review B*, vol. 53, pp. 8442-8448, 1996.
- [137] J. C. Manificier, J. Gasiot et J. P. Fillard, « A simple method for the determination of the optical constants  $n$ ,  $k$  and the thickness of a weakly absorbing thin film », *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, vol. 9, p. 1002, 1976.
- [138] R. Swanepoel, « Determination of thickness and optical constants of amorphous silicon », *Journal of Physics E : Scientific Instruments*, vol. 16, p. 1214, 1983.
- [139] L. Eichenberger, « Elaboration et étude structurale et optique de couches minces d'oxyde conducteur transparent SnO<sub>2</sub> », Stage de master de l'Université de Lorraine, 2012.
- [140] Z. W. Chen, G. Liu, H. J. Zhang, G. J. Ding, Z. Jiao, M. H. Wu, C. H. Shek, C. M. L. Wu et J. K. L. Lai, « Insights into effect of annealing on microstructure from SnO<sub>2</sub> thin films prepared by pulsed delivery », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 355, pp. 2647-2652, 2009.
- [141] W. Hamd, « Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO<sub>2</sub> », Thèse de doctorat de l'université de Limoges, 2009.
- [142] M. H. Madhusudhana Reddy, S. R. Jawalekar et A. N. Chandorkar, « The effect of heat treatment on the structural properties of electron-beam-evaporated SnO<sub>2</sub> films », *Thin*

- Solid Films*, vol. 169, pp. 117-126, 1989.
- [143] S. Murakana, Y. Bando et T. Takada, « Preparation by reactive deposition and some physical properties of amorphous tin oxide and cristalline SnO<sub>2</sub> films », *Thin Solid Films*, vol. 86, pp. 11-19, 1986.
- [144] S. Laghrib, H. Amardjia-Adnani, D. Abdi et J. M. Pelletier, « Elaboration et étude des couches minces de SnO<sub>2</sub> obtenues par évaporation sous vide et recuites sous oxygène », *Revue des Energies Renouvelables*, vol. 10, pp. 357-366, 2007.
- [145] R. Cavicchi, M. Tarlov et S. Semancik, « Preparation of well-ordered, oxygen-rich SnO<sub>2</sub> (110) surfaces via oxygen plasma treatments », *Journal of Vacuum Science & Technology*, vol. 8, p. 2387, 1990.
- [146] V. M. Jiménez, J. A. Mejias, J. P. Espinos et A. R. Gonzales-Elipe, « Interface effect for metal oxide deposited on another metal oxide II. SnO<sub>2</sub> deposited on SiO<sub>2</sub> », *Surface Science*, vol. 366, pp. 345-355, 1996.
- [147] M. J. Zheng, L. Ma, W. L. Xu, G. Q. Ding et W. Z. Shen, « Preparation and structural characterization of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> powders », *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 81, pp. 721-723, 2005.
- [148] M. R. Soraes, P. H. Dionisio, I. J. R. Baumvol et W. H. Schreiner, « Influence of sputtering parameters on the composition and crystallinity of tin oxide », *Thin Solid Films*, vol. 214, pp. 6-16, 1992.
- [149] S. V. Ryabtsev, O. A. Chuvenkova, S. V. Kannykin, A. E. Popov, N. S. Ryabtseva, S. S. Voischev, S. Y. Turishchev et E. P. Domashevskaya, « On the Electrical and Optical Properties of Oxide Nanolayers Produced by the Thermal Oxidation of Metal Tin », *Semiconductors*, vol. 2, pp. 180-184, 2016.
- [150] O. M. Berengue, C. J. Dalmaschio, T. G. Conti, A. J. Chiquito et E. R. Leite, « Synthesis and electrical characterization of tin oxide nanostructures », *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. 1178, p. 33, 2009.
- [151] A. Dieguez, A. Romano-Rodriguez, J. R. Morante, P. Nelli, L. Sangaletti et G. Sberveglieri, « Analysis of the thermal oxidation of tin droplets and its implications on gas sensor stability », *Journal of Electrochemical Society*, vol. 146, pp. 3527-3535, 1999.
- [152] X. S. Peng, L. D. Zhang, G. W. Meng, Y. T. Tian, Y. Lin, B. Y. Geng et S. H. Sun, « Micro-Raman and infrared properties of SnO<sub>2</sub> nanobelts synthesized from Sn and SiO<sub>2</sub> powders », *Journal of Applied Physics*, vol. 93, pp. 1760-1763, 2003.
- [153] J. B. Yadav, R. B. Patil, R. K. Puri et V. Puri, « Studies on undoped SnO<sub>2</sub> thin film deposited by chemical reactive evaporation method », *Materials Science and Engineering B*, vol. 139, p. 69-73, 2007.
- [154] S. Chacko, S. J. Philip, K. G. Gopchandran, P. Koshy et V. K. Vaidyan, « Nanostructural and surface morphological evolution of chemical sprayed SnO<sub>2</sub> thin films », *Applied Surface Science*, vol. 254, pp. 2179-2186, 2008.
- [155] A. F. Khan, M. Mehmood, M. Aslam et M. Ashraf, « Characteristics of eletron beam evaporated nanocrystalline SnO<sub>2</sub> thin films annealed in air », *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 2252-2258, 2010.
- [156] R. Zenkyu, D. Tajima et J. Yuhara, « Disordered surface structure of an ultra-thin tin oxide film on Rh(100) », *Journal of Applied Physics*, vol. 111, p. 064907, 2012.
- [157] J. Weimmerskirch-Aubatin, « Propriétés de luminescence et caractérisation structurale de films minces d'oxyde de silicium dopés au cérium et co-dopés cérium-ytterbium », Thèse de doctorat de l'Université de Lorraine, 2014.
- [158] S. Brovelli, A. Chiodini, A. Lauria, F. Meinardi et A. Paleari, « Energy transfer to erbium ions from wide-band-gap SnO<sub>2</sub> nanocrystals in silica », *Physical Review B*, vol. 73, p.

- 073406, 2006.
- [159] N. Chiodini, A. Paleari, G. Brambilla et E. R. Taylor, « Erbium doped nanostructured tin-silica glass-ceramics composites », *Journal of Applied Physics*, vol. 80, pp. 4449-4451, 2002.
- [160] M. Nogami, T. Enomoto et T. Hayakawa, « Enhanced fluorescence of  $\text{Eu}^{3+}$  induced by energy transfer from nanosized  $\text{SnO}_2$  crystal in glass », *Journal of Luminescence*, vol. 97, pp. 147-152, 2002.
- [161] K. Schulmeister et W. Mader, « TEM investigation on the structure of amorphous silicon monoxide », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 320, pp. 143-150, 2003.
- [162] M. Epifani, R. Diaz, J. Arbiol, P. Siciliano et J. R. Morante, « Solution Synthesis of Thin Films in the  $\text{SnO}_2$ - $\text{In}_2\text{O}_3$  System: A Case Study of the Mixing of Sol-Gel and Metal-Organic Solution Processes », *Chemistry of Materials*, vol. 18, pp. 840-846, 2006.
- [163] M. S. Moreno, R. F. Egerton et P. A. Midgley, « Differentiation of tin oxides using electron energy-loss spectroscopy », *Physical Review B*, vol. 69, p. 233304, 2004.
- [164] J. Tauc, R. Grigorovici et A. Vancu, « Optical properties and electronic structure of amorphous germanium », *Physica Status Solidi b*, vol. 15, p. 627, 1966.
- [165] S. Luo, J. Fan, W. Liu, M. Zhang, Z. Song, C. Lin, X. Wu et P. K. Chu, « Synthesis and low-temperature photoluminescence properties of  $\text{SnO}_2$  nanowires and nanobelts », *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 1695-1999, 2006.
- [166] E.-S. M. A. Duraria, Z. A. Mansorov et S. Tokmolden, « Synthesis, characterization and luminescence of tin oxide nanoribbons and nanowires », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 404, pp. 3952-3956, 2009.
- [167] J. Q. Hu, Y. Bando, Q. Liu et D. Golberg, « Laser ablation growth and optical properties of wide and long single crystal  $\text{SnO}_2$  ribbons », *Advanced Functional Materials*, vol. 13, pp. 493-496, 2003.
- [168] D. Cai, Y. Su, Y. Chen, J. Jiang, Z. He et L. Chen, « Synthesis and photoluminescence properties of novel asterisk-like nanostructures », *Materials Letters*, vol. 59, pp. 1984-1988, 2005.
- [169] O. Jambois, « Elaboration et étude de la structure et des mécanismes de luminescence de nanocristaux de silicium de taille contrôlée », Thèse de doctorat de l'Université Henry Poincaré, 2005.
- [170] E. A. Morais, L. V. A. Scalvi, V. Geraldo, R. M. F. Scalvi, S. J. L. Ribeiro, C. V. Santilli et S. H. Pulcinelli, « Electro-optical properties of Er-doped  $\text{SnO}_2$  thin films », *Journal of European Ceramic Society*, vol. 24, pp. 1857-1860, 2004.
- [171] K. Suito, N. Kawai et Y. Masuda, « High pressure synthesis of orthorhombic  $\text{SnO}_2$  », *Materials Research Bulletin*, vol. 10, pp. 677-680, 1975.
- [172] C. H. Shek, J. K. L. Lai, G. M. Lin, Y. F. Zheng et W. H. Liu, « Nanomicrostructure, chemical stability and abnormal transformation in ultrathin particles of oxidized tin », *Journal of Physics Chemistry of Solids*, vol. 58, pp. 13-17, 1996.
- [173] L. Kaplan, A. Ben-Shalom, R. L. Boxman, S. Goldsmith, U. Rosenberg et M. Nathan, « Annealing and Sb-doping of Sn-O films produced by filtered vacuum arc deposition: structure and electro-optical properties », *Thin Solid Films*, vol. 253, pp. 1-8, 1994.
- [174] Q. Zhang, P. Liu, C. Miao, Z. Chen, C. M. L. Wu et C. H. Shek, « Formation of orthorhombic  $\text{SnO}_2$  originated from lattice distortion by Mn-doped tetragonal  $\text{SnO}_2$  », *RCS Advances*, vol. 5, pp. 39285-39290, 2015.
- [175] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten*, 1918.
- [176] A. L. Patterson, « The Scherrer formula for X-ray particle size determination », *Physical Review*, vol. 56, pp. 978-982, 1939.

- [177] F. Brisse et O. Knop, « Pyrochlores. III. X-Ray, neutron, infrared, and dielectric studies of  $A_2Sn_2O_7$  stannates », *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 46, pp. 859-873, 1968.
- [178] M. T. Vandendorpe, E. Husson, J. P. Chatriy et D. Michel, « Rare-earth titanates and stannates of pyrochlore structure ; vibrationnal spectra and force fields », *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 14, pp. 63-71, 1983.
- [179] J. M. McCaffrey, N. T. McDevitt et C. M. Phillippi, « Infrared lattice spectra of rare-earth stannates and titanates pyrochlores », *Journal of Optical Society of America*, vol. 61, pp. 209-212, 1971.
- [180] N. C. McDevitt et A. D. Davidson, « Infrared lattice spectra of cubic rare-earth oxides in the region 700 to 50  $cm^{-1}$  », *Journal of Optical Society of America*, vol. 56, pp. 636-638, 1966.
- [181] N. Dilawar, S. Mehrotra, D. Varandani, B. V. Kumaraswamy, S. K. Haldar et A. K. Bandyopadhyay, « A Raman spectroscopic study of C-type rare earth sesquioxides », *Materials Characterization*, vol. 59, pp. 462-467, 2008.
- [182] F. A. Kroger et J. Bakker, « Luminescence of cerium compounds », *Physica*, vol. 8, pp. 628-646, 1971.
- [183] G. Blasse et A. Bril, « Investigation of Some  $Ce^{3+}$ -Activated Phosphors », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 47, p. 5139, 1967.
- [184] J. Weimmerskirch-Aubatin, M. Stoffel, X. Devaux, A. Bouché, M. Vergnat et H. Rinnert, « Photoluminescence properties of  $Ce^{3+}$  ions in Ce-doped  $SiO_{1.5}$  thin films containing Si nanocrystals », *Physica Status Solidi c*, vol. 11, pp. 1630-1633, 2014.
- [185] H. Bi, W. Cai, H. Shi, B. Yao et L. Zhang, « Effect of annealing and Al co-doping on the luminescence of  $Ce^{3+}$ -doped silica prepared by sol-gel process », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 33, pp. 2369-2372, 2000.
- [186] H. Bi, W. Cai et L. Zhang, « Reversible emission enhancement for  $Ce^{3+}$ -doped silica nanoparticles dispersed within pores of mesoporous silica », *Materials Research Bulletin*, vol. 35, pp. 1495-1501, 2000.
- [187] G. E. Malashkevich, I. M. Melnichenko, Z. N. Poddenezhny et A. A. Boiko, « New optical center of triply charged cerium ions in silica gel-glasses saturated with hydrogen », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 260, pp. 141-146, 1999.
- [188] W. Chewpraditkul, Y. Shen, D. Chen, B. Yu, P. Prusa, M. Nikl, A. Beitlerova et C. Wanarak, « Luminescence and scintillation of  $Ce^{3+}$ -doped high silica glass », *Optical Materials*, vol. 34, pp. 1762-1766, 2012.
- [189] G. Q. Xu, Z. X. Zheng, W. M. Tang et Y. C. Wu, « Spectroscopic properties of  $Ce^{3+}$ -doped silica annealed at different temperatures », *Journal of Luminescence*, vol. 124, pp. 151-156, 2007.
- [190] S. -S. Chang et M. S. Jo, « Luminescence properties of Eu-doped  $SnO_2$  », *Ceramics international*, vol. 33, pp. 511-514, 2007.
- [191] J. L. Merz et S. Pershan P, « Charge conversion of irradiated rare-earth ions in calcium fluoride », *Physical Review*, vol. 162, p. 217, 1967.
- [192] R. Demoulin, « Elaboration et étude structurale et optique de couches minces  $SiO_x$  dopées au terbium », Stage de master de l'Université de Lorraine, 2016.
- [193] D. M. Krol, R. P. Van Staple, J. H. Haanstra, T. J. A. Popma, G. E. Thomas et A. T. Vink, « Luminescence and absorption of  $Tb^{3+}$  in  $MO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $Tb_2O_3$  glasses », *Journal of Luminescence*, vol. 37, pp. 293-302, 1987.
- [194] H. Elhouichet, A. Moadhen, M. Oueslati et M. Férid, « Photoluminescence properties of  $Tb^{3+}$  in porous silicon », *Journal of Luminescence*, vol. 97, pp. 34-39, 2002.
- [195] H. Ofuchi, Y. Imaizumi, H. Sugawara, H. Fujioka, M. Oshima et Y. Takeda,

- « Fluorescence XAFS study on local structures around Tb ions implanted in SiO<sub>2</sub> on Si », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 199, pp. 231-234, 2003.
- [196] J. Li, O. H. Y. Zalloum, T. Roschuk, C. L. Heng, J. Wojcik et P. Mascher, « Light emission from rare-earth doped silicon nanostructures », *Advances in Optical Technologies*, vol. 2008, p. 295601, 2008.
- [197] D. F. Crabtree, « Luminescence and charge compensation in SnO<sub>2</sub>-Tb<sup>3+</sup> », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 8, pp. 2097-2102, 1975.
- [198] M. Nagasawa, S. Shionoya et S. Makishima, « Vapour reaction growth of SnO<sub>2</sub> single crystal and their properties », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 4, pp. 196-201, 1965.
- [199] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, New York: Dover, p. 160, 1975.
- [200] A. Podhorodecki, L. W. Golacki, G. Zatoryb, J. Misiewicz, J. Wang, W. Jadwisienczak, K. Fedus, J. Wojcik, P. R. J. Wilson et P. Mascher, « Excitation mechanism and thermal emission quenching of Tb ions in silicon rich silicon oxide thin films grown by plasma-enhanced chemical vapour deposition - Do we need silicon nanoclusters ? », *Journal of Applied Physics*, vol. 115, p. 143510, 2014.
- [201] H. Amekura, A. Eckau, R. Carius et C. Buchal, « Room-temperature photoluminescence from Tb ions implanted in SiO<sub>2</sub> on Si », *Journal of Applied Physics*, vol. 84, p. 3867, 1998.
- [202] W. Chewpraditkul, Y. Shen, D. Chen, A. Beitlerova et M. Nikl, « Luminescence of Tb<sup>3+</sup>-doped high silica glass under UV and X-ray excitation », *Optical Materials*, vol. 35, pp. 426-430, 2013.
- [203] S. M. Kaczmarek, T. Tsuboi, M. Ito, G. Boulon et G. Leniec, « Optical study of Yb<sup>3+</sup>/Yb<sup>2+</sup> conversion in CaF<sub>2</sub> crystals », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 17, pp. 3771-3786, 2005.
- [204] T. Kimura, A. Yokoi, Y. Nishida, R. Saito, S. Yugo et T. Ikoma, « Photoluminescence of ytterbium-doped porous silicon », *Applied Physics Letters*, vol. 67, pp. 2687-2689, 1995.

## **Etude de la structure et des propriétés optiques de couches minces d'oxydes d'étain dopés avec des terres rares (Ce, Tb, Yb)**

Ce travail de thèse concerne l'élaboration et la caractérisation structurale de couches minces d'oxyde d'étain dopées avec des terres rares ainsi que l'étude de leurs propriétés de photoluminescence. Les couches sont dopées avec du cérium, du terbium ou de l'ytterbium. Les films sont élaborés par évaporation sous vide d'une poudre de SnO<sub>2</sub> sur un substrat de silicium monocristallin, et nécessitent un recuit post-dépôt à 600°C à l'air pour cristalliser en phase SnO<sub>2</sub> de type rutile. La première partie du travail est consacrée à la caractérisation du matériau non-dopé. La caractérisation microstructurale a révélé qu'une oxydation du substrat conduisant à une réaction entre l'oxyde d'étain et le silicium avait lieu, conduisant à une microstructure complexe. Afin de limiter les interactions chimiques, des substrats recouverts de silice thermique ont également été utilisés. Les films non-dopés présentent des propriétés de luminescence, mise en évidence et discutées en lien avec la microstructure. Pour les films dopés, l'étude structurale a mis en évidence la cristallisation d'une seconde phase de SnO<sub>2</sub> de type orthorhombique. Une étude approfondie en STEM-EELS a permis de localiser les ions de terre rare dans la couche. Enfin les propriétés de luminescence des terres rares ont été étudiées en fonction de leur concentration dans le film et de la température de recuit. Après des recuits à 700°C, les couches dopées au Tb émettent intensément dans le vert à température ambiante, ce qui pourrait être intéressant pour le développement de diodes vertes à base de SnO<sub>2</sub>.

Mots-clés : Couches minces, évaporation, oxyde d'étain, dopage aux terres rares, cérium, terbium, ytterbium, photoluminescence,

### **Structural and optical properties of tin oxide thin films doped with rare earths (Ce, Tb, Yb)**

This thesis concerns the structural characterization and the photoluminescence properties of tin oxide thin films doped with rare earths. The films are doped with cerium, terbium and ytterbium. The films were obtained by evaporation of SnO<sub>2</sub> on silicon substrates. The as-deposited films were sub-stoichiometric and the films were then annealed in air at 600°C to reach rutile phase. The microstructural study reveals a substrate oxidation leading to a chemical reaction between tin oxide and silicon, and a complex microstructure. To limit the chemical interaction during annealing, silicon substrate coated with thermal silica were used. Undoped films show a broad luminescent band, which is discussed and linked with the microstructure. On the other hand, the structural study of doped films demonstrated the crystallization of a second phase of SnO<sub>2</sub>, which is orthorhombic. A STEM-EELS study allow to localize the rare earths ions in the films. Finally, the luminescence properties of the rare earths were study with respect to their concentration and the temperature of annealing. After annealing at 700°C, the Tb-doped films emit intensively in the green region, which might be of interest for the development of SnO<sub>2</sub>-based green light emitting diodes.

Keywords: thin films, evaporation, tin oxide, rare earth doping, cerium, ytterbium, terbium, photoluminescence.