

ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

LABORATOIRE : GREMI

THÈSE présentée par :
Cyril TCHIFFO TAMEKO

soutenue le : **15 décembre 2016**

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

Discipline/ Spécialité : Sciences des Matériaux

**Croissance et propriétés de couches minces
d'oxydes pour microsources d'énergie**

THÈSE dirigée par :

Mr Eric MILLON

Professeur, GREMI, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

Mr Nouari CHAOUI

Professeur, LCP-A2MC, Université de Lorraine

Mr Eric TOMASELLA

Professeur, ICCF, Université de Clermont-Ferrand

JURY

Mr Esidor NTSOENZOK

Professeur, CEMHTI, Université d'Orléans,

Mr Nouari CHAOUI

Professeur, LCP-A2MC, Université de Lorraine

Mr Eric TOMASELLA

Professeur, ICCF, Université de Clermont-Ferrand

Mr Fabien GIOVANNELLI

Maitre de Conférences, GREMAN, Université de Tours

Mr Jacques PERRIERE

Directeur de Recherche CNRS, INSP, Université Paris VI

Mr Eric MILLON

Professeur, GREMI, Université d'Orléans

Croissance et propriétés de couches minces d'oxyde pour microsources d'énergie

Remerciements

J'ai passé 3 années de thèse durant lesquelles la bonne humeur des membres du Groupe de Recherches sur l'Energétique des Milieux Ionisés (GREMI) a favorisé un travail dans de bonnes conditions. Merci à la REGION CENTRE pour m'avoir accueilli et avoir accepté de financer cette thèse.

Un grand Merci au Professeur Chantal LEBORGNE (Directrice du laboratoire GREMI) qui m'a ouvert les portes de son laboratoire il y a 3 ans et demi. J'adresse un remerciement particulier au Professeur Eric MILLON qui a accepté de diriger ma thèse et de me transmettre son savoir en dépôt de couches minces, qui a contribué à l'édification de ma personne sur le plan scientifique et pour m'avoir permis de travailler sur un problème d'actualité (les énergies renouvelables) que j'affectionne particulièrement.

Un merci particulier à Nouari CHAOUI, Professeur à l'Université de Lorraine (LCP-A2MC) et à Eric TOMASELLA, Professeur à l'Université Clermont-Ferrand (ICCF), pour avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse. Je remercie Fabien GIOVANNELLI Maître de Conférences (IUT de Blois (GREMAN)), Jacques PERRIERE, Directeur de Recherche CNRS (Université Pierre et Marie-Curie (INSP) Paris) et Esidor NTSOENZOK, Professeur à l'Université d'Orléans (CEMHTI), pour avoir accepté de faire partie de mon Jury.

J'adresse des remerciements à Jacques PERRIERE, au Docteur Magda NISTOR (Université Bucharest-Magurele de Roumanie), à Rafael PEREZ CASERO, Professeur à l'Université Autonoma de Madrid), sans qui une grande partie des caractérisations de DRX et de RBS présentées dans ce manuscrit n'auraient pas pu être effectuées. Je leurs suis reconnaissant du temps qu'ils m'ont accordé. Mes chaleureux remerciements au Docteur Fabian DELORME (GREMAN) et au Docteur Fabien GIOVANNELLI, pour l'aide en DRX ; au Docteur Christophe CACHONCINLLE, Maître de conférences à l'Université d'Orléans (GREMI) pour son aide dans les expériences de photoluminescence. Je remercie également le Docteur Olivier AUBRY, Maître de conférences à l' Université d'Orléans (GREMI) pour la formation en mesure optique et le Docteur Amaël CAILLARD, Chargé de Recherches CNRS (GREMI) pour la formation en pulvérisation cathodique.

Je n'oublie pas les membres de l'équipe Laser : Nadjib SEMMAR, Professeur à l'Université d'Orléans,

le Docteur Amer MELHEM et le Docteur Arnaud STOLZ, Maîtres de Conférences à l'Université d'Orléans (GREMI), pour les échanges en thermoélectricité ; Agnès PETIT pour les formations (MEB, 4 pointes) qu'elle m'a dispensée ; Sostaine KAYA, le Docteur Thibault LABBAYE et le Docteur Mireille GAILLARD pour les bons moments passés ensemble ; Abderazek TALBI mon collègue de bureau.

Mes Remerciements à Sylvie JAUFFRION, à Christophe DUBOIS et à Corinne DELHAYE.

Un Grand Merci à tous les membres du GREMI.

Je tiens à remercier les Professeurs Caroline ANDREAZZA, Esidor NTSOENZOK, Domingos DE SOUSA, Christophe SINTUREL, membres de l'équipe de formation Master Énergie et Matériaux, mention Matériaux en Conditions Extrêmes de l'Université d'Orléans, sans qui la collaboration entre l'Université d'Orléans et l'Université de Yaoundé I du Cameroun n'aurait pas existé et sans quoi je n'aurais pas eu l'opportunité d'avoir cette thèse. Les enseignements que j'ai reçu de ces Professeurs ont complété la formation dispensée par les Professeurs de l'option Science des Matériaux de l'Université de Yaoundé I que je remercie également et à qui je suis infiniment reconnaissant.

Un Merci à ma FAMILLE pour leur soutien, à Papa Barnabé et à mes camarades : Sylvia, Daniella, Daniella, Gladysce, Eric, Cabrel, Aubin, Rodrigue, Marae, Lucien, Philémon, Donald pour les moments de détente.

Table des matières

Introduction générale	1
1 Propriétés et applications de l'oxyde de titane TiO_x et des cobaltites de calcium	7
1.1 Les oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxide (TCO))	8
1.1.1 Généralités	8
1.1.2 Le dioxyde de titane	15
1.1.3 Objectifs de thèse concernant TiO_x	23
1.2 Les oxydes thermoélectriques	24
1.2.1 Les effets thermoélectriques	24
1.2.2 Les facteurs de performance thermoélectrique	25
1.2.3 Les matériaux thermoélectriques	28
1.2.4 L'oxyde de cobalt et de calcium	29
1.2.5 Objectifs de la thèse pour l'oxyde de cobalt et de calcium	34
2 Matériels et Méthodes	35
2.1 Introduction	36
2.2 L'ablation laser pulsé (PLD : <i>Pulsed Laser Deposition</i>)	36
2.2.1 Principe de la PLD	36
2.2.2 Mode de fonctionnement	40
2.2.3 Manipulation en atmosphère contrôlée	43
2.3 Détermination de la compositions des films (RBS)	45
2.4 Propriétés morpho-structurales	46
2.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)	46
2.4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)	47
2.5 Propriétés optiques	48
2.5.1 Spectroscopie UV-Vis	48
2.5.2 Photoluminescence	50
2.6 Propriétés électriques et thermoélectriques	52

2.6.1	Méthode des 4 pointes	52
2.6.2	Effet Hall	53
2.6.3	le ZT meter	56
2.7	Conclusion	58
3	Propriétés des couches minces TiO_x ($1,45 \leq x \leq 2,00$) dopées Nd et/ou Nb	59
3.1	Introduction	60
3.2	Composition des couches minces de Nd et/ou Nb – TiO_x	60
3.3	Propriétés structurales des couches minces TiO_x dopées Nd et/ou Nb	63
3.3.1	Structure des couches de composition quasi-stœchiométrique $1,95 \leq O/Ti \leq 2$	63
3.3.2	Structure des films déficitaires en oxygène ($1,75 \leq O/Ti \leq 2$) et dopés 1%Nd-1%Nb	64
3.3.3	Cas particulier des couches $O/Ti \leq 1,60$	66
3.4	Propriétés morphologiques des couches minces TiO_x dopées Nb et/ou Nb	67
3.5	Propriétés optiques des couches minces TiO_x dopées Nd et/ou Nb	69
3.5.1	Transmission UV-Vis	69
3.5.2	Photoluminescence	76
3.6	Propriétés électriques des couches minces TiO_x dopées Nd et/ou Nb	79
3.6.1	Résistivité à température ambiante	79
3.6.2	Thermoconductivité des couches minces de TiO_x très déficitaires en oxygène $1,45 \leq O/Ti \leq 1,55$	82
3.7	Conclusions	93
4	Couches minces thermoélectriques de cobaltite de calcium	96
4.1	Introduction	97
4.2	Effet de la pression d'oxygène sur la composition des films CCO	97
4.2.1	Films obtenus à 10^{-1} mbar	98
4.2.2	Film obtenu à 10^{-2} mbar et 700°C	99
4.2.3	Films obtenus à 10^{-6} mbar	100
4.3	Propriétés morfo-structurales des couches CCO	101
4.3.1	Topographie des couches minces	101
4.3.2	Structure des films	103
4.4	Propriétés électriques	107
4.4.1	Couches minces obtenues à 10^{-1} mbar ($Ca_{0.70}Co_{1.18}O_{2.00}$)	107
4.4.2	Couches minces obtenues à 10^{-2} mbar ($Ca_3Co_4O_{11}/Ca_3Co_4O_8$)	109
4.4.3	Couche mince de CCO obtenue à 10^{-6} mbar et à 300°C ($Ca_{3.00}Co_{4.20}O_{7.00}$)	110
4.5	Propriétés thermoélectriques	111

4.5.1	Couche mince déposée à 10^{-1} mbar et 700°C ($\text{Ca}_{0.70}\text{Co}_{1.18}\text{O}_{2.00}$)	111
4.5.2	Couches minces déposées à 10^{-2} mbar	111
4.5.3	Couches minces obtenues à 10^{-6} mbar ($\text{Ca}_{3.00}\text{Co}_{4.00}\text{O}_{6.80}$)	112
4.6	Conclusions	113
Conclusions générales		115
Bibliographie		119
Annexe A : Fiches JCPDS de quelques cobaltites de calcium		129
Annexe B : Publication		135

Introduction générale

De nos jours, les dimensions des appareils nomades se font de plus en plus petites. C'est le résultat de la loi de Moore [1] qui voulait que le nombre de transistors présents dans un système double chaque année. Cette amélioration a conduit à une augmentation des besoins énergétiques des appareils nomades. Le fait qu'aujourd'hui la limite de la loi de Moore soit quasi-atteinte et qu'on est passé à la loi "More than Moore", rend compte des dimensions infinitésimales des systèmes qui doivent être alimentés. Pour plus d'ergonomie, ces dispositifs devraient avoir une source d'alimentation autonome, peu encombrante, quasi-omniprésente et répondant aux exigences climatiques qui souhaiteraient limiter les émissions de gaz à effet de serre de sorte que l'augmentation de la température à la surface du globe soit inférieur à 2°C. Les énergies renouvelables répondent à ces exigences. Toutefois, l'efficacité des systèmes de conversion d'énergie renouvelable est encore loin d'atteindre les rendements générés par les fossiles. Il existe plusieurs types d'énergies renouvelables : la thermoélectricité, la piézoélectricité, le solaire photovoltaïque, l'éolienne, l'énergie géothermique, hydroélectriques etc.... Le solaire photovoltaïque et la thermoélectricité correspondent respectivement à la transformation de l'énergie solaire et de la chaleur en énergie électrique. Nous nous limiterons dans ce manuscrit au solaire photovoltaïque et à la thermoélectricité, sources génératrices d'électricité qui permettent d'alimenter des systèmes et microsystèmes pour l'électronique nomade. C'est dans ce contexte que se situent les travaux de cette thèse dont l'objectif global repose sur une optimisation des propriétés fonctionnelles des matériaux en couches minces constituant les microsystèmes énergétiques.

Le soleil est une source d'énergie inépuisable et disponible en tout point du globe terrestre. Il peut remplacer les énergies fossiles qui sont polluantes et de durées de vie limitées à quelques siècles. Selon les estimations de l'agence internationale de l'énergie [2], la puissance en térawattheures que fournira le soleil sera équivalente à 4200 fois les besoins énergétiques annuelle mondiale en 2035. L'inconvénient majeur de cette source est qu'elle n'est disponible que sur une période limitée de la journée. Toutefois, il est important de noter que 25 minutes de soleil suffisent pour couvrir les besoins annuels d'un individu d'où l'importance de convertir ou de stocker efficacement cette énergie. La recherche dans ce domaine est active et 3 branches se distinguent de par les processus qu'elles mettent en jeu pour convertir l'énergie solaire. On a le solaire photovoltaïque qui fera l'objet de notre étude, le solaire thermique et le solaire combustible.

L'énergie solaire est convertie en énergie électrique par des cellules photovoltaïques. Ces cellules sont constituées de matériaux inorganiques ou organiques et le rendement qu'elles génèrent est extrait sous irradiation de 1000 W/m^2 , pour un spectre solaire AM1,5 ; une température de 25°C et une vitesse de vent de 1 m/s. Cette standardisation tient compte du fait qu'une grande partie (28 %) du spectre AM0 (spectre solaire n'ayant traversée aucune couche de l'atmosphère) est absorbée ou diffusée si bien qu'il ne reste que 40%, 10% et 50% du visible, de l'ultraviolet et du proche infrarouge disponible pour la conversion respectivement. Les cellules solaires actuelles peinent à convertir de manière efficace ces énergies. Le tableau 1 présente l'évolution

des rendements de conversion de quelques matériaux disponibles pour le photovoltaïque.

Type de cellule	Rendement (%) juin 2013	Rendement (%) juin 2015
Multi-jonctions sous concentration	44	46
Tandem sous éclairage standard	30,8	31,1
Silicium monocristallin	25	25,6
CIGS	20,4	21,7
CdTe	18,7	21,5
Silicium polycristallin	20,4	20,8
Pérovskite hybride	14,1	20,1
couches minces de Si	13,4	13,6
Cellules organiques	11,5	11,5
Cellules à particules quantiques	7	9,9

TABLE 1 – Evolution des rendements records de cellules PV sur 2 ans, entre juin 2013 et août 2015 d'après les données du NREL et comparaisons entre les différentes filières [3].

Ce tableau résume les enjeux et montre l'intensité de la recherche dans le domaine photovoltaïque. Le silicium est le matériau largement utilisé pour la conception des cellules photovoltaïques. Bien que le rendement de conversion des cellules à base de Si monocristallin fait partie des plus élevés (25 %), se pose le problème de la quantité et du coût de purification de la matière première nécessaire pour l'élaboration des cellules solaires correspondantes. Des recherches sont entreprises pour réduire les coûts de production ainsi que la quantité de matière première.

Les problèmes d'efficacité d'une cellule solaire à convertir de l'énergie solaire sont connus, il s'agit de la recombinaison des porteurs, de la thermalisation et de la non absorption de photons d'énergie inférieure à la bande interdite du matériau constituant la cellule. De par leurs architectures constituées d'un empilement de couches aux bandes interdites différentes, les cellules tandem ou multi-jonctions résolvent certains de ces problèmes, c'est d'ailleurs pour cette raison qu'elles présentent de hauts rendements de conversion (tableau 1). L'ensemble des cellules solaires élaborées sous forme de couche mince, souffre du problème de collecte des porteurs générés sous irradiation ou de la faible profondeur de pénétration du rayonnement incident dans les couches minces qui fait qu'une grande partie des photons incidents n'est pas absorbée.

Plusieurs stratégies permettent de limiter ces problèmes. L'une consiste à déposer en face avant de la cellule PV des couches d'oxydes transparents conducteurs (TCO : Transparent Conductive Oxide) qui minimisent les phénomènes d'ombrage et qui assurent la collecte des porteurs de charge, une autre consiste à déposer des couches de conversion photonique en face avant et/ou arrière de la cellule photovoltaïque pour le management des photons de grande et/ou de faible énergie. De même, le métal réflecteur localisé en face arrière de la cellule PV peut être choisi de manière à ralentir la recombinaison des porteurs du domaine infrarouge. Il est également possible d'intercaler entre le métal réflecteur et la couche absorbante, une couche de couplage

optique qui permettra une meilleure absorption des photons incidents. Ces points seront décrits de façon plus détaillée dans le chapitre 1. Pour résumer, l'accent sera mis sur les oxydes transparents conducteurs qui exigent une grande transparence dans le visible et une grande conductivité électrique. Nous choisirons pour étude l'oxyde de titane dopé par les métaux et/ou par des éléments de terre rare comme TCO alternatif aux matériaux conventionnels tels que l'oxyde d'étain dopé indium (ITO) ou l'oxyde de zinc dopé aluminium (Al : ZnO). L'oxyde de titane est choisi pour ses propriétés de transparences similaires à ceux des TCO conventionnels, sa capacité à présenter de grande conductivité électrique lorsqu'il est dopé par le niobium [4], et surtout par la valence mixte de ses ions Ti^{4+}/Ti^{3+} qui offre une grande flexibilité de modulation de ses propriétés électriques [5] et optiques lorsqu'il est déficitaire en oxygène.

Une seconde partie de ce manuscrit sera consacrée à la thermoélectricité. Cette conversion d'énergie se base sur le gradient de température établi aux extrémités d'un matériau. Ce gradient favorise le mouvement des porteurs d'une extrémité à l'autre et donc la création d'un courant électrique. Les matériaux réagissent différemment face à l'établissement du gradient de température, certains conduisent mieux la chaleur (les métaux) et d'autres moins (isolants, semiconducteurs). Le problème en thermoélectricité est de trouver les matériaux qui convertiront de manière efficace de la chaleur en électricité. Les matériaux thermoélectriques sont classés en famille. On distingue les chalcogénures, les tellures, les alliages semi-Heusler, les Zintl, les clathrates. Leurs performances sont évaluées par le facteur de mérite ZT qui définit l'aptitude du matériau thermoélectrique à convertir de la chaleur. Ce facteur est le rapport entre le facteur puissance ($PF = S^2\sigma$; S étant le pouvoir thermoélectrique et σ la conductivité électrique) et la conductivité thermique κ .

$$ZT = \frac{S^2\sigma}{\kappa} T \quad (1)$$

La figure 1 donne le ZT maximal de quelques matériaux prometteurs pour la thermoélectricité.

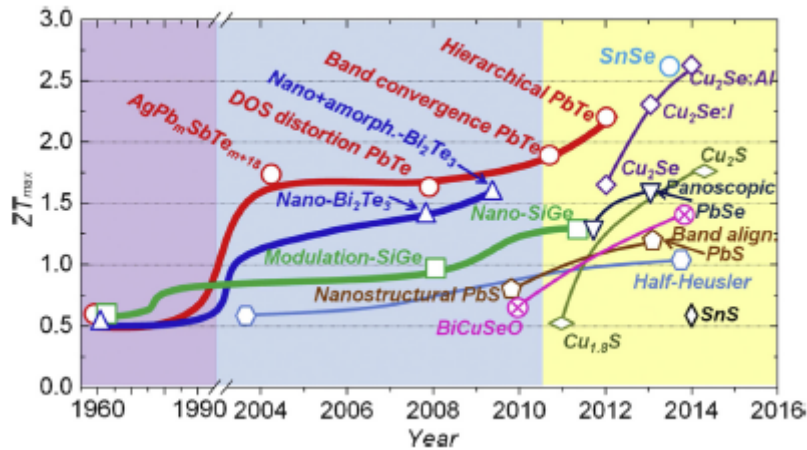


FIGURE 1 – Évolution du facteur de mérite de quelques thermoélectriques en fonctions des années [6]

Certains selenures et tellures se démarquent en affichant des $ZT > 2$. Il faut un écart de température de 400 K et un ZT de 3 pour atteindre un rendement de 25% similaire à celui des machines thermiques. Toutefois, des ZT voisins de 1 sont suffisants pour alimenter des dispositifs nomades dont la température de fonctionnement est proche de l'ambiante. Les tellures tels que Bi_2Te_3 satisfont cette condition et présentent des ZT de 1 à 300 K. Cependant, la nature cancérigène conduisent à explorer de nouveau matériau.

Les oxydes thermoélectriques sont des candidats pour la thermoélectricité, ils ont l'avantage d'être chimiquement, thermiquement et mécaniquement stables. Cependant, les facteurs de mérite des plus prometteurs d'entre eux ne sont élevés qu'à haute température (~ 1000 K) et sont médiocres aux basses températures ($ZT < 0,1$) [7, 8] qui sont les températures de fonctionnement de la plupart des appareils nomades.

Les cobaltites de calcium dont la structure super-réseau est avantageuse pour la décorrélation des paramètres qui définissent le ZT , sont les plus étudiées. Le dopage et la nanostructuration ont d'ores et déjà été utilisés pour l'amélioration des rendements de conversion thermoélectriques des cobaltites. Les ZT ($ZT < 0,1$) obtenus après ces modifications sont encore très faibles pour une utilisation commerciale [7]. Ces faibles rendements sont la cause de l'évolution lente du marché de la thermoélectricité. Ce marché est de 200 millions d'euros et les estimations montre que celui-ci pourrait être multiplié par 10 ou 100 si le facteur de mérite ZT devenait supérieur ou égale à 2. Nous nous sommes donc attelés dans une grande partie de ce manuscrit à optimiser les propriétés des cobaltites de calcium dans le but d'arriver à un matériau capable de mieux exploiter des gradients de température centrés autour de l'ambiante. Tout comme dans le cas de l'oxyde de titane, le choix des cobaltites est fonction de la valence mixte des ions cobalt $Co^{2+}, Co^{3+}, Co^{4+}$ qui permet de mieux manager ses propriétés thermoélectriques par création de lacunes d'oxygène.

Ce manuscrit est constitué de 4 chapitres. Le Chapitre 1 est une revue de la littérature des oxydes transparents conducteurs (TCO) et des oxydes thermoélectriques. Dans ce chapitre, sont décrits les oxydes transparents conducteurs conventionnels et les TCO alternatifs. Un lien est établi entre les propriétés des TCO conventionnels et celles de l'oxyde de titane choisi pour étude. Les potentialités de l'oxyde de titane à agir simultanément comme couche de conversion photonique, en tant que TCO optiquement actif ou encore comme couche de couplage optique seront explicitées. Une approche similaire est faite pour la thermoélectricité et les exemples sont illustrés par les propriétés thermoélectriques de l'oxyde de cobalt et de calcium. Les effets thermoélectriques sont décrits ainsi que les critères de performance d'un matériau thermoélectrique. Quelques familles de matériaux thermoélectriques sont présentées et nous insisterons sur les oxydes thermoélectriques, nous présenterons l'effet de la nanostructuration, du dopage et de la sous-stoechiométrie en oxygène sur les propriétés thermoélectriques.

Il sera présenté dans le chapitre 2, la méthode d'ablation laser réactive (ou PLD : Pulsed Laser Deposi-

tion)) que nous avons choisi pour la croissance des films minces d'oxyde de titane TiO_x et d'oxyde de cobalt et de calcium. Il y sera principalement mis en évidence la facilité de cette méthode à permettre l'élaboration des couches minces hors équilibres dans lesquelles la répartition en atomes des films déposés présente des écarts par rapport à celle de la cible. La méthode utilisée pour l'élaboration des cibles TiO_2 et $Ca_3Co_4O_9$ sera également présentée. Il en sera de même pour le principe et les appareils de mesure qui nous ont servi à caractériser les couches minces obtenues. Ainsi, les méthodes d'analyses par diffraction de rayons X (DRX), de photoluminescence, de transmission UV-vis, d'effet Hall, de mesures électriques (4 pointes) et de mesures thermoélectriques seront explicitées.

Le chapitre 3 concernera l'étude des propriétés des couches minces d'oxyde de titane dopées par le niobium et/ou le néodyme. L'objectif de l'étude est d'améliorer la conductivité électrique de l'oxyde de titane par dopage au niobium et d'assurer la conversion photonique par insertion d'éléments de terre rare (Nd) tout en conservant une bonne transparence. Les couches minces de TiO_x non dopées, dopées Nd, Nb, et codopées par Nb et Nd seront réalisées et caractérisées. Ce travail concernera les couches stœchiométriques ($x = 2$) et déficitaires en oxygènes ($1,45 \leq x < 2$). Les caractérisations structurales, électriques et optiques permettront de comprendre l'influence de la sous-stœchiométrie en oxygène et/ou du dopage sur les propriétés de l'oxyde de titane. Elles permettront également de moduler les paramètres de croissance afin d'obtenir des films aux propriétés optimales qui possèdent simultanément une grande transparence, une grande conductivité électrique et assurent la conversion des photons de grande énergie (domaine UV) en photons de faible énergie (domaine IR).

Enfin, le chapitre 4 sera consacré à la thermoélectricité, les couches minces de cobaltite de calcium seront réalisées par PLD dans des conditions de croissance similaires à celles utilisées pour la croissance de l'oxyde de titane. Une cible de céramique de composition stœchiométrique $Ca_3Co_4O_9$ sera utilisée pour la croissance. Les propriétés structurales et électriques des films obtenus seront mis en évidence par des analyses de DRX et d'effet Hall. Les propriétés thermoélectriques seront déterminées grâce au ZT meter qui est un dispositif conçu par les membres de l'équipe laser pour des mesures thermoélectriques.

Le manuscrit s'achèvera par un bilan du travail réalisé, nous présenterons des perspectives possibles dans les deux secteurs de génération d'électricité présentés dans ce mémoire.

Chapitre 1

Propriétés et applications de l'oxyde de titane TiO_x et des cobaltites de calcium

Dans ce chapitre, nous présentons une revue de la littérature des oxydes transparents conducteurs (TCO) et des oxydes thermoélectriques. Les matériaux oxyde de titane et oxyde de cobalt et de calcium serviront respectivement de base pour la compréhension des propriétés des TCO et des oxydes thermoélectriques. Ces matériaux feront l'objet d'une étude détaillée dans les chapitres 3 et 4. Les propriétés électriques, optiques, thermoélectriques et magnétiques mises en évidence par ces matériaux sont présentées dans ce chapitre.

1.1 Les oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxide (TCO))

1.1.1 Généralités

Les semi-conducteurs

Les matériaux solides possèdent 3 différentes natures ; on distingue les isolants, les semi-conducteurs et les métaux. Chacun est défini par une structure de bande particulière (figure 1.1), les isolants possèdent des bandes interdites très élevées (Al_2O_3 E_g : 12 eV) qui demande des énergies importantes pour faire passer l'électron de la bande de valence à la bande de conduction ; les métaux ne possèdent pas de bande interdites tandis que les semi-conducteurs ont des bandes interdites de largeurs modérées qui permettent sur l'influence d'une certaine quantité de chaleur, le mouvement des porteurs de la bande de valence à la bande de conduction.

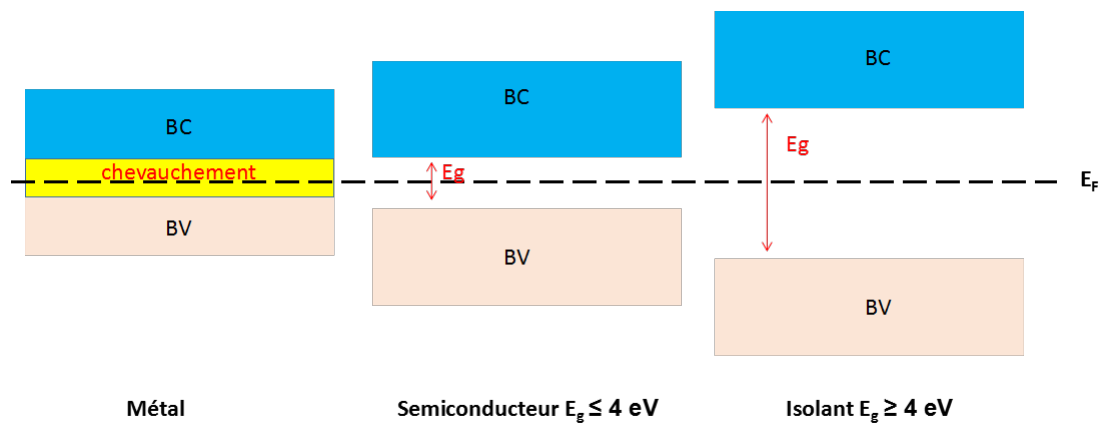


FIGURE 1.1 – Schéma représentatif des structures de bande d'un métal, d'un semi-conducteur et d'un isolant. E_g : Bande interdite, E_F : Niveau de Fermi, BC : Bande de conduction et BV : bande de valence

Dans ces matériaux, on définit le niveau de Fermi comme étant le niveau le plus bas occupé par les porteurs de charge, pour un semi-conducteur intrinsèque celui-ci est localisé au centre de la bande interdite. La position du niveau de Fermi évolue dans le cas des semi-conducteurs intrinsèques et est étroitement liée à la nature

des dopants insérés dans les matériaux ; ainsi il peut être décalé vers la bande conduction ou vers la bande de valence suivant que les dopants insérés soit de type n ou p. C'est à partir de son niveau qu'est défini l'effet Burstein Moss qui rend compte de l'état d'un système fortement dégénéré dans lequel le niveau de Fermi se trouve dans la bande de conduction et où les états situés entre la bande conduction et les niveaux de Fermi sont entièrement occupés de manière à empêcher l'occupation par les électrons en provenance de la bande de valences, ce qui est l'équivalent d'une augmentation de la bande interdite (figure 1.2).

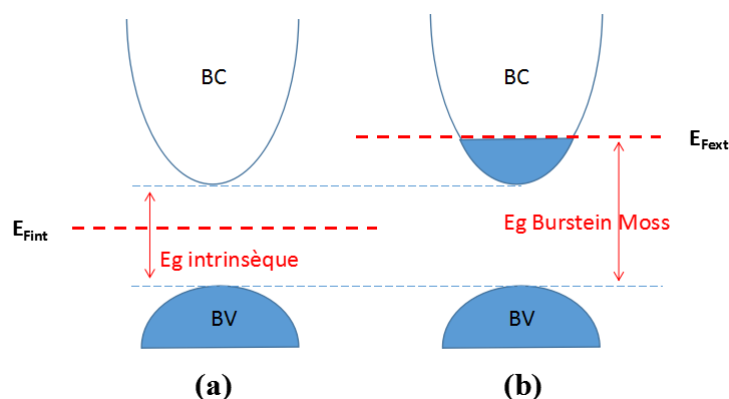


FIGURE 1.2 – Localisation du niveau de Fermi dans un semi-conducteur intrinsèque (a), un semi-conducteur extrinsèque (possédant une concentration élevée en dopants de type n) et corrélation avec l'effet Burstein Moss. E_g : Bande intrinsèque, E_{Fint} : niveau de Fermi intrinsèque, E_{Fext} : niveau de Fermi extrinsèque, BC : Bande de conduction, BV : Bande de valence.

Généralités sur les TCO

Les oxydes transparents conducteurs désignent tout oxyde qui possède simultanément une grande transparence dans le visible $> 90\%$ et une conductivité électrique $\geq 10^4 \text{ S.cm}^{-1}$. Ils sont employés comme électrodes transparentes en face avant des cellules photovoltaïques, pour la conception des fenêtres à émissivités faibles, des fenêtres dégivrantes, des fenêtres de four, des écrans tactiles, etc...[9]. La recherche dans le domaine des TCO est intensive, elle débute en 1907 par l'étude des semi-conducteurs de type n [10], puis est rejoint plus tard par le développement des semi-conducteurs de type p [11] dans l'optique de concevoir des jonctions p-n transparentes. L'objectif principal de cette recherche est d'améliorer les propriétés des TCO existants, de découvrir des matériaux nouveaux aux potentialités similaires ou améliorées, et particulièrement de réduire les coûts de production. Une nouvelle tendance consiste à obtenir des TCO flexibles, élaborés aux températures basses et pouvant être déposés sur des substrats de surface grande. Dans ce domaine, les matériaux obtenus sous forme de nanotube de carbone présentent d'ores et déjà des propriétés requises pour une utilisation en tant qu'oxyde transparent conducteur [12]. Cependant, le coût élevé d'élaboration de ces derniers encourage une compétition avec les matériaux polymères, composites polymer-nanotube ou à base graphène [13]. La stabilité thermique faible des polymères demeure leur inconvénient majeur et le problème général des TCO flexibles

est le nombre encore peu élevé de cycles qui a une influence directe sur leurs durées de vie ou sur la période pendant laquelle le matériau pourra conserver des propriétés maximales requises pour des applications TCO. Tout cela donne un regain d'intérêt aux oxydes nanostructurés qui sont chimiquement, thermiquement et mécaniquement stables.

Facteur de performance et stratégie pour améliorer les TCO destinés au photovoltaïque

La transparence et la bonne conductivité électrique sont caractéristiques des TCO conventionnels tels que Sn : In_2O_3 (ITO) [14, 15], Cd : SnO_2 [16, 17], Al : ZnO [18, 19] ou encore des oxydes constitués d'une combinaison de ces différentes matrices. L'ITO qui est le plus utilisé, présente le désavantage d'être constitué d'indium qui est onéreux et dont les ressources s'amenuisent. Bien que SnO_2 et ZnO soient d'excellents matériaux de remplacement, le challenge aujourd'hui est de trouver des matériaux plus avantageux en terme de propriétés afin de répondre à la demande grandissante en TCO dont le marché s'élèvera à plus 1,2 milliards de dollar en 2025. Les chercheurs [9, 20, 21] ont de ce fait établi des facteurs de mérite permettant la comparaison entre TCO ; le plus connu est celui défini par le rapport entre la conductivité électrique σ et le coefficient d'absorption α :

$$\frac{\sigma}{\alpha} = -\{R_s \ln(R + T)\}^{-1} \quad (1.1)$$

dans lequel R_s , R et T représentent respectivement la résistance carrée, la reflectance et la transmittance dans le visible du matériau utilisé. Le facteur de mérite le plus élevé est de 7 et correspond à celui de ZnO dopé par le fluor qui affiche une résistance carrée de $5 \Omega/\square$ et un coefficient d'absorption de $0,03 \text{ cm}^{-1}$ [9]. D'après la littérature, les paramètres $T \geq 90\%$ et $R_s \leq 100 \Omega/\square$ sont les propriétés minimales standards pour qu'un matériau soit commercialisé en tant que TCO. Ces caractéristiques sont essentielles pour des applications d'électrode transparente en face avant des cellules photovoltaïques classiques puisque la cellule de conversion située en dessous du TCO doit recevoir le maximum de photon du spectre solaire. Il existe des stratégies pour améliorer le rendement des TCO existants [22, 23] ; elles consistent à :

- Améliorer la mobilité des porteurs par le choix adéquat des dopants et du procédé de dopage.
- Faire le choix adéquat de la méthode de croissance et des conditions de croissance.
- Effectuer des traitements post-dépôts.

Par ces moyens, il est possible de contrôler la concentration en porteurs, la transparence, ainsi que d'élargir le spectre d'absorption du matériau oxyde. En effet, la plupart des spectres de transmission des TCO présentent 2 régions principales : une région de fréquences basses dans laquelle on a une probabilité importante d'avoir de la réflexion ou de l'absorption (région a de la figure 1.3) et une région de fréquences élevées dans laquelle

le matériau présente une grande transparence (région b de la figure 1.3). Ainsi, pour un rendement meilleur, il faudrait que la frontière entre les 2 régions s'éloigne le plus du visible et/ou du proche infrarouge. Le déplacement de cette frontière vers les longueurs d'onde courtes ou longues dépend de la nature du dopant et plus précisément de la localisation des niveaux dopants par rapport à la structure de bande de la matrice hôte. Le mouvement de cette frontière est également défini par la concentration en porteurs de charge ainsi que par les substrats sur lesquels sont déposés les TCO.

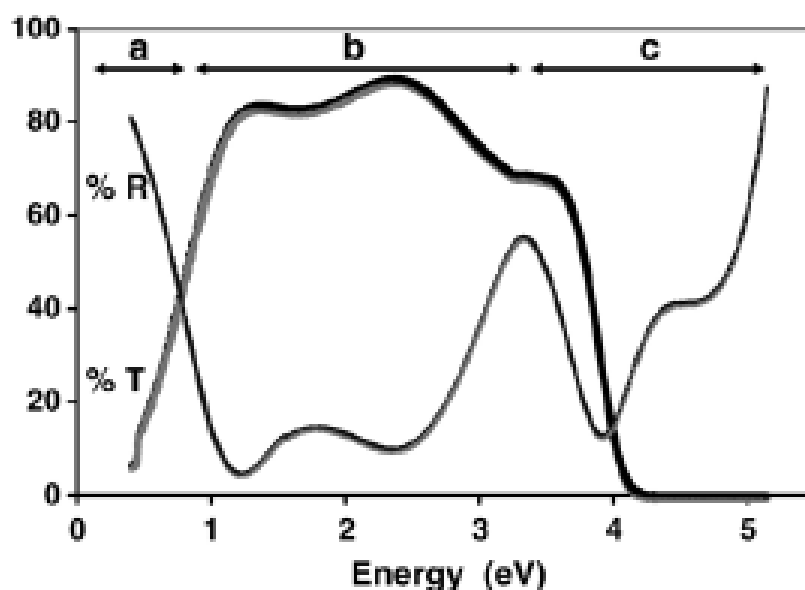


FIGURE 1.3 – Schéma représentatif de la transmission et de la réflexion d'une couche mince d'oxyde de fluor dopée par l'étain sur lequel sont définis 3 principaux domaines : celui de d'absorption quasitotale des porteurs de charge libre (a), le domaine de transmission élevée (b) et la région de forte absorption due à la transition inter-bande (c) [24].

Les TCO comme couche de couplage optique

Les TCO sont également utilisés en face arrière des cellules photovoltaïques en tant que coupleur optique entre le métal réflecteur et la couche absorbante [25, 26, 27]. Dans ce cas, il n'y a plus exigence d'avoir des transmissions élevées. Kim et al [25] relatent d'ailleurs la possibilité de doubler le rendement des cellules à base de PDOTT/PSS¹ et P3HT/PCBM² par intercalation d'une couche d'oxyde de titane déficitaire en oxygène $TiO_{1,33}$ entre la couche absorbante et le métal réflecteur à base d'aluminium (figure 1.4). Le problème qu'ils cherchent à résoudre est l'optimisation de l'absorption de la lumière incidente ; en effet, ils trouvent qu'en absence de la couche de TiO_x , les interférences entre les interfaces conduisent à l'inactivité d'une partie de la couche absorbante qu'ils ne peuvent résoudre par augmentation de l'épaisseur de celle-ci pour des raisons de mobilités de porteurs faibles dans les polymères. Cette augmentation conduirait à la hausse de la

1. PDOTT : Poly(3,4-éthylènedioxythiophène) ; PSS : Poly(styrène sulfonate) de sodium

2. P3HT : Poly(3-hexylthiophène) ; PCBM : [6,6]-phényl- C_{61} -butanoate de méthyle

résistance interne et par conséquent à la réduction du facteur de forme. Ils optent pour une modification de l'architecture de la cellule par insertion d'une couche TiO_x qui permet la redistribution spatiale de l'intensité lumineuse. Cette modification de l'architecture des couches impose qu'il y ait un alignement de bande entre la couche absorbante et la couche transparente : le minimum de la bande de conduction de la couche absorbante doit être localisé à un niveau d'énergie supérieur à celui de la couche transparente. Cette manœuvre se base sur le fait qu'il est possible par insertion d'une couche transparente de modifier les ondes incidentes et réfléchies de manière à décaler la position des intensités maximales du spectre d'interférence pour qu'elles coïncident avec la couche absorbante [28, 29]. Gilot et al [29] ont mis en évidence la dépendance de l'efficacité de ce management vis à vis de l'épaisseur de la couche absorbante. D'après leurs travaux sur les cellules solaires à base de polymère PEDOTT/PSS et P3HT/PCBM, ils montrent que le courant de court-circuit est amélioré par ajout d'une couche de ZnO de 39 nm lorsque la couche absorbante fait elle même 39 nm et qu'au delà de 70 nm de couche absorbante, il est inutile d'ajouter la couche coupleuse car la couche absorbante absorbe une grande partie de l'énergie solaire.

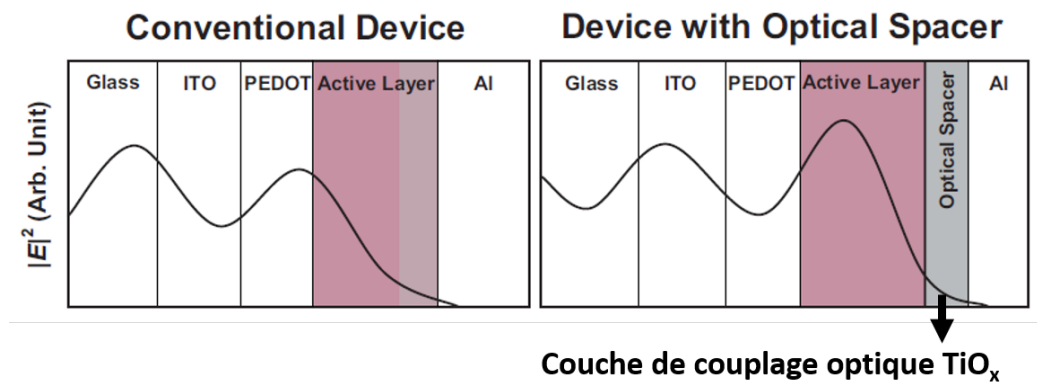


FIGURE 1.4 – Exemple montrant l'amélioration de l'absorption de la couche absorbante par intercalation d'une couche de TiO_x entre le métal réflecteur et la couche représentant le côté P d'une cellule photovoltaïque à base de polymère [25].

La couche de couplage optique peut également servir d'interface donneuse et accepteuse et empêcher le passage des excitons (Création d'une sorte d'équilibre numérique entre les différents porteurs collectés par les différentes électrodes) [29]. En effet, Hansel et al [26] ont montré la double contribution de la couche de couplage optique lorsqu'ils ont élaboré des cellules constituées des architectures (ITO/Copper phthalocyanie/perylène dye/ Al) et ((ITO/Copper phthalocyanie/perylène dye/ Titanium oxide/ Al). La première contribution est la maximisation du spectre d'absorption comme dans le cas précédent et la seconde est l'amélioration du transfert de charge par création d'une seconde hétérojonction. Les auteurs montrent que cette configuration empêche la recombinaison des porteurs dans la couche absorbante et conduit à un photocourant qui est la résultante des photocourants des 2 interfaces, ce qui n'est pas le cas dans les cellules multijonctions où l'on a plutôt une addition de la tension en circuit ouvert suite à la localisation des électrodes entre 2 cellules

consécutives.

Amélioration du rendement de conversion photonique par les TCO dopés aux éléments de terre rare

Une pratique toute récente consiste à concevoir des TCO optiquement actifs : capable d'agir en tant qu'oxyde transparent conducteur et comme couche de conversion photonique. Pour obtenir cette aptitude, les matrices d'oxyde doivent être dopées par les éléments de terre rare ; elles pourront ainsi convertir les photons de grande énergie (domaine ultra-violet) en photons de faible énergie (domaine visible ou proche infrarouge) et vice-versa. En effet, le management photonique est une solution pour corriger les problèmes de pertes d'énergies dues au désaccord spectral entre la cellule solaire et le spectre solaire. Cette approche est basée sur les processus de down-shifting, de down-conversion et d'up-conversion. L'up-conversion est le management des photons d'énergie inférieure au gap de la cellule photovoltaïque tandis que le down-shifting ou la down-conversion (figure 1.5) consiste en la transformation d'un photon de grande énergie en 1 ou 2 photon(s) de faible énergie respectivement.

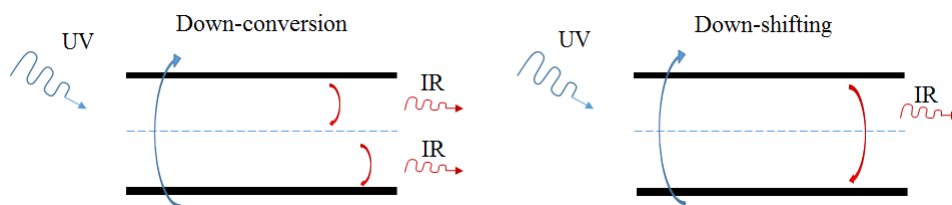


FIGURE 1.5 – Schéma illustratif des processus de Down-shifting et de Down-conversion

L'efficacité de ces processus repose sur la nature de la matrice hôte, sur celle de l'élément de terre rare et sur l'environnement de l'élément de terre rare dans la matrice hôte. En effet, les processus d'up-conversion, de down-conversion et de down-shifting sont mis en évidence par des expériences de photoluminescence et dépendamment de l'environnement cristallin, cette photoluminescence peut être directe ou indirecte, faire intervenir des mécanismes de transitions radiatives, non radiatives, assistées par multiphonons ou encore de relaxations croisées [30]. Le cas particulier du down-shifting fera l'objet d'étude dans une partie de ce manuscrit, il se distingue de la down-conversion par son rendement quantique externe (EQE : External Quantum Efficiency (rapport entre le nombre de photons incidents et le nombre de photons émis)) inférieur à l'unité. La revue de Klampaftis et al [31] donne un résumé de quelques propriétés requises pour la matrice hôte et les éléments luminescents dans le cas du down-shifting. D'après cette revue, les matériaux hôtes peuvent être inorganiques ou organiques, et doivent posséder une transmission grande dans la région où la réponse de la cellule hôte est élevée, faciliter la diffusion de la lumière vers la cellule de conversion, avoir un environnement

favorable à l'accueil des éléments de terre rare, une résistance thermique et une photostabilité élevée. Les éléments luminescents quant à eux doivent avoir un rendement quantique interne (IQE : Internal Quantum Efficiency (rapport entre la quantité de photons absorbés et la quantité de photons émis)) proche de l'unité, une large bande d'absorption dans la région où le rendement quantique externe de la cellule absorbante est faible, un coefficient d'absorption élevé, une bande d'émission fine qui coïncide avec la région spectrale dans laquelle la cellule possède l'EQE le plus élevé, posséder une bonne séparation entre bande d'absorption et d'émission afin d'éviter les pertes d'énergie liées à la re-absorption, être de bas coûts et avoir une photostabilité élevée. Les auteurs précisent également que les éléments luminescents peuvent être des nanoparticules, des colorants organiques ou des éléments de terre rare, chacun ayant ses avantages et inconvénients. L'avantage des éléments de terre rare est leurs rendements quantiques internes élevés et leur inconvénient est leurs coefficients d'absorption faibles. Les auteurs insistent sur la possibilité de résoudre le problème d'absorption par la réalisation de structure antenne dans laquelle la matrice hôte absorbe de l'énergie et la transfère aux éléments de terre rare.

Plusieurs matériaux oxydes sont disponibles pour le down-shifting, c'est le cas par exemple des verres de tellure qui accueillent les ions Ytterbium pour la conversion des photons UV en photon proche IR moyennant un transfert de charge entre les orbitales 4f des ions Yb^{3+} et 2p de l'oxygène [32]. Wang et al [32] mettent particulièrement en évidence l'importance de l'environnement cristallin sur l'efficacité du transfert d'énergie entre la matrice hôte à base de verre de tellure et les ions Yb^{3+} . Ils montrent à travers des expériences de photoluminescence, l'apparition d'une large bande d'excitation à 320 nm qu'ils attribuent à la bande de transfert entre les orbitales 4f de l'élément de terre rare et ceux 2p de l'oxygène. Ils trouvent que cette bande n'apparaît pas à la même position lorsque les atomes Yb sont insérés dans des matrices différentes et concluent que le transfert de charge dépend de l'électronégativité de l'élément de terre rare dans un environnement hôte spécifique. Le rendement de photoluminescence est donc maximale lorsque le choix du matériau hôte ainsi que de l'élément luminescent est fait de manière à minimiser les transitions non radiatives. Le diagramme de Dieke [33] permet le choix des éléments de terre rare en fonction du domaine spectral que l'on souhaite optimiser. Le choix de la matrice hôte requiert un couplage entre structure de bande de l'hôte et de l'élément de terre rare.

Le rendement de photoluminescence est également contrôlé par la teneur en défauts de la couche de conversion ; les impuretés augmentent la probabilité de transition non radiative. Ce problème constitue l'une des difficultés principales lorsque l'on souhaite concilier dans un même matériau, une grande transparence, une grande conductivité électrique et la possibilité de conversion photonique. L'exemple est donné par l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de SnO_2 dopées Nd par Bouras et al [17]. Les auteurs constatent une évolution de la mobilité, de la concentration des porteurs, et de la résistivité en fonction de la température de dépôt des films. D'après leurs travaux, les films déposés à basse tempéra-

ture ($\sim 15^\circ\text{C}$) et dont la structure est proche de l'amorphe ne présentent pas de photoluminescence et ont des mobilités de porteurs élevées tandis que les dépôts effectués à température élevée ($\sim 300^\circ\text{C}$), présentent des intensités de photoluminescence élevées, des matrices mieux cristallisées mais des mobilités de porteurs faibles. Un résultat similaire est obtenu par Nistor et al [34] qui étudient les propriétés des couches minces de ZnO dopées Nd : les couches qui présentent d'excellentes propriétés de photoluminescence, mettent en évidence des conductivités électriques limitées. Dans les 2 cas précédemment cités, les propriétés obtenues s'écartent des propriétés requises pour une utilisation en tant qu'électrode transparente en face avant des cellules photovoltaïques [35].

Il est fait mention dans la littérature des matrices d'oxyde dopées par les éléments de terre rare et par les éléments de transition. Cependant, ces films sont destinés à une utilisation en tant qu'électrode pour la photocatalyse [36]. Une grande partie de l'étude faite dans ce manuscrit sera destinée à l'optimisation de ces derniers pour une utilisation dans le domaine du photovoltaïque. Une attention particulière est accordée à l'oxyde de titane ; Hitosugi et al [4] ont montré les avantages de TiO_2 dopée Nb comme matériau pouvant remplacer les TCO conventionnels. Les études réalisées au GREMI par notre équipe [37] ont par le passé montré la capacité de la matrice d'oxyde de titane à recevoir certains éléments de terres rares (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Tm^{3+} et Yb^{3+}). Pour le cas Nd, cette particularité est due à la probabilité peu élevée de transfert non radiatif multiphonon. En effet, il existe un minimum de phonons p en dessous duquel la probabilité d'avoir une relaxation multiphonon entre les états 4f séparés par un intervalle d'énergie ΔE devient plus grande que celle d'avoir une transition radiative [5, 30, 32].

$$p = \frac{2\pi\Delta E}{h\nu_{\max}} \quad (1.2)$$

Les travaux de Dijk et al [38] montre que pour $p \leq 5 - 6\nu_{\max}$ où $\nu_{\max}$ est la fréquence de coupure des phonons de la matrice hôte, le transfert non radiatif est dominant. Le Boulbar et al [5] ont montré avec appui du diagramme de Dieke que dans cette configuration, l'énergie ΔE calculée à partir de l'équation 2 est bien inférieure à celle des transitions $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_j$ du néodyme, d'où l'efficacité de la matrice d'oxyde de titane à accueillir des ions néodyme. Une revue de la littérature sur les propriétés de l'oxyde de titane est nécessaire.

1.1.2 Le dioxyde de titane

Les oxydes de titane sont largement étudiés car employés dans plusieurs applications. Diebold [39] énumère dans son article, les applications principales qui requièrent des composants à base d'oxyde de titane. " TiO_2 est utilisé en catalyse hétérogène, en photo-catalyse, et dans les cellules solaires pour la production de l'hydrogène et d'énergie électrique ; il est également employé comme capteur de gaz, pigment, revêtement

anti-corrosion et optique dans les céramiques et en électronique". Cette large palette d'applications est la conséquence de la malléabilité des propriétés de l'oxyde de titane.

Structure du dioxyde de titane

L'oxyde de titane TiO_2 est constitué d'une association d'octaèdres TiO_6 dans lesquels les liaisons Ti-O sont identiques (1,96 Å)(figure 1.6). Les octaèdres s'assemblent de manière différente suivant la nature de la phase dans laquelle cristallise le matériau, ils partagent 4 arêtes dans l'anatase, 3 dans la brookite et 2 dans le rutile [40]. Les 3 phases précédemment citées constituent les phases les plus rencontrées, leurs propriétés structurales sont regroupées dans le tableau 1.1. L'anatase et la brookite sont instables et ne résistent généralement pas aux températures supérieures à 700°C et 750°C où elles se transforment en rutile. La température de transition anatase-rutile peut être retardée de manière à ce qu'elle intervienne à des températures élevées ou accélérée pour qu'elle se produise aux températures plus basses. Ces changements découlent de l'hypothèse suivant laquelle l'insertion d'atomes de rayons ioniques faibles et de valences inférieures à ceux du titane, accélère la transformation. Ainsi, les dopants tels que V, Cr, Co accélèrent par exemple la transition tandis que les dopants Nb, Zr et la plupart des lanthanides permettent de retarder cette transition [41].

Structure cristalline	Système	Groupe d'espace	Paramètre du réseau (Å)	Densité (g/cm^3)
Anatase	Tétragonal	$D_{4h}^{15} - P4_2/mmm$	$a=4,584$; $c=2,953$	4,27
Rutile	Tétragonal	$D_{4h}^{19} - P4_2/mmm$	$a=3,785$; $c=9,370$	3,83
Brookite	Rhomboédrique	$D_{2h}^{15} - P_{bca}$	$a=4,584$; $b=9,166$; $c=5,135$	4,12

TABLE 1.1 – Propriétés structurales des variétés polymorphiques principales de TiO_2 [40]

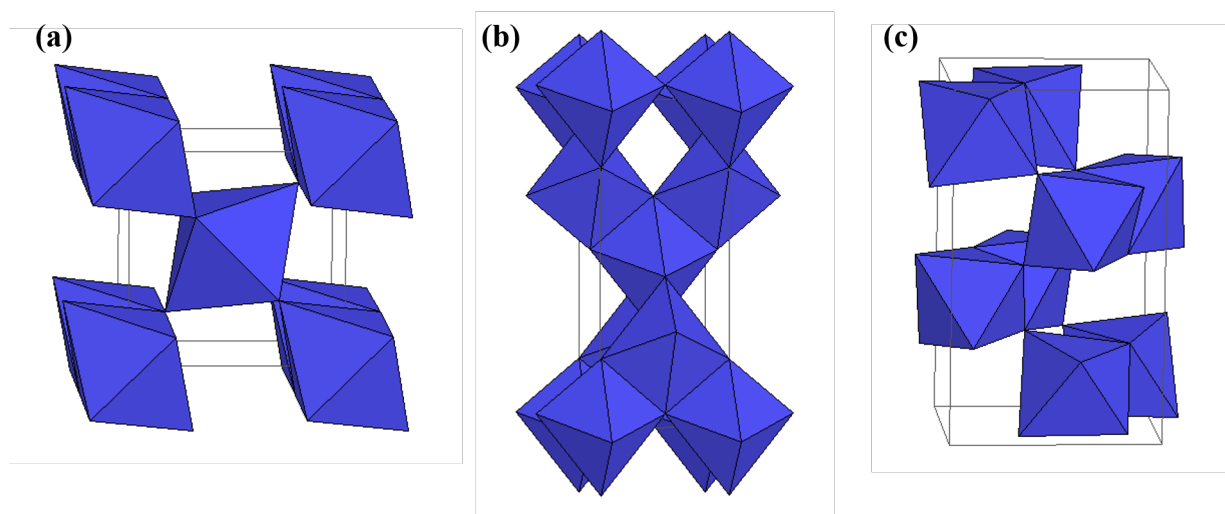


FIGURE 1.6 – Schéma illustratif de certaines structures de TiO_2 (a) rutile, (b) anatase et (c) brookite

La structure résultante par création de lacunes d'oxygène, dépend des conditions de croissance de la couche (pressions, orientations, nature et température du substrat). Lorsque la concentration en lacunes d'oxygène n'excède pas certaines valeurs ($O/Ti < 1,75$), on retrouve dans les films déposés par ablation laser pulsé [42, 43] (tableau 1.2), les phases anatase et/ou rutile avec des stabilités et des proportions relatives aux conditions expérimentales.

PO_2 (mbar)	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
O/Ti	1,98	1,90	1,85	1,80	1,75
Phase/ Al_2O_3 [42]	R,A	R,A	R,A	R	R
Phase/ $LaAlO_3$ [43]	A	A	R,A	R	R

TABLE 1.2 – Nature des phases en fonction du ratio O/Ti des couches TiO_x obtenues par ablation laser pulsé ; A : anatase, R : rutile

Le tableau 1.2 montre qu'il est possible d'obtenir l'anatase et/ou la rutile par un bon choix du substrat sur lequel sera déposé le film. Cet effet est particulièrement dû au désaccord de maille δ entre le film et le substrat.

$$\delta = 2[m \times d_f - p \times d_s] / [m \times d_f + p \times d_s] \quad (1.3)$$

Dans lequel d_f et d_s désignent la distance entre les atomes dans le film et le substrat respectivement et m représente le nombre d'atomes du film qui se superpose à p atomes du substrat. Ainsi, l'orientation du substrat peut favoriser la croissance texturée ou épitaxiée de l'anatase ou du rutile lorsque certains plans (hkl) minimisent le désaccord de maille.

La sous stœchiométrie en oxygène donne lieu dans certaines circonstances à l'émergence des phases Magnéli Ti_nO_{2n-1} . Ces phases ne se distinguent de TiO_2 que par la façon dont les atomes sont agencés ; contrairement à TiO_2 dans lequel les octaèdres TiO_6 partagent les arêtes dans un plan et les extrémités perpendiculairement au plan pour former des structures 3D, les octaèdres des phases Magnéli suivent le même principe excepté qu'il y a un déficit en oxygène après chaque couche d'ordre n ; ce qui conduit à l'apparition des plans de cisaillement dans la structure cristalline et favorise le partage des faces entre octaèdres plutôt que des arêtes dans le plan, afin de satisfaire l'électroneutralité globale du système [44].

Pour un déficit en lacunes d'oxygène prononcé ($>25\%$), les travaux de notre équipe ont révélé la présence d'une phase inconnue [37]. Cette phase sera dénommée "nouvelle phase" dans tous le reste du manuscrit, elle est attractive de part les propriétés électriques qu'elle met en évidence [5]. Elle est obtenue pour des couches de stœchiométrie TiO_x avec $x = 1,45-1,50$; Les diffractogrammes de ces couches sont constitués d'un pic unique centré à la valeur angulaire $38,3^\circ$ [5]. Leichtweiss et al [45] obtiennent un film similaire pour un ratio $O/Ti =$

1,62 et montre que le comportement électrique du film peut être expliqué par la présence de nanoparticules de titane ou de la phase $\gamma - TiO$. Ali et al [46] mettent en évidence la diminution de l'intensité du pic correspondant à cette phase lorsque la concentration en dopants néodyme augmente.

La position des pics sur les diffractogrammes ne varie quasiment pas lorsqu'on insère des atomes étrangers en faibles proportions. Ce phénomène est important car il met en évidence la substitution des atomes de titane par les atomes étrangers. La conséquence est la conservation de la transparence des films d'où un gain en propriétés électriques ou photoniques du film suivant la nature des dopants insérés. Les changements qui interviennent dans la structure lorsqu'on ajoute des dopants sont l'élargissement ou la réduction du volume de la cellule. C'est la conclusion à laquelle sont arrivées Kurita et al [47] lorsqu'ils ont fait croître les couches de TiO_2 suivant les plans de l'anatase A (004) en faisant varier la concentration en niobium de 0 à 30%. Un constat similaire est observé par Pandiyan et al [48] lorsqu'ils font croître des couches minces d'oxyde de titane dopées niobium par pulvérisation : il observe une augmentation du paramètre de maille c de la structure lorsque la concentration en ions néodyme croît.

Il existe cependant une limite de solubilité des dopants dans les matrices d'oxyde. Au delà de cette limite, il y a formation de phase ségrégée ou déformation du réseau suite à la présence de contraintes si bien que la structure résultante devient amorphe. Pandiyan et al [48] montrent que des couches minces d'oxydes de titane deviennent amorphes lorsque la concentration en néodyme atteint 25%.

Propriétés optoélectroniques du dioxyde de titane

TiO_2 est bien connu pour son indice de réfraction élevé (2,5-2,9), sa grande transparence $T > 90\%$ dans visible et l'infrarouge [39, 49], ainsi que pour son rôle de matrice hôte pour certains éléments de terre rare [5, 48, 50, 51, 52]. La transition optique est indirecte autorisée pour les phases anatase ($E_g = 3,2eV, n = 2,57$) et rutile ($E_g = 3,0eV, n = 2,95$) [39].

La transition optique est indirecte autorisée pour les phases anatase ($E_g = 3,2eV, n = 2,57$) et rutile ($E_g = 3,0eV, n = 2,95$) [39]. La substitution des ions titane par les atomes étrangers laisse inchangé le type de transition et affecte très peu la transmission dans le visible et l'infrarouge. Cette réalité se dissipe en présence de lacunes d'oxygène où la transmission diminue au fur et à mesure que la concentration en lacunes d'oxygène augmente. La diminution de la transmission est accentuée dans le domaine du proche infrarouge [53]. La figure 1.7 montre l'évolution de la transmission des films de TiO_x déposés par ablation laser pulsé sur des substrats de verre. Il est clair de constater l'accentuation de la décroissance dans le domaine infrarouge. Cet

état est le résultat de l'augmentation de la concentration en lacunes d'oxygène et surtout de la réduction des ions Ti^{4+} en ions Ti^{3+} qui produisent des électrons supplémentaires. Selon Balakrishnan et al [53], la baisse de la transparence est le résultat de l'absorption de la lumière par les porteurs de charges libres. Cette modification n'est pas favorable pour les TCO. Cependant, elle permet d'augmenter la conductivité électrique. C'est d'ailleurs ce qu'ont démontré Le Boulbar et al [5] qui constatent une augmentation de la conductivité des films de TiO_x ($x=1,5$) non dopés ou dopés par le niobium à hauteur de 3% par rapport au celle du film TiO_2 . En effet, il obtiennent des résistivités de $3.10^{-4}\Omega.cm$ et de $1,3.10^{-3}\Omega.cm$ respectivement pour $TiO_{1,5}$ et $Nb : TiO_{1,5}$.

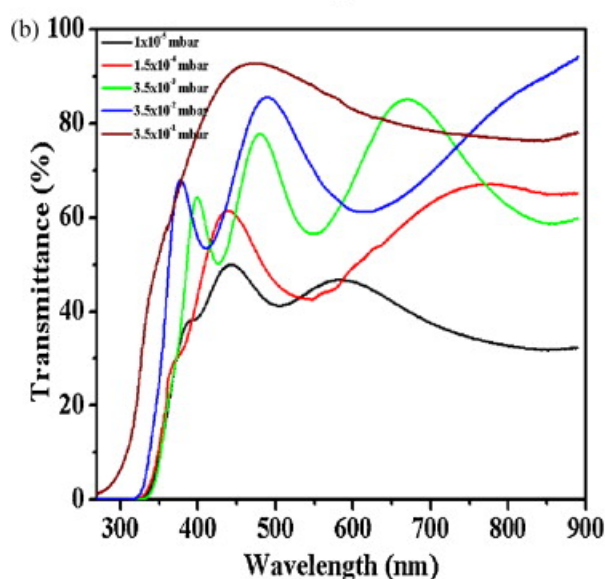


FIGURE 1.7 – Evolution de la transmission des couches minces de TiO_x en fonction de la concentration en oxygène des films [53].

Des résistivités similaires ont été enregistrées pour les couches minces d'oxyde de titane dopées niobium présentant une transparence $T > 90\%$. Tonooka et al [54], Furabayashi et al [55], et Dabney et al [56] reportent des valeurs respectives de $6,7.10^{-4}\Omega.cm$, $2-3.10^{-4}\Omega.cm$ et $3.10^{-4}\Omega.cm$ lorsqu'ils font croître des couches TiO_2 dopées par le niobium à hauteur de 2-6%. Ils utilisent pourtant pour la croissance de leurs films des pressions partielles d'oxygène voisines de $10^{-5}mbar$ qui correspondent aux conditions de croissance utilisées pour l'obtention du film de transmission la plus faible enregistrée sur la figure 1.7. Les transparences élevées mettent en évidence l'importance de la méthode de croissance dans la modulation des propriétés des couches minces de TiO_x . Ainsi, un contrôle précis des conditions de croissance peut amener soit à la fabrication d'excellent TCO, soit conduire à l'obtention des couches pour le couplage optique.

La littérature manque d'informations sur les propriétés de transport électronique des couches minces d'oxyde de titane dopées par le néodyme. Il est cependant fort probable qu'il y ait une contribution faible

à la conductivité électrique à température ambiante en raison de la nature donneuse profonde des ions Nd lorsqu'ils sont insérés dans la matrice de TiO_x . Li et al [57] montrent à travers des mesures photo absorption que la bande de néodyme dans les couches minces de TiO_2 dopée à 1,5% Nd est située 0,55 eV en dessous de la bande de conduction réelle de TiO_2 , Ce résultat est confirmé par Zhao et al [58] qui constatent une réduction de la bande interdite de TiO_2 par ajout du néodyme ; ils déduisent après des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité que les niveaux Nd seraient localisés à 1,93 eV au dessus de la bande de valence et concluent que les orbitales 4f de Nd introduisent des états électroniques supplémentaires en dessous de la bande de conduction réelle de TiO_x de manière à décaler celle ci. C'est une des raisons pour laquelle Nistor et al [34] et Bouras et al [17] obtiennent une diminution de la mobilité des porteurs pour des couches minces de ZnO et de SnO_2 dopé au Nd respectivement. Cela montre que les atomes Nd agissent comme centre diffusant et participent peu à la conductivité électrique.

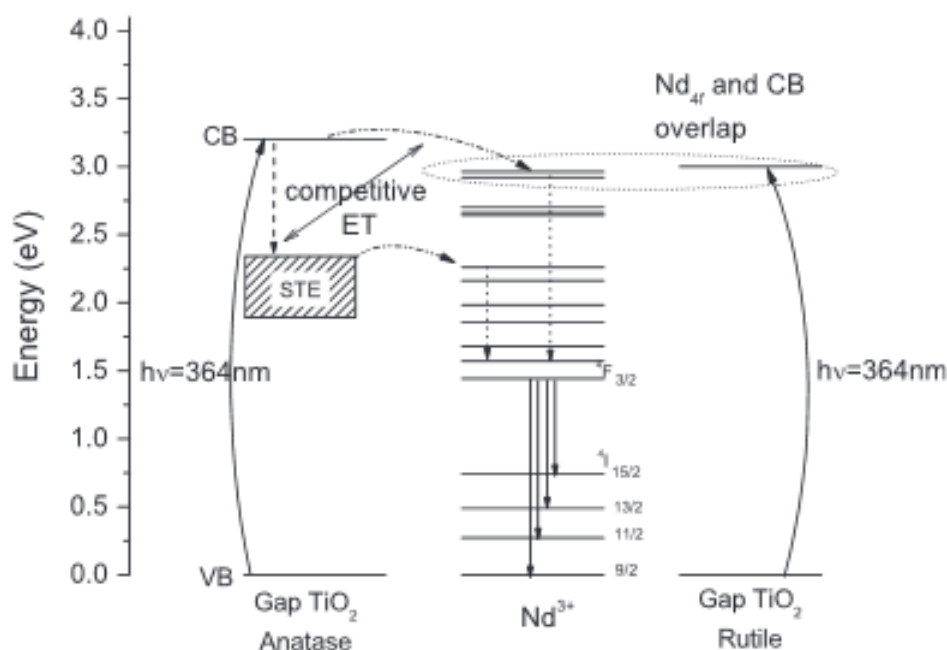


FIGURE 1.8 – Schéma représentatif des transitions électroniques entre les niveaux néodyme qui met en évidence la position des niveaux Nd par rapport à ceux des phases anatase, rutile et sur lequel est également représenté les transferts non radiatifs (flèche en tiret) et radiatifs (flèche en trait plein) qui régissent la photoluminescence [59, 37].

La localisation des ions Nb dans la matrice d'oxyde de titane favorise plutôt une augmentation de la bande interdite par effet Burstein Moss [47, 56]. Le caractère peu profond des ions Nb^{5+} conduit donc au remplissage des états électroniques du bas de la bande de conduction à température ambiante de manière à décaler le niveau de Fermi vers un niveau d'énergie situé dans la bande de conduction. Ainsi, les niveaux Nb sont localisés à des niveaux supérieurs à ceux de Nd. Il y a donc avantage à concevoir des couches dopées simultanément aux 2 éléments, chacun pourra mettre en évidence les propriétés pour lesquelles il est destiné ; la difficulté

majeure étant que les ions Nd^{3+} pourraient altérer la mobilité tandis que les ions Nb^{5+} pourraient modifier la bande d'absorption de TiO_2 et donc influencer le processus de conversion photonique. Il est donc nécessaire d'optimiser la concentration en dopants si l'on veut avoir des rendements meilleurs.

Par création de lacunes d'oxygène, la structure de bande est également altérée. Serpone et al [60] mettent d'ailleurs en évidence la création d'états électroniques supplémentaires à l'intérieur de la bande interdite de l'oxyde de titane. En plus de la création d'ions Ti^{3+} par réduction d'ions Ti^{4+} , l'auteur montre que les lacunes d'oxygène sont susceptibles de produire des états supplémentaires à l'intérieur de la bande interdite (figure 1.9).

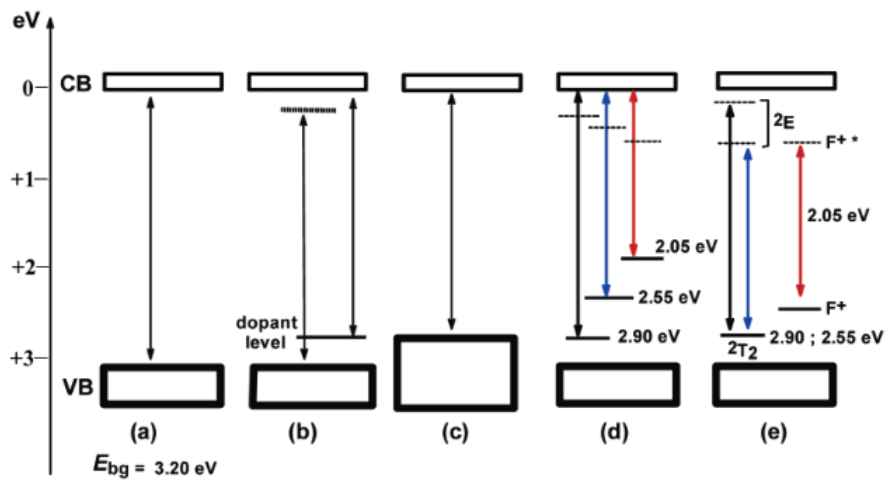


FIGURE 1.9 – Influence des dopants sur la structure de l'anatase TiO_2 , (a) structure de bande non dégénérée, (b) structure de bande dopée p ou n, (c) réduction de la bande interdite suite à l'élargissement de la bande de valence, (d) localisation des niveaux dopants et transition vers la bande de conduction, (e) transition électronique depuis les états proches de la bande de conduction vers leurs états excités correspondants (Ti^{3+} , F^+) [60].

Selon Serpone, les ions Ti^{3+} subissent par effet Jan Teller un éclatement en 2 niveaux localisés juste en dessous et au dessus de la bande de conduction et de la bande de valence respectivement. Les lacunes d'oxygène favorisent quant à elles, la formation de plusieurs types de défauts dénommés "centres F ou centre colorés" (F , F^+ , F^{++} suivant que la lacune capture 2, 1 ou est complètement dépourvue d'électrons (équations 5,6,7)).



Les centres colorés sont généralement responsables du changement de couleur du matériau [61], ce qui explique la diminution de la transparence des matériaux avec l'augmentation de la concentration en lacunes

d'oxygène. Aussi, les niveaux électroniques qu'ils génèrent pourraient altérer le rendement de photoluminescence dans le cas où l'on cherche à concevoir des films de TiO_x déficitaires en oxygène et possédant des atomes néodyme. Le contrôle de la concentration en lacunes d'oxygène ainsi que de la concentration en néodyme est donc indispensable. Il en est de même pour tous autres dopants insérés dans la matrice de TiO_2 , les dopants niobium n'échappent donc pas à cette règle.

En effet, il est montré dans la littérature que l'activation des ions Nb^{5+} requière des concentrations de dopants $Nb \leq 6\%$. Au delà de cette concentration, la probabilité que les ions Nb^{5+} soient activés en ions Nb^{4+} devient importante et conduit à une baisse de la mobilité [55]. Comme déjà mentionné, le rendement de photoluminescence est dégradé par augmentation de la concentration en ions Nd^{3+} suite à la probabilité de ré-absorption par d'autre élément luminescent qui devient importante. Pandiyan et al [50] montrent que la concentration de quenching en ions Nd^{3+} insérés dans la matrice de TiO_2 peut dépasser 25% lorsque le matériau est excité à une longueur d'onde de 514,5 nm ; l'excitation du même matériau avec une source de longueur d'onde 355 nm leur permet d'observer la photoluminescence dans la couche contenant 1,17% de Nd et non sur celle contenant 25% de Nd. Ceci laisse penser que le transfert d'énergie de la matrice d'oxyde de titane vers les éléments de terre rare n'a lieu que pour des concentrations en dopant Nd faibles ($\leq 2\%$).

Propriétés de transport de TiO_x

Les propriétés de transports des couches de couplage optique sont d'une importance capitale car comme nous l'avons mentionné, une des particularités des couches de couplage optique est l'amélioration du rendement du courant de court circuit suite à la formation d'une jonction supplémentaire entre la couche absorbante et la couche de TiO_x . La littérature reporte plusieurs type de mécanismes de conduction pour les couches minces d'oxyde de titane. Ce dernier peut présenter un comportement semi-conducteur ou métallique par variation de la concentration en lacunes d'oxygène et dans certaines plages de température. C'est le cas de TiO_2 dopé 1% Nb qui présente un comportement supraconducteur à 5 K. La phase anatase est plus favorable électriquement que la phase rutile ; elle présente par exemple une indépendance de la concentration en porteur de charge vis à vis de la température sur toute la plage (0-300K) C'est une propriété de sa masse effective ($m^* = 1m_e$) [47] qui est plus petite que celle du rutile[62].

Les mécanismes de conduction généralement rencontrés dans les films TiO_x dopés et quasi-stœchiométriques sont les mécanismes de conduction par joints de grains, thermiquement activés par saut bande à bande, par saut entre voisins (Nearest Neighbour Hopping (NNH)) et par saut variable entre voisin (Variable Range Hopping (VRH)) [63]. Ces mécanismes sont également valables en présence de particules telles que les polarons ou les bipolarons dont les propriétés électroniques diffèrent des particules classiques [64, 65]. En effet, ces

derniers naissent suite à un couplage entre les porteurs de charge et les phonons du cristal et apparaissent le plus souvent dans des cristaux dans lesquels subsistent des déformations du réseau. L'exemple est donné par la phase Magnéli Ti_4O_7 dont la structure qui diffère de celle de TiO_2 peut être comparée à celle d'une couche déficitaire en oxygène de ratio $O/Ti = 1,75$ [66]. Il est donc probable d'obtenir ce genre de particules dans les couches déficientes en oxygène. La génération d'électrons supplémentaires par création de lacunes d'oxygène modifient les propriétés de thermoconductivité ; la courbe de thermoconductivité des couches minces de $TiO_{1,6}$ obtenues par Le Boulbar dans sa Thèse illustre ces propos [37]. Cette dernière présente une singularité autour de 120K. Une ressemblance entre cette courbe et celle de la magnétite amène à penser que les propriétés mises en évidence par la magnétite sont également valables pour les couches minces d'oxyde de titane très déficientes en oxygène. Bien que l'étude des couches présentant de telles concentrations en oxygène ne soit pas favorable pour une utilisation en tant que TCO, elle demeure bénéfique pour des applications de couplages optiques ou encore d'autres applications de conversion d'énergie renouvelable.

1.1.3 Objectifs de thèse concernant TiO_x

Les études présentées dans ce manuscrit sur TiO_x ont pour finalité principale des applications en tant qu'oxyde transparent conducteur. La particularité de l'étude est d'arriver à concevoir des oxydes transparents conducteurs actifs ; c'est à dire d'obtenir des films qui peuvent simultanément agir en tant que couche d'oxyde transparent conducteur et couche de conversion photonique.

L'étude consistera à élaborer les couches minces d'oxydes de titane par ablation laser pulsé. Les conditions de croissance qui seront décrites dans le chapitre 2, seront modulées afin d'obtenir des films présentant le meilleur compromis entre excellente transparence et grande conductivité. Dans cette optique, la composition en oxygène des films sera contrôlée afin de diminuer la résistivité par création de lacunes d'oxygène et on observera l'impact de cette modification sur les propriétés structurales et optiques (transmission UV-Vis).

Le procédé sera répété par insertion d'une part, des atomes Nb pour une amélioration de la conductivité électrique et d'autre part, des atomes Nd pour la conversion des photons du domaine UV en photons du domaine IR. Enfin, les couches dopées simultanément par Nd et par Nb seront élaborées et l'étude de leurs propriétés permettra de déterminer s'il est possible que le composé obtenu, puisse simultanément avoir une grande transparence, une grande conductivité électrique et convertir des photons d'énergie supérieure à la bande interdite de l'oxyde de titane.

Nous insisterons particulièrement sur l'étude des propriétés électriques qui mettront en évidence le potentiel des couches étudiées pour les applications de couplages optiques et d'électrodes pour la photo-catalyse de l'eau.

1.2 Les oxydes thermoélectriques

Dans cette partie, les généralités de la thermoélectricité sont évoquées ; nous présenterons succinctement les effets thermoélectriques, les matériaux thermoélectriques, les paramètres physiques indispensables en thermoélectricité et des possibilités d'améliorer le facteur de mérite d'un matériau thermoélectrique. Nous insistons sur les oxydes lamellaires désaccordés, notamment sur l'oxyde de cobalt et de calcium qui est le matériau que nous avons choisi pour cette étude.

1.2.1 Les effets thermoélectriques

Il existe trois principaux effets thermoélectriques qui portent chacun le nom de celui qui les a découverts. L'effet Seebeck est l'apparition d'une différence de potentiel aux extrémités d'un matériau lorsque celui-ci est soumis à un gradient de température. Il est caractérisé par le coefficient S :

$$S_{AB} = S_B - S_A = \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1.8)$$

Dans l'expression ci dessus, S_{AB} , S_B , S_A , V_2 , V_1 , T_2 et T_1 désignent respectivement le coefficient de Seebeck de l'ensemble, celui des matériaux A et B, les tensions et les températures aux différentes extrémités. La présence des matériaux A et B rend compte de la difficulté à mesurer le coefficient de Seebeck pour un matériau isolé. Dans la pratique, le matériau dont on veut connaître le coefficient de Seebeck est mis en contact avec un supraconducteur dont le pouvoir thermoélectrique est nul.

A l'inverse de l'effet Seebeck, l'effet Peltier est l'apparition d'un gradient de température aux extrémités d'un matériau lorsque celui-ci est parcouru par un courant électrique. il est caractérisé par le coefficient Π :

$$\Pi_{AB} = \Pi_B - \Pi_A = \frac{Q_2 - Q_1}{I} = \frac{\Delta Q}{I} \quad (1.9)$$

où Π_{AB} , Π_B , Π_A , Q_2 , Q_1 et I représentent respectivement, le coefficient de Peltier de l'ensemble, celui des matériaux A et B, la chaleur émise à la jonction chaude, la chaleur absorbée à la jonction froide et le courant qui traverse le circuit. Pareillement au cas précédent, il est difficile de déterminer le coefficient de Peltier pour un matériau unique pour des raisons de symétrie car le réchauffement d'une jonction est caractérisé par le passage du courant de la région possédant un coefficient de Peltier élevé vers la région possédant un coefficient de Peltier faible.

L'effet Thomson est la réunion des effets Seebeck et Peltier dans un même matériau, il décrit le comportement d'un matériau lorsqu'il est à la fois soumis à un gradient de température et parcouru par un courant

électrique et est caractérisé par un coefficient de Thomson $\tau(V.K^{-1})$ défini par l'équation 10 :

$$\frac{dQ}{dx} = -\tau I \frac{dT}{dx} \quad (1.10)$$

dans lequel x représente la coordonnée d'espace dans le sens de propagation de la chaleur, Q la chaleur émise et T la température. Contrairement aux précédents effets, le coefficient de Thomson peut être déterminé pour un matériau unique. Thompson établit les relations qui lient les coefficients thermoélectriques entre eux.

$$\Pi = ST \quad (1.11)$$

$$\tau = T \frac{dS}{dT} \quad (1.12)$$

Il existe d'autres effets thermoélectriques qui n'apparaissent qu'en présence d'un champ magnétique. Il s'agit de l'effet Nernst et de l'effet Ettinghausen. L'effet Nernst est l'apparition d'un champ électrique transverse lorsqu'un gradient de température longitudinal est appliqué en présence d'un champ magnétique parallèle au gradient de température. L'effet Ettinghausen est l'apparition d'un gradient de température suite à l'injection d'un courant électrique longitudinal en présence d'un champ magnétique. Ces 2 derniers effets sont particulièrement rencontrés dans les matériaux magnétiques ; cependant, il arrive dans certains cas que l'effet Nernst se produise en absence de champ magnétique, on parle d'effet Nernst anormal.

1.2.2 Les facteurs de performance thermoélectrique

La capacité du matériau à convertir la chaleur en électricité est définie par le facteur de mérite (ZT). Ce denier sert d'élément comparaison entre les matériaux thermoélectriques. Plus il est élevé, plus le matériau est efficace. Il est décrit comme le rapport entre le facteur de puissance ($S^2\sigma$) et la conductivité thermique κ .

$$ZT = \frac{S^2\sigma}{\kappa} T \quad (1.13)$$

L'augmentation du ZT est obtenue par minimisation de la conductivité thermique, de la résistivité électrique et par maximisation du coefficient de Seebeck. Cette tâche est difficile en raison de la corrélation forte qui existe entre les paramètres thermoélectriques.

$$S = -\frac{K_B}{e} \left(\frac{2F_1}{F_0} - \frac{1}{K_B T} (E_F - \frac{\pi^2 K_B^2 T^2}{12 E_F} - \frac{h^2 \pi^2}{2 m_z^* W^2}) \right) \quad (1.14)$$

$$\sigma = \frac{1}{2\pi W} (m_x^* m_y^*)^{1/2} F_0 e \mu_x \left(\frac{2 K_B T}{h^2} \right) \quad (1.15)$$

$$\kappa_{total} = \kappa_{phonon} + \kappa_{electron} = \left\{ \frac{K_B}{2\pi\nu} \left(\frac{K_B}{h} \right)^3 T^3 \int_0^{\theta/T} \frac{\tau_c \xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi \right\} + \left\{ \frac{\tau h^2}{4\pi W} \left(\frac{2 K_B T}{h^2} \right)^2 \left(\frac{m_y}{m_x} \right)^{1/2} K_B \left(3F_2 - \frac{F_1^2}{F_0} \right) \right\} \quad (1.16)$$

Les équations 14, 15 et 16 tirées de la publication de Walia et al [8] montrent l'étendue de la complexité pour les métaux de transition élaborés sous forme de couches minces. Dans ces équations, F_i représente la position du niveau de Fermi, m_i la masse effective, W la largeur du puit quantique, E_F le niveau de Fermi, K_B la constante de Boltzmann, μ_i la mobilité électronique, v la vitesse du son, τ le temps de relaxation, $\xi = \frac{h\omega}{K_B T}$ avec h la constante de Planck et ω la fréquence du phonon.

Walia et al [8] précisent que l'amélioration de l'un ou l'autre paramètre définissant le ZT, dépend de l'application auquel sera destinée le matériau : " les capteurs exigent prioritairement une maximisation de κ et de S , les sources d'ondes thermoélectriques requièrent des valeurs élevées de S , κ et σ ; les applications de générations électriques et de réfrigérations électriques qui feront l'objet d'étude dans ce manuscrit, demandent plutôt une maximisation simultanée de S , σ , κ ". L'élaboration de matériau composite, la sous-structuration, le dopage, la sous-stœchiométrie et la nanostructuration sont quelques moyens employés pour modifier les paramètres thermoélectriques d'un matériau. Les cas particuliers de la nanostructuration, de la sous-stœchiométrie et de la sous-structuration nous intéresseront dans ce qui suit.

La nanostructuration permet le découplage entre certains paramètres du ZT. Par ce moyen, il est possible de réduire considérablement la propagation des phonons suivant l'axe c suite à la diffusion importantes des phonons aux interfaces et de ralentir également leurs mouvements dans le plan (x,y) par confinement quantique si bien que la contribution importante à la conductivité thermique devienne celle due au mouvement des électrons ($\kappa_{electron}$) [6, 8]. Ces variations sont dues à la modification du libre parcours moyen des phonons, et sont accentuées par la présence d'impuretés (atomes étrangers, joints de grains, dislocations) ou encore par la réduction de la taille des cristallites dont l'impact sur la conductivité thermique est non négligeable [67]. Zhang et al [6] montrent que cette manipulation permet de modifier positivement le coefficient de Seebeck par distorsion de la structure de bande : ils insistent sur la possibilité d'augmenter la masse effective des porteurs de charge du matériau par ce moyen et/ou par addition supplémentaire de dopant, ou encore par réduction de l'écart d'énergie entre la bande de trous lourds et légers du bas de la bande de conduction.

La sous-structuration ou la formation de super réseaux est comme le disent Walia et al [8] et Chernatynskiy et al [67] le meilleur moyen de décorrélérer les paramètres du ZT. Elle résulte en effet d'un ordonnancement particulier des couches atomiques aux propriétés différentes qui constituent certains matériaux. La structure des cobaltites en est un exemple naturel ; celle ci est constituée d'un empilement consécutif de couches conductrices et de couches isolantes favorisant une certaine indépendance entre la conductivité électrique et la conductivité thermique.

Dans la pratique, les composants pour la thermoélectricité sont représentés sous forme de modules, le

module étant l'association de 2 matériaux thermoélectriques possédant des porteurs de charge de nature différente. La figure 1.10 représente l'assemblage des couples thermoélectriques selon l'application visée (génération thermoélectrique (a) ou réfrigération (b)).

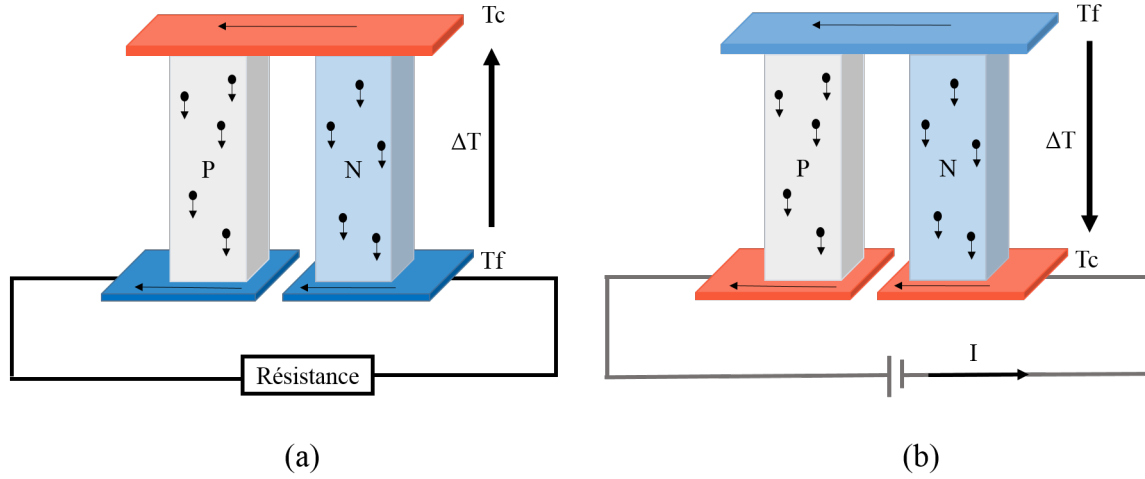


FIGURE 1.10 – Schéma des modules thermoélectriques pour une utilisation (a) en mode génération électrique et (b) en mode réfrigération

le facteur de mérite résultant de cette association est donnée par :

$$Z_m T_m = \frac{(S_p - S_n)^2}{(\sqrt{\kappa_p \rho_p} + \sqrt{\kappa_n \rho_n})} \cdot \frac{T_c + T_f}{2} \quad (1.17)$$

où S_i , ρ_i et κ_i désignent respectivement le coefficient de Seebeck, la résistivité et la conductivité thermique du matériaux thermoélectriques de type n ($i=n$) et de type p ($i=p$), T_c la température du côté chaud et T_f celle du côté froid. Il est courant de faire une comparaison entre le rendement des matériaux thermoélectriques et celui d'une machine de Carnot. Dans le cas des modules de génération électrique, le rendement est donné par :

$$\eta_{generation} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \cdot \left[\frac{\sqrt{1 - Z_m T_m} - 1}{\sqrt{1 - Z_m T_m} - 1 + T_f/T_c} \right] \quad (1.18)$$

Le rendement correspondant à la réfrigération est régit par l'équation suivante :

$$\eta_{refrigeration} = \frac{T_c}{T_c - T_f} \cdot \left[\frac{\sqrt{1 - Z_m T_m} - T_c/T_f}{\sqrt{1 - Z_m T_m} - 1 + 1} \right] \quad (1.19)$$

Ces expressions matérialisent le rapport entre la quantité de chaleur absorbée du côté froid et la puissance électrique délivrée par le dispositif dans le cas de la réfrigération électrique. Dans le cas de la génération électrique, il s'agit du rapport entre la puissance électrique utile et le flux thermique qui traverse le matériau. Elles montrent cependant que les rendements thermoélectriques sont inférieurs à ceux des machines de Car-

not idéales pour lesquelles $\eta = \frac{T_c - T_f}{T_c}$. Une estimation faite par Zhang et al [6] montrent qu'il faudrait un $ZT = 3$ et $\Delta T = 400K$ pour que le rendement de génération atteignent 25% et soit comparable à celui des machines thermiques conventionnelles. Tandis qu'un $\Delta T = 20 K$ pour la même valeur de facteur de mérite conduit à un rendement de 6% similaire à celui de certains dispositifs de réfrigération commerciale. Cette estimation montre la difficulté à développer des systèmes de génération électrique capables de convertir des gradients de température peu élevés et permet surtout de comprendre la prédominance des composants de réfrigération thermoélectrique sur le marché de la thermoélectricité.

Bien que le ZT soit un excellent élément de comparaison, les matériaux thermoélectriques se classent également suivant leur température de fonctionnement. L'exemple est donné par les matériaux thermoélectriques conventionnels ; les températures de fonctionnement maximales pour Bi_2Te_3 , $PbTe$ et $SiGe$ sont $\leq 200 K$, $400-600K$, et $\geq 900 K$ respectivement. Les oxydes tels que La_2CuO_4 , TiO_x et $La_xSr_yCoO_3$ offrent un rendement optimum pour des températures comprises entre 0 et 300K tandis que $Bi_2Sr_2Co_yO_y$, $NaCoO_2$, $Ca_3Co_4O_9$, Sr_2TiO_3 , $CaMnO_3$ et ZnO exigent des températures élevées ($\sim 1000K$) afin de produire un ZT maximal.

1.2.3 Les matériaux thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques se classent d'après leurs compositions ; on distingue ainsi les chalcogénures, les alliages semi-Heusler, les clathrates, les skutterudites, les phases Zintl etc....

Les skutterudites représentent la famille des composés de formule MX_3 dans lequel X est un élément pnictogène (P, Sb) et M un métal. Leurs particularités est la présence d'interstice de grand volume pouvant accueillir des atomes légers tels que les métaux alcalino-terreux ou lourds tels que les éléments de terre rare. Ainsi la propagation de phonons de réseau est altérée conduisant à des valeurs faibles de conductivité thermique. Des ZT de 1,7 à 850 K sont enregistrés par insertion simultanée du Ba, La, Yb dans les matrices de $CoSb_3$ par exemple [68].

les clathrates sont des composés de formule $A_8B_8C_{46-y}$ avec $A = Na, K, Rb$; $B = Al, Ga, In$; $C = Si, Ge, Sn$; qui obéissent au même principe que les skutterudites, il s'agit des composés constitués de cages pouvant accueillir des atomes étrangers. Par ce biais, la conductivité thermique est améliorée. Le souci majeur dans l'amélioration du ZT des clathrates est de trouver des molécules qui une fois insérées dans les cages, auront une influence mineure sur la mobilité électronique [69]. Le composé $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$ est un exemple de clathrates de type I (absence de B dans la formule) dans lequel les atomes de Sr remplissent les cages vides du Ge, tandis que les atomes de Ga se substituent à certains atomes de Ge afin de recevoir les électrons libérés par ionisation des atomes Sr pour l'amélioration de la conductivité électrique. Le composé présente une conductivité thermique

de 0,9 W/mK, une résistivité de 10,5 $m\Omega.cm$ et un Seebeck négatif de -320 $\mu V/K$; conduisant à un ZT de 0,33 à 300K [70].

Les chalcogénures désignent des composés contenant des éléments chalcogènes (O, S, Se, Te). Elles constituent la classe des matériaux thermoélectriques qui affichent les plus hautes valeurs de ZT. Les plus prometteurs sont les tellures [71] tels que Bi_2Te_3 qui offrent des ZT voisins de 1 à l'ambiante ou encore PbTe dont le ZT = 1,4 pour des températures comprises entre 400 et 600K. Ces valeurs élevées sont dues à la conductivité thermique faible des tellures ; ces derniers sont en effet constitués d'atomes lourds entre lesquelles subsistent des liaisons faibles et d'atomes de coordinence élevée qui ralentissent la propagation des phonons. Le prix élevé du tellure et la nature cancérigène de celui ci sont leurs inconvénients majeurs. La recherche s'oriente vers des matériaux qui pourront les remplacer convenablement ; les selenures et les sulfures sont d'excellents matériaux de remplacements. Ils ont l'avantage par rapport aux oxydes de modifier les liaisons covalentes et de favoriser dans certaine configuration, la formation des anions moléculaires ou de provoquer la formation de liaisons entre les cations du composé [72]. Bien que leur performance soit inférieure à celle des tellures, certains sulfures comme le $CuCrS_2$ se démarquent en affichant des ZT de 2 à 300K [73]. La valeur d'électronégativité élevée des oxydes leur offre l'avantage d'une très grande stabilité thermique, mécanique, et chimique. Ils présentent néanmoins des ZT globalement inférieurs à 0,4 qu'ils soient dopés ou non [7, 8]. Certains d'entre eux présentent des caractéristiques particulières grâce à l'agencement de leurs structures. La structure super-réseau des cobaltites permet par exemple la décorrélation entre certains paramètres thermoélectriques et d'aboutir à des ZT de 1 à 1000 K. Ces derniers demeurent inefficaces à basse température, c'est l'une des problématiques qui nous amène à modifier les propriétés optiques, électroniques et thermiques de l'oxyde de cobalt et de calcium pour l'alimentation des dispositifs nomades pour lesquels la température de fonctionnement est située autour de l'ambiante.

1.2.4 L'oxyde de cobalt et de calcium

L'oxyde de cobalt et de calcium fait partie de la famille des oxydes lamellaires désaccordés dont la formule générale est $[M_m A_2 O_{m+2}]_q [CoO_2]$ avec ($M = Co, Bi, Pb, Tl, etc. Ca = Ca, Sr, Ba etc. ; m = 1, 2, 3 ; q \geq 0,5$) [74]. Sa structure est constituée d'une superposition de deux plans atomiques qui s'accordent suivant les axes a et c et se désaccordent suivant l'axe b du repère cartésien. Il s'agit des plans atomiques $M_m A_2 O_{m+2}$ qui cristallisent dans une structure Rock Salt et des plans CoO_2 qui cristallisent dans la structure CdI_2 , l'agencement se faisant par superposition suivant l'axe c. Dans le cas de $Ca_3Co_4O_9$, les couches Ca_2CoO_3 et CoO_2 ainsi que la structure globale qu'elles engendrent, sont monocliniques et ont pour paramètres de maille : $a = 4,8386 \text{ \AA}$, $c = 10,833 \text{ \AA}$, $b_{Ca_2CoO_3} = 4,5565 \text{ \AA}$; $b_{CoO_2} = 2,8189 \text{ \AA}$, $\beta = 98,06^\circ$ [75]. Le ratio $b_{Ca_2CoO_3} / b_{CoO_2} = 1,62$ qui révèle la discontinuité entre les deux sous-réseaux, sert également de facteur d'équilibre en composition chimique des

2 empilements. C'est ainsi qu'on le retrouve sous la formulation $[Ca_2CoO_3]_{0,62}[CoO_2]$ plutôt que $Ca_3Co_4O_9$. Une illustration de la structure $Ca_3Co_4O_9$ est présentée à la figure 1.11.

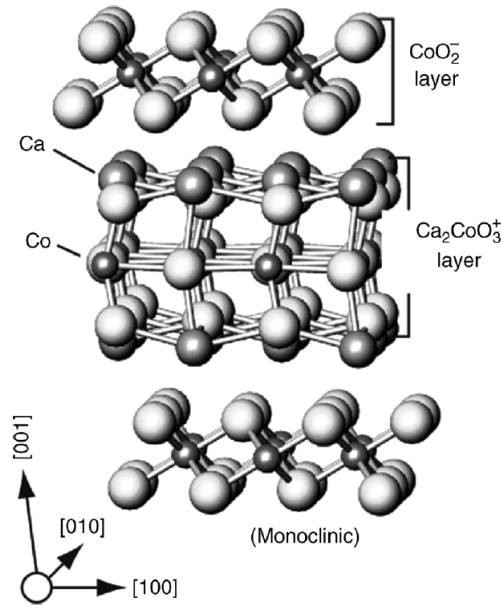


FIGURE 1.11 – Structure des couches d'oxyde de cobalt et de calcium $[Ca_2CoO_3]_{0,62}[CoO_2]$ [76]

Les cobaltites de calcium présentent plusieurs variétés polymorphiques. On distingue en plus de $Ca_3Co_4O_9$, $Ca_3Co_2O_6$ [77], $Ca_2Co_2O_5$, $CaCo_2O_4$ [78] et Ca_xCoO_2 [79, 80, 81]. Chacune d'entre elles a des propriétés différentes du fait de la valence mixte des ions cobalt. La structure de la couche $Ca_3Co_2O_6$ (dénommée par la suite CCO326) est constituée de chaînes Co_2O_6 unidimensionnelles dirigées suivant l'axe c qui résultent d'un empilement consécutif de prismes trigonaux et d'octaèdres CoO_6 qui se partagent des faces. Les chaînes sont séparées par les ions Ca^{2+} de coordinence 6 (figure 1.12) [77, 82], la phase Ca_xCoO_2 (dénommée par la suite CCOx12) cristallise dans plusieurs systèmes : elle peut être triclinique [83] ou hexagonal [81].

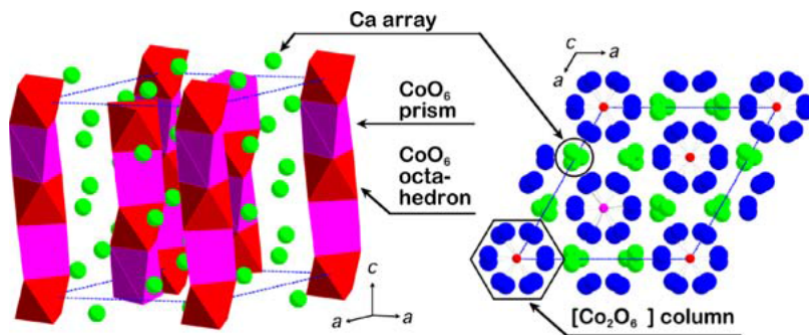


FIGURE 1.12 – Structure des couches d'oxyde de cobalt de calcium $Ca_3Co_2O_6$ [82]

Propriétés électroniques et thermoélectriques de l'oxyde de cobalt et de calcium

Les phases polymorphiques du CCO ne se distinguent pas seulement par la structure cristalline mais également par leurs propriétés électroniques et thermoélectroniques. Les mesures de résistivité en fonction de la température effectuées suivant le plan (a,b) de la phase $Ca_3Co_4O_9$, présentent des discontinuités qui marquent les séparations entre domaine métallique, isolant ou semi-conducteur [84, 85, 74]. On distingue ainsi dans ce matériau, des régions de densité incommensurable d'onde de spin (<100K), de liquide de Fermi (100-380K), de métal incohérent (380-510K) [85, 84, 86]. Ces observations s'opposent à l'évolution de la conductivité suivant l'axe c qui présente un comportement purement semi-conducteur [75]. Les couches $Ca_3Co_2O_6$ sont également semiconductrices et possèdent des conductivités électriques bien inférieures à celles de la phase $Ca_3Co_4O_9$.

L'article de Huang et al [87] fait état des propriétés principales de la phase CCO349 massive obtenue par frittage flash. Ces auteurs mettent en évidence l'influence du champ magnétique sur les propriétés électriques, structurales et thermoélectriques. L'évolution de la résistivité en fonction de la température est identique à celui décrit plus haut excepté que les auteurs montrent qu'une meilleure cristallinité permet d'améliorer d'avantage les propriétés thermoélectriques et surtout de repousser les frontières des domaines métalliques isolants et semiconducteurs. La température de transition entre la région de liquide de Fermi et la région de densité incommensurable de spin est par exemple décalée vers les basses températures, (de 94 K à 90 K) pour un matériau cristallisé. Le composé mieux cristallisé présente également le coefficient de Seebeck le plus élevé : 178 $\mu V/K$ à 300 K. Ceci est attribué à la formation de lacunes d'oxygène qui ont la particularité de réduire les ions Co^{4+} et/ou de faire varier le champ cristallin et par conséquent de conduire à la modification de la dégénérescence de spin des ions cobalt d'où, la variation du pouvoir thermoélectrique si l'on tient compte de la formulation de Heikes (équation 20) pour l'exprimer [88].

$$S = -\frac{k_B}{e} \ln \left[\frac{g_3}{g_4} \left(\frac{x}{1-x} \right) \right] \quad (1.20)$$

Dans l'équation 20, k_B , e , g_3 , g_4 et x désignent respectivement la constante de Boltzman, la charge électronique, la dégénérescence de spin de l'ion Co^{3+} , la dégénérescence de spin de l'ion Co^{4+} et la concentration des ions Co^{4+} . Ainsi, lorsque le rapport entre les dégénérescences de spin reste identique, une réduction de la valeur de x conduit à l'augmentation du coefficient de Seebeck. C'est pour cette raison que les phases $Ca_3Co_2O_6$ dont la valence de la plupart des ions cobalt est 3, présentent des valeurs de pouvoirs thermoélectriques très élevées (600 $\mu V/K$) [89].

En effet, les ions cobalt peuvent être sous forme Co^{2+} , Co^{3+} et Co^{4+} . Les ions Co^{3+} et Co^{4+} sont présents dans les phases CCO349 et CCO326. Les valeurs de dégénérescence possibles de ces ions sont présentées à la figure 1.13. Il est clair d'entrevoir à partir de la figure 1.13 que les maxima de pouvoir thermoélectrique sont atteints lorsque les ions cobalt sont en état bas de spin et que la valeur de x dans l'équation 20 tend vers 0. Cependant, la réduction de la proportion en ions cobalt de valence 4 a des conséquences sur les propriétés

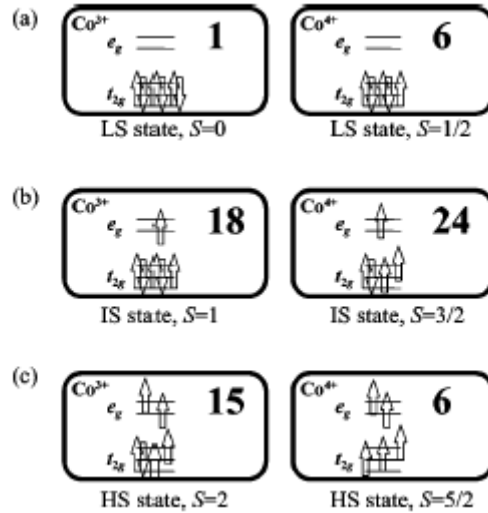


FIGURE 1.13 – Dégénérescence possible des ions cobalt dans les phases CCO349 et CCO326 en présence de champ cristallin (a) état bas de spin (LS) (b) Etat intermédiaire de spin (IS) et (c) état haut de spin (HS) [90]

thermoélectriques car la conduction électrique dans le CCO se fait par échange électronique entre ions Co^{4+} et ions Co^{3+} . C'est d'ailleurs ce qui explique la résistance élevée à température ambiante de la phase CCO326. La nanostructuration, le dopage et la sous stœchiométrie sont des moyens d'améliorer les propriétés de ces phases.

Effet du dopage sur les propriétés de l'oxyde de cobalt et de calcium

La revue de Fergus résume les travaux sur la phase CCO349 en ce qui concerne le dopage. D'après cette revue, les éléments de terre rare, et Bi, Ba, Na, Cu, Ag, etc... ont déjà été employés comme dopants pour améliorer les propriétés thermoélectriques du CCO349. Certains comme le Bi améliore simultanément les 3 propriétés, l'argent est celui qui conduit au facteur de mérite le plus élevé. Le dopage par les éléments lourds entraînera une baisse de la conductivité thermique et on peut cibler le paramètre à améliorer par le choix de l'élément à substituer dans la phase CCO349. C'est ainsi qu'en remplaçant le cobalt, on a une grande probabilité d'affecter le pouvoir thermoélectrique par réduction de la concentration en ions Co^{4+} ou par modification de la dégénérescence de spin. C'est le cas par exemple lorsque les atomes de fer se substitue au cobalt dans le composé CCO326 [82]. En effet, le pouvoir thermoélectrique élevé dans le matériau CCO326 est dû à la configuration haut de spin des ions cobalt ; les ions ferreux insérés sont également en état haut de spin, ce qui conduit à l'amélioration du coefficient de Seebeck qui atteint des valeurs de 1000 $\mu V/K$ contrairement au cas non dopé. La valence des dopants à insérer en lieu et place de Co est d'une importance capitale, La substitution par les ions divalents contribue par exemple à diminuer le coefficient de Seebeck et la résistivité électrique simultanément [91].

Le facteur de mérite des phases CCO reste encore très peu élevé à température ambiante ($ZT < 0,1$) [7] pour une utilisation commerciale. Ils offrent tout de même de meilleur rendement à 1000 K où ils affichent des ZT

de 0,6 à 0,8.

L'oxyde de cobalt et de calcium déficitaire en oxygène

Les lacunes d'oxygène ont le même rôle que les dopants. Comme déjà indiqué, les lacunes d'oxygène régulent la concentration et la dégénérescence des différents ions cobalt [92, 93, 94, 95]. Karppinen et al [92] ont montré l'effet de l'excès d'atomes d'oxygène dans les couches de CCO349. Ceux-ci conduisent à la distortion du réseau, réduisent le coefficient Seebeck et la résistivité. D'après la littérature, les déficits en oxygène dans la couche CCO349 ne sont pas très élevées. Shimoyama et al [96], Ling et al [97], Schrade et al [94] sont arrivés à une limite en lacunes d'oxygène de 5%. Ces auteurs s'accordent à dire que les lacunes d'oxygène sont localisées dans la couche Rock Salt (Ca_2CoO_3) du fait de la liaison faible entre les atomes d'oxygène et de cobalt dans cette couche. Schrade et al [95] obtiennent une décroissance de la résistivité et une augmentation du pouvoir thermoélectrique lorsque la concentration en lacunes d'oxygène augmente. Ils mettent en évidence l'inefficacité de la formule de Heikes (équation 20) à expliquer l'évolution du coefficient de Seebeck et propose plutôt le modèle de Drude pour une compréhension meilleure des processus de transport de charge notamment pour expliquer l'évolution simultanée du pouvoir thermoélectrique et de la concentration en porteurs de charge.

Il est cependant à noter que les phases Ca_xCoO_2 et $CaCo_2O_4$ sont des phases impures qui apparaissent pendant les premières minutes de la croissance par ablation laser pulsé lorsque les dépôts sont effectués sur des substrats dont le désaccord de maille avec le film déposé est élevé [78, 79, 80]. Sun et al [79] ont noté en particulier que la présence de ces phases pourrait être attribuée au déficit en oxygène et qu'une fois formées, elles seraient stables jusqu'à des températures élevées (~ 900 °C).

Rôle du substrat sur les propriétés thermoélectriques

Comme déjà mentionné, le désaccord de maille entre le substrat et la couche déposée est un paramètre important. En cas de désaccord de maille élevé, il arrive parfois qu'il y ait formation d'une couche de transition adjacente au substrat qui relaxe la contrainte sur une épaisseur de quelques nanomètres si bien que la couche de stœchiométrie désirée qui croît au-dessus n'a plus aucun lien avec le substrat. L'exemple est celui décrit dans le paragraphe précédent : la couche Ca_xCoO_2 croît prioritairement puis est suivie de la croissance de la phase CCO349. Bien que la phase de transition permette de s'affranchir du substrat, elle a une composition différente et partage certaines propriétés avec la couche qui croît au-dessus et pourrait ainsi fausser les caractérisations.

Pour des analyses thermoélectriques, une importance particulière est accordée aux propriétés du substrat sur lequel la couche est déposée. L'idéal serait d'avoir un substrat isolant pour des mesures de conductivité électrique tandis qu'il serait préférable d'avoir un matériau conducteur pour déterminer le coefficient de Seebeck et la conductivité thermique. Alvarez-Quintana [98] montre dans son étude que le facteur de mérite

dépend non seulement de la configuration qui est utilisé pour la collecte de la tension et de la différence de température mais aussi de la conductivité thermique du substrat ainsi que du rapport d'épaisseur entre la couches à analyser et le substrat. Il précise par ailleurs que le substrat perturbe la mesure indépendamment de sa nature.

1.2.5 Objectifs de la thèse pour l'oxyde de cobalt et de calcium

Le travail réalisé sur les couches d'oxyde de cobalt de calcium sera présenté au chapitre 4. Les propriétés structurales des couches minces de CCO seront établies, l'attention sera focalisée sur les couches déficitaires en oxygène. Les propriétés thermoélectriques de ces films seront également établies. L'objectif de ces modifications étant de trouver un compromis entre les paramètres qui définissent le ZT afin d'avoir un matériau aux propriétés optimales.

Cette étude est également réalisée afin de répondre à une partie du cahier de charge du projet METEO. En effet, le projet METEO (MicroGénérateur ThermoElectrique à base d'Oxyde) consiste en l'élaboration d'un démonstrateur thermoélectrique à base d'oxyde capable de fournir une puissance estimée de 100 mW. Le démonstrateur sera constitué d'un couple d'oxyde (de l'oxyde de cobalt et de calcium pour le matériau de type p et du titanate de strontium pour le matériau de type n).

Les méthodes ainsi que les moyens de caractérisations employés, sont présentés dans le chapitre suivant.

Chapitre 2

Matériels et Méthodes

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons la méthode utilisée pour la croissance des films ainsi que les différentes techniques d'analyses employées pour caractériser les échantillons. La croissance des couches minces d'oxyde de titane TiO_x et d'oxyde de cobalt et de calcium (CCO), est faite par ablation laser pulsé. Pour cela, des poudres d'oxyde ont été utilisées et c'est à l'état de poudre que le dopage par le niobium et/ou par le néodyme du TiO_x a été réalisé. La méthodologie employée pour réaliser des cibles de céramiques compactes, dopées et homogènes à partir de ces poudres, est présentée dans cette partie. Le processus d'interaction laser-matière conduisant à l'ablation de la cible pour former des films, est également présenté ; ce processus a conduit à la croissance de couches déficitaires en oxygène. Ainsi, la valeur de x a pu être variée de 1,5 à 2 pour le TiO_x et de 0 à 2,3 pour le $Ca_3Co_4O_{9-x}$.

Le fonctionnement des instruments de mesure ainsi que le principe de chaque analyse sont abordés. Nous parlerons de la diffraction des rayons X, de la spectroscopie des ions rétrodiffusés de Rutherford, de la transmission UV-Vis, de la photoluminescence, de l'effet Hall, de la méthode 4 pointes, et du ZT meter.

2.2 L'ablation laser pulsé (PLD : *Pulsed Laser Deposition*)

Les débuts de l'ablation par laser remonte à l'année 1962 pendant laquelle Brech et Cross ablate pour la première fois, une cible par irradiation laser. Cette expérience suscite de l'intérêt et aboutit à la naissance effective de la PLD en 1965 lorsque Smith et Turner [99] réalisent pour la première fois des dépôts de couches minces de ZnTe, PbTe et de Ge grâce à un laser à rubis. Il a fallu par la suite attendre l'année 1987 pour voir un regain d'intérêt pour la PLD en raison du coût élevé des sources lasers et de leurs manques de fiabilité. La PLD prend donc son envol en 1987 lorsque Dijkkamp et al [100] élaborent des couches minces supraconductrices de $YBa_2Cu_3O_{4-\delta}$ à haute température critique. L'ablation laser pulsé est une méthode de dépôt physique en phase vapeur dont l'efficacité repose sur sa facilité de mise en œuvre et d'utilisation. En effet, contrairement aux autres méthodes de dépôts de même nature, la source de photons est extérieure à l'enceinte de dépôt, ce qui permet une utilisation plus simple. La grande particularité de la PLD réside dans sa capacité à utiliser des cibles de nature différente (polymère, céramique, métal) et surtout, à produire des films hors-équilibres [101].

2.2.1 Principe de la PLD

L'ablation laser pulsé consiste à focaliser un faisceau laser intense sur une cible massive de manière à ablater de la matière. La cible qui est placée dans une enceinte sous vide ou sous atmosphère contrôlée, est en rotation pendant l'ablation afin que le processus soit homogénéisé. L'ablation ne se produit qu'à partir d'une certaine densité de puissance du faisceau laser et lorsque c'est le cas, les particules éjectées forment une vapeur dense et lumineuse (plasma) dont la distribution spatiale a la forme d'une plume. Cette vapeur se déploie dans

une direction perpendiculaire à la cible et se condense sur un substrat qui intercepte sa trajectoire (fig 2.1).

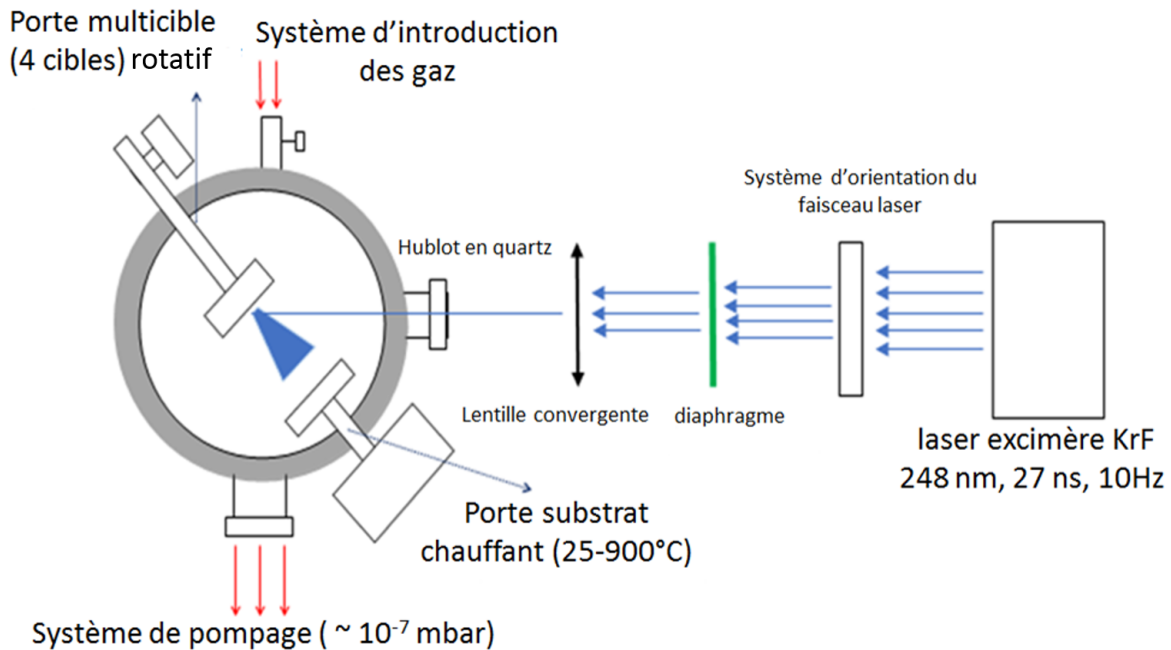


FIGURE 2.1 – Schéma du principe de la PLD

Les étapes principales de la PLD sont l'interaction laser matière, la formation d'un panache plasma, l'expansion du plasma et la croissance du film sur le substrat.

L'interaction laser matière ([101, 102, 103])

L'ablation laser pulsé est un processus qui dépend de la nature (isolant, semiconducteur, métal) du matériau cible, 3 régimes d'interaction laser matière sont distingués selon les propriétés optiques et thermiques du matériau cible : le régime de faible irradiane ($< 10^6 \text{ W/cm}^2$) pendant lequel le taux de vaporisation est négligeable, le régime de moyenne irradiane ($> 10^6 \text{ W/cm}^2$) pendant lequel le taux de vaporisation devient plus important et la vapeur est transparente aux faisceaux lasers incidents, et enfin le régime de forte irradiane ($> 10^8 \text{ W/cm}^2$) dans lequel il y a fusion et vaporisation rapide de la cible et la vapeur qui n'est plus transparente aux faisceaux incidents absorbe ceux-ci et s'étend jusqu'à un volume critique puis s'expand dans une direction normale à la cible vers un substrat placé en face. Pour chaque régime, 2 types de processus permettent de décrire de manière plus ample l'interaction laser-matière, il s'agit du processus thermique et du processus photochimique qui dépendent étroitement des paramètres de la cibles (composition, état de surface, densité, coefficient d'absorption, conductivité thermique) et de ceux du laser utilisé pour l'ablation (longueur d'onde, fluence, fréquence de tir, durée d'impulsion).

Au cours du processus thermique, l'énergie électromagnétique est transformée en excitation électronique puis en chaleur qui se déplace dans le matériau sous forme de conduction thermique entraînant la fusion et la

vaporisation de la cible. La longueur de diffusion thermique L_{th} est alors dépendante de la diffusité thermique D_{th} et de la durée d'impulsion τ du matériau cible.

$$L_{th} = 2(\tau \times D_{th})^{1/2} \quad (2.1)$$

L'équation de propagation de la chaleur dans le milieu cible est donnée par

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} = \frac{\partial(K \frac{\partial(T)}{\partial x})}{\partial x} + f(x, t) \quad (2.2)$$

dans lequel ρ , h , T et f désignent respectivement la densité volumique, l'enthalpie de transformation de phases, la température et f une fonction qui tient compte du fait qu'un certain nombre de photons est absorbé par le matériau et non transformé en énergie thermique.

Pendant le processus photochimiques la plupart des photons ont une énergie équivalente ou supérieure à l'énergie de liaison entre les atomes. Ainsi, la puissance du faisceau laser est suffisante pour rompre les liaisons et conduire à l'évaporation du matériau cible.

Pour le cas particulier des céramiques que nous allons étudier, l'ablation laser pulsé ne se fera pas de la même manière en présence d'un isolant ou d'un semiconducteur. Dans les 2 cas, l'énergie nécessaire pour ablater le matériau doit être supérieure à la bande interdite du matériau cible. Les lasers du domaine proche UV qui délivrent des faisceaux d'énergie 5 eV, ablatent sans difficulté les semiconducteurs, tandis que les isolants requièrent des lasers de puissance plus élevée (ultra-violet lointain). Que le matériau soit isolant ou semiconducteur, l'interaction laser matière se déroule en 2 étapes : la première est celle qui consiste à envoyer les électrons dans la bande de conduction et la seconde est celle décrit par le processus thermique définit précédemment pendant lequel la chaleur se propage dans le matériau par couplage électron-électron ou électron-phonon. Le taux de vaporisation est plus lent dans le cas des isolants du fait de leurs grand gap et que pour cela, il faudrait l'absorption de plusieurs photons pour créer une paire électron-trou.

Formation et dynamique d'expansion de la plume ([101, 102, 103])

La formation de plume est précédé par la formation d'une couche de Knudsen qui elle même résulte d'un état d'évolution de la distribution des vitesses des espèces de la vapeur formée à proximité de la surface de la cible. Ce milieu est caractérisé par une moyenne de vitesses des espèces nulle et l'équation de distribution dans la cette couche est de forme semi-maxwellienne. La couche de Knudsen est le siège de nombreuses collisions, certaines espèces sont redirigées vers la cible tandis que d'autres sortent de la couche de knudsen et acquièrent une distribution maxwellienne totale. Les espèces redirigées vers la cible subissent des collisions (élastiques ou inélastiques) et des recondensations. Ces recondensations sont à l'origine d'une certaine dispa-

rité de composition des espèces présentes dans les plumes d'expériences réalisées séparément mais similaires du point de vue des conditions, et sont généralement responsables de l'écart de stœchiométrie observé dans les films déposés ; en l'occurrence, les films sont enrichies en éléments moins volatiles. L'observation de cônes sur la surface de la cible après ablation est également expliquée par cette resolidification, ceci à cause de la différence de température de fusion en cas de ségrégation de phase.

L'expansion du plasma qui est généralement dominant à forte irradianse se fait par extension de la plume d'ablation sous l'effet des conditions de température et de pression qui elles même sont induites par des absorptions des faisceaux incidents par les espèces de la plume d'ablation. Sous l'effet de ces contraintes, le gaz atteint une masse critique et se détend suivant une loi en $\cos^n \theta$ où $n > 1$ et dont l'exactitude de la valeur de n dépend de l'atmosphère (réactive ou neutre) régnant dans l'enceinte d'ablation.

Dans le vide, la plume se détend préférentiellement dans une direction normale à la cible en raison d'un nombre plus importants de collisions dans les directions tangentes. La détente se fait de manière isotherme et adiabatique par transformation progressive d'énergie thermique en énergie cinétique, ce qui se fait au fur et à mesure que le plasma évolue et on arrive à un moment où la totalité de l'énergie thermique est convertie puis à un autre (au bout de quelques centaines de nanosecondes) où le nombre de collisions entre les espèces dans la direction normale à la cible devient équivalent ou supérieur au nombre de collisions dans les directions tangentes et dès lors, l'expansion se fait dans les trois dimensions de l'espace et un peu plus tard, suivant les directions tangentes.

L'expansion dans le milieu gazeux diffère de l'expansion dans le vide par le fait que les particules du plasma sont freinées dans leur courses vers le substrat et que certains d'entre eux sont susceptibles d'interagir avec ceux du milieu réactif. Les modèles d'onde de choc et de force de viscosité permettent de décrire l'influence du gaz environnement sur l'expansion de la plume. C'est généralement en atmosphère réactive que se forment les phases multiplications car les espèces sous l'effet de la pression exercée par les atomes du gaz réactif, restent plus longtemps dans le plasma.

Croissance du films sur le substrat

La croissance du films sur le substrat dépend des paramètres du substrat (température, nature, composition, état de surface, orientation) que de ceux des espèces (nature, énergies, vitesse) présentes dans la plume d'ablation. Il existe 3 modes de croissance des films : la croissance d'ilots à 3 dimensions développée par Volmer-Weber, la croissance de mono couche complète à 2 dimensions développée par Frank-Van der Merwe et la croissance de monocouche complète à 2 dimensions suivie de la croissance de la croissance d'ilots à trois

dimensions qui a été développée par Stranski-Krastanov. Les travaux de Greene permettent de sélectionner l'un des modes selon la thermodynamique qui régit l'interface film-substrat [101].

la croissance épitaxiale ou texturé, dépend du désaccord de maille entre le film et le substrat. Comme déjà mentionnée dans le chapitre précédent, un désaccord de maille important conduira à la formation des contraintes à l'interface film-substrat et donc dans la plupart des cas à formation d'une phase de stœchiométrie non désirée qui relâche la contrainte sur quelque nanomètre.

2.2.2 Mode de fonctionnement

Fabrications des cibles

Les expérimentations d'ablation laser, ont été réalisées à partir de cibles de céramique. Ces cibles ont été élaborées au laboratoire par frittage conventionnel. Les étapes pour la fabrication d'une cible par cette méthode sont les suivantes :

- Sélection et définition des masses des poudres d'oxyde qui constitueront la cible afin que celle ci soit de stœchiométrie et de volume désirés.
- Mélange et broyage de la ou des poudre(s) d'oxyde dans un mortier (6-7 min).
- Introduction du mélange dans un moule à pastille et mise de l'ensemble sous une presse hydraulique pour lui donner une forme compacte.
- Recuits sous air de(s) la pastille(s) obtenue(s) afin de renforcer la cohésion entre les grains.

7 cibles différentes ont été réalisées pour les travaux ; le tableau 2.1 récapitule la composition de chaque cible ainsi que la proportion et la nature des poudres d'oxyde utilisées pour leurs conceptions.

Cible	Natures et masses des poudres utilisées				
	TiO_2	Nd_2O_3	Nb_2O_5	$CaCO_3$	Co_3O_4
TiO_2	3g	—	—	—	—
1%Nd : TiO_2	2,938 g	0.062 g	—	—	—
1%Nb : TiO_2	2,957 g	—	0.043 g	—	—
1%Nd – 1%Nb : TiO_2	2,906 g	0,046 g	0,048 g	—	—
1%Nd – 5%Nb : TiO_2	2,724 g	0,056 g	0,220 g	—	—
5%Nd – 1%Nb : TiO_2	2,681 g	0,275 g	0,043 g	—	—
$Ca_3Co_4O_9$	—	—	—	1,5014 g	1,6054 g

TABLE 2.1 – Cible de céramiques et masses des poudres d'oxydes utilisées pour la conception des cibles de céramiques

La micro-structure des cibles conditionne la qualité des films déposés par ablation laser. L'ablation d'une cible poreuse conduira à la destruction du matériau ou à une probabilité importante de rencontrer des défauts tels que les amas de particules à la surface des films. Les poudres d'oxydes ont donc subi l'action d'une force de 100 KN pendant 30 minutes pour être compactes et les pastilles obtenues, ont subi des recuits en tempé-

rature et sous air, afin de libérer les poches d'air et de renforcer la cohésion entre les grains. Les céramiques à base d'oxyde de titane et d'oxyde de cobalt et de calcium ont été recuites à 1000°C et 900°C, respectivement, pendant 24 h.

Conditions de croissance

L'ablation d'un matériau demande une certaine densité de puissance du faisceau laser incident car celui-ci a une influence sur la taille, la densité et l'énergie des particules [101]. En deçà de ce seuil, l'ablation ne se produit pas et on a un échauffement thermique du matériau ; très au dessus de cette puissance, la probabilité d'avoir des gouttelettes, des craquelures et des amas de particules à la surface du film déposé devient importante. Il faut donc trouver la fluence qui permet le dépôt des films de bonne qualité. L'énergie de seuil d'ablation n'a pas été déterminée pour le travail réalisé dans ce manuscrit, car l'ablation laser pulsé est généralement fait à une énergie laser supérieure à l'énergie de seuil. Les données de la littérature ont servi de base pour la détermination des conditions de croissance optimales, notamment les travaux de notre équipe [5, 59, 37] faits avec des cibles similaires et avec le même dispositif expérimental. Cependant, la fluence n'est pas le seul paramètre à prendre en compte en PLD car la distance cible substrat, la composition de la cible, la température du substrat ainsi que la pression partielle du gaz introduit dans l'enceinte, déterminent également la nature du dépôt.

La température du substrat améliore le coefficient de collage des espèces et particulièrement, leurs coefficients de diffusion. Il s'agit d'un processus thermodynamique pendant lequel les particules migrent vers une position d'équilibre pour lequel l'entropie est minimisée ; il est ainsi possible de faire varier la cristallinité des films par variation de la température du substrat. Le tableau 2.2 présente les températures de substrat utilisées pour la croissance des films de TiO_x et de cobaltite de calcium. L'effet de la température du substrat est corrélé à la vitesse des particules et donc à la nature et la pression du gaz présent dans l'enceinte d'ablation. Il a déjà été montré qu'en PLD, des pressions partielles élevées et des températures de substrat faibles favorisent la croissance de la phase anatase tandis que l'obtention de la phase rutile se fait pour des températures plus élevées.

Couches déposées	Nd-,Nb-, Nd/Nb- TiO_x	CCO
Substrats utilisés	Al_2O_3 (0001), Si (100) et SiO_2/Si (25*25 mm)	
Température du substrat	700°C	25, 300, 500, 700°C

TABLE 2.2 – Substrats et valeurs de température de substrat utilisés pour la croissance des films

Le schéma de la figure 2.1 est une vue de dessus du dispositif d'ablation laser pulsé. Un laser excimère Lamda Physics Compex 205 a été utilisé pour l'ablation, il s'agit d'un laser à gaz dont le gaz est constitué d'un mélange d'halogène (Fluor) et de gaz rare (Krypton). Il est choisi parce que sa longueur d'onde 248 nm (5 eV) est supérieure aux bandes interdites des cibles de céramique utilisées (3-3,5 eV pour TiO_2 et 2 eV pour

$Ca_3Co_4O_9$. Les caractéristiques de la source laser sont résumées dans le tableau 2.3.

Mélange gazeux	Kr+F+He+Ne
Longueur d'onde (nm)	248 nm
Pression dans la cavité	3,4 mbar
Energie maximale par impulsion	600 mJ
Puissance moyenne	25 W
Section de faisceau de sortie	$10 \times 24 mm^2$
Divergence	$1 \times 3 mrad$
Durée d'impulsion	27 ns
Fréquence maximale de répétition de tirs	50 Hz
Lentille convergente en silice fondue	300 mm, $\varnothing$ 35 mm
Modèle	Lamda Physics Compex 205

TABLE 2.3 – Principales caractéristiques du laser excimère KrF

Le système optique est constitué d'un ensemble de miroirs qui dirigent le faisceau vers l'enceinte d'ablation laser. Le faisceau optique est renvoyé par trois miroirs au cours duquel 17% de l'énergie est perdu ; il traverse par la suite un diaphragme qui conserve la section homogène centrale de forme carrée puis est focalisé sur la cible grâce à une lentille convergente de distance focale 300 mm. L'énergie disponible après la lentille représente 77% de l'énergie initiale, soit une perte de 70% au niveau du diaphragme et de 5% au niveau de la lentille. Entre la lentille et la cible, se trouve un hublot en quartz qui absorbe plus ou moins une partie du faisceau suivant le temps auquel il a été exposé au rayonnement. En effet, il arrive pendant chaque dépôt qu'une certaine quantité de matière ablatée recouvre le hublot qui est à l'extrémité d'un bras cylindrique de longueur 200 mm ; l'épaisseur du revêtement augmente à chaque dépôt rendant plus opaque le hublot. La stratégie employée et afin de conserver un faisceau homogène et constant en énergie dans l'enceinte a été de nettoyer le hublot après un certain nombre d'expériences, Cette dernière permet également la maintenance du système. Ainsi le hublot en quartz était nettoyé par un processus abrasif à l'aide d'une étoffe imbibée d'éthanol et de poudre fine d'oxyde de cérium. Tout était fait pour qu'à l'intérieur de l'enceinte, un faisceau laser d'énergie 20 mJ soit focalisé sur une surface d'environ $0,5 mm^2$; soit une fluence de $4 J/cm^2$. Les valeurs expérimentales retenues pour notre étude sont présentées dans le tableau 2.4.

Laser	KrF (248 nm, 27 ns)
Fréquence de Tirs	10 Hz
Fluence	$4 J/cm^2$
Distance cible-substrat	50 mm
Pression partielle d'oxygène	$10^{-6} - 10^{-1}$ mbar

TABLE 2.4 – Condition de croissance des films minces de TiO_x et de CCO par ablation laser pulsé

Au tout début de chaque expérience, la cible ainsi que le substrat sont introduits dans l'enceinte d'ablation. Le dispositif dispose à cet effet d'un porte cible pouvant accueillir 4 cibles différentes. Cette particularité

permet de réaliser des structures de grande complexité tels que les homo-jonctions ou des empilements de couches sans avoir à mettre à l'air l'enceinte car le passage d'une cible à l'autre se fait par simple rotation d'un bras conique solidaire à l'enceinte. Avant leur introduction, les substrats ont été nettoyés, ces derniers ont été rincés avec de l'éthanol ou de l'acétone puis soufflés à forte pression d'azote afin d'éliminer leurs défauts surfaciques (gouttelettes, amas de particules). Ils ont été par la suite collés sur un porte substrat chauffant à l'aide de la laque d'argent puis chauffés à la température désirée lorsque l'enceinte était sous vide $5,4 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ afin d'éviter toute oxydation.

Une fois la cible et le substrat introduits, l'étape suivante consiste à se mettre dans les conditions du tableau 2.4. Pendant cette étape, l'enceinte de 45 cm de diamètre subit un pompage pour atteindre le vide limite $5,4 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$. Le pompage est assuré par 2 pompes, une pompe primaire (Adixen ACP 28G) et une pompe turbo moléculaire (Adixen ATH 1300 M). Ces pompes régulent la pression dans l'enceinte dans la plage ($1 - 10^{-2} \text{ mbar}$) et ($10^{-7} - 10^{-1} \text{ mbar}$), respectivement par l'intermédiaire d'une vanne microfuite et de vanne sectionnelle (vanne assurant la séparation entre les pompes et l'enceinte). Lorsque le vide maximal est atteint, le gaz réactif (ici l'oxygène) est introduit jusqu'à la pression désirée. 2 jauges permettent l'ajustement de la pression dans l'enceinte : une jauge capacité pour des pressions élevées ($10^{-4} - 1$) mbar et une jauge magnétron qui contrôle les pressions de la gamme ($10^{-8} - 10^{-2}$) mbar. Une préablation de 10 minutes a été réalisée au début de chaque dépôt, le but de cette manipulation étant d'uniformiser le cratère formé au niveau de la cible, d'éliminer les défauts surfacique de la cible et principalement d'atteindre le régime permanent pour lequel le taux de déposition est indépendant du temps. A la fin de l'expérience et une fois le faisceau laser interrompu, les échantillons étaient maintenus 10 minutes de plus dans les conditions de croissance du tableau 2.4 puis refroidis à la température ambiante avant leurs retraits de l'enceinte.

2.2.3 Manipulation en atmosphère contrôlée

L'ablation laser pulsé est une expérience effectuée sous vide ou en atmosphère contrôlée. Dans notre cas, l'oxygène est introduit dans l'enceinte d'ablation afin de contrôler la concentration en oxygène des films. En effet, les travaux de Davila et al [104] mettent en évidence l'évolution de la concentration en oxygène des films de TiO_x en fonction de ceux de la cible et de ceux du gaz réactif (figure 2.2). D'après leur étude, pour une fluence laser donnée, la pression partielle d'oxygène requise pour la croissance des films stœchiométriques TiO_2 , conduit à l'obtention des films constitués d'une répartition égale d'atomes d'oxygène provenant de la cible et d'atomes d'oxygène provenant du gaz réactif. Tout écart par rapport à cette pression conduit à un écart entre le flux de cations et flux d'atomes d'oxygène du gaz réactif qui arrivent sur le substrat. De ce fait, puisque le flux de cations est quasi-identique lorsque la pression diminue, c'est la variation du flux d'atomes d'oxygène du gaz réactif qui conduit à la croissance des films déficitaires en oxygène. Sur cette base, le contrôle de la pression partielle d'oxygène a permis l'obtention des films de TiO_x et de cobaltite de calcium déficitaires en

oxygène. Le tableau 2.5 résume les valeurs de pression utilisées dans notre étude ainsi que les compositions des films TiO_x correspondants obtenues par Sbai et al [42] et Le Boulbar et al [5].

PO_2 (mbar)	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6} [5]
O/Ti	1,98	1,90	1,85	1,80	1,75	1,50 [5]
Phase	R,A	R,A	R,A	R	R	nouvelle phase [5]

TABLE 2.5 – Résultats obtenus par Sbai et al [43] ($1,75 \leq O/Ti \leq 1,98$) et Le Boulbar et al [5] ($O/Ti = 1,50$) pour des films de TiO_x déposés par PLD sur substrat Al_2O_3 à $700^\circ C$ (R pour rutile et A pour anatase).

La nature des phases présentes dans les films dépend des conditions expérimentales. En effet, il arrive parfois que les espèces ablatées de la cible interagissent avec le gaz réactif, les cations par exemple peuvent former avec des atomes d'oxygène, des molécules [105]. Aussi, la vitesse des espèces dans le plasma est fonction de la concentration en atomes du gaz réactif ; à pression élevée, les particules éjectées entrent en collision avec les atomes d'oxygène et leurs libres parcours moyens sont réduits. Ces espèces rencontrent moins d'atomes d'oxygène lorsque la pression partielle d'oxygène diminue et arrivent sur le substrat avec des vitesses plus élevées. C'est ce qui explique l'absence de la phase anatase (A) dans les films TiO_x obtenus à des pressions partielles d'oxygène $\leq 10^{-4}$ mbar (tableau 2.5) puisqu'elle est moins dense que la phase rutile (R).

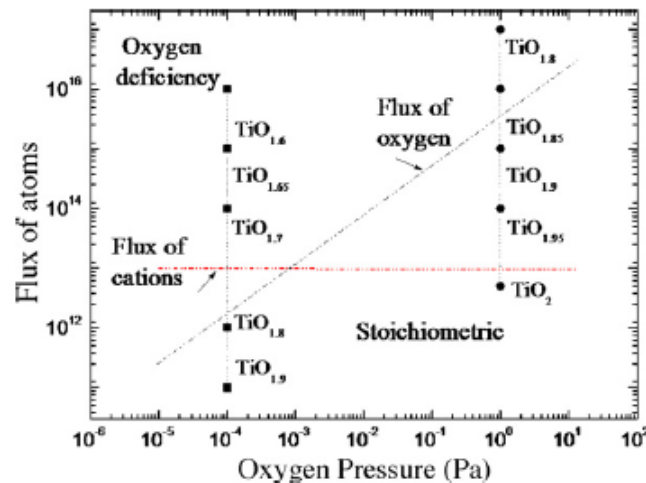


FIGURE 2.2 – Composition en oxygène des films en fonction de la pression partielle d'oxygène [104].

L'effet de la variation de la pression partielle d'oxygène sur la composition des films est mis en évidence au travers d'analyses de spectroscopie des ions retrodiffusés de Rutherford.

2.3 Détermination de la composition des films : spectroscopie des ions rétrodiffusés de Rutherford (RBS)

La spectroscopie des ions rétrodiffusés de Rutherford est une technique d'analyse qui permet de déterminer la composition et la distribution en profondeur des éléments d'un matériau. Son principe consiste à irradier l'échantillon à l'aide d'un faisceau de particules ionisées légères (He^{2+} , D) et de collecter avec un détecteur les particules rétrodiffusées suite aux collisions élastiques avec les atomes du matériau de la cible. En effet, par collision élastique avec les atomes cibles, les particules incidentes perdent une énergie qui est fonction de la masse de l'atome rencontré. La différence d'énergie des particules incidentes et réfléchies permet de remonter à la nature chimique de l'élément rencontré et le décompte des particules rétrodiffusées isoénergétiques permet la quantification de l'élément pour une surface d'interaction précise. Ainsi, le profil en profondeur des éléments de la couche mince peut être obtenu : l'épaisseur de la couche ainsi que sa densité volumique peuvent donc être extraites des données expérimentales.

Lorsqu'une particule 1 incidente de masse M_1 et d'énergie E_1 entre en collision avec une particule 2 fixe de masse M_2 , elle transmet une partie de son énergie à la particule 2 et est déviée de sa trajectoire dans une direction faisant un angle θ avec le rayonnement incident. L'énergie E_2 après l'interaction est donnée par l'équation 1.

$$E_2 = E_1 \frac{M_1^2}{(M_1 + M_2)^2} \{ \cos\theta \pm [(\frac{M_2}{M_1})^2 - \sin^2\theta]^{1/2} \}^2 \quad (2.3)$$

L'énergie des particules rétrodiffusées sera alors plus grande si l'atome rencontré a une masse plus élevée. La figure 2.3 présente un exemple de spectre RBS d'une couche mince TiO_x dopée Nd et Nb, chaque front de montée caractérise un élément chimique et dans le cas où 2 pics se superposent, une exacerbation est observée dans la région de chevauchement, c'est le cas pour les pics de néodyme et de niobium sur la figure 2.3. L'axe des abscisses supérieur représente l'énergie des particules rétrodiffusées tandis que l'axe des ordonnées symbolise le nombre de particules rétrodiffusées et donne l'information sur la concentration des éléments. Pour un pic donné, les fronts de descente et de montée correspondent à l'interaction des particules α avec l'atome le plus profond et l'atome de surface respectivement ; la largeur d'un pic donne donc la distribution en profondeur de l'élément. Puisque la diffusion se fait par répulsion coulombienne entre les particules 1 et 2, les particules incidentes sont généralement rétrodiffusées par les noyaux chargés positivement des atomes fixes. Ainsi, la probabilité de rétrodiffusion par les atomes de numéro atomique élevé est plus grande que celle des atomes légers, cela explique l'incertitude de 4% estimée sur la détermination de la composition en atomes d'oxygène.

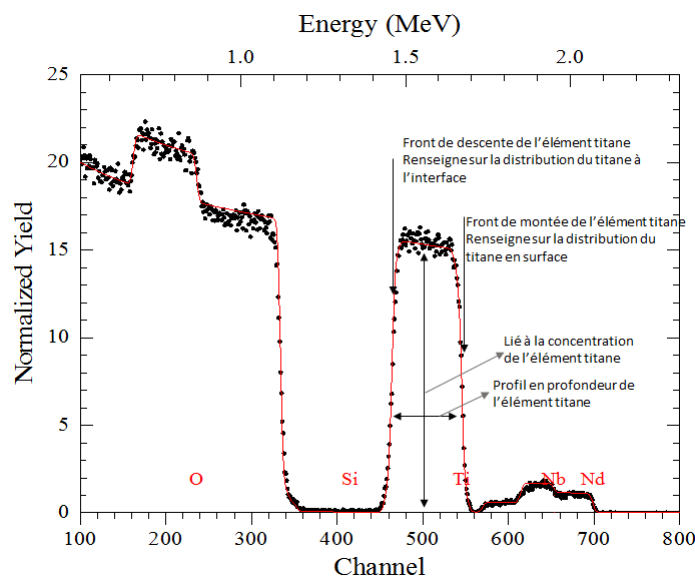


FIGURE 2.3 – Spectres RBS d'une couche mince de $TiO_{1.5}$ dopé 1%Nd et 1%Nb : spectre expérimental en pointillés noirs, simulation en trait plein

Les analyses RBS de nos échantillons ont été réalisées à l'Institut de NanoSciences de Paris en collaboration avec Jacques Perrière (Directeur de Recherche CNRS). L'accélérateur Van de Graaf de cet Institut utilise un faisceau monoénergétique (1.8-2MeV) de particules α (He^{2+}). Les données recueillies ont fait l'objet de traitement grâce aux logiciels dédiés à la RBS. Il existe 2 principaux logiciels pour ce genre de traitement, le logiciel SIMNRA dont l'interface est plus ergonomique et le logiciel libre RUMP. Ces derniers permettent de fitter les courbes expérimentales afin d'extraire des informations sur l'échantillon. Les paramètres expérimentaux tels que l'énergie, la charge des particules incidentes, l'angle solide de détection des particules rétrodiffusées constituent les valeurs à entrer dans le logiciel et le travail consiste à ajuster les valeurs de concentration des différents éléments présents sur le spectre afin d'obtenir un spectre théorique qui se rapproche le mieux du spectre expérimental. Les analyses RBS ne permettent cependant pas d'identifier les phases présentes dans une couche, on a donc besoin d'avoir recours à des analyses de diffraction des rayons X pour compléter les résultats.

2.4 Propriétés morpho-structurales

2.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Cette analyse permet d'identifier les phases présentes dans les films et de mettre en évidence leur caractère cristallin et leur texturation éventuelle. C'est par cette analyse qu'il est possible d'établir un lien entre les formules chimiques et les compositions déduites des analyses RBS. Les analyses de DRX ont été effectuées sur 2 équipements.

Les échantillons de TiO_x ont été analysés grâce au diffractomètre 4 cercles X'PERT Philip de l'INSP en collaboration avec Jacques Perrière. La raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 0,154$ nm) a été utilisée comme source de rayons

X pour diffracter le réseau suivant la configuration Bragg Brentano. Dans cette configuration aussi appelée configuration $\theta - 2\theta$, il est possible par indexation des pics de remonter à la phase puis à la formule chimique des films. L'indexation est faite grâce aux fiches JCPDS des composés ayant des éléments communs avec ceux du films. Les fiches JCPDS correspondant aux phases Ti-O et Ca-Co-O susceptibles d'être obtenues dans nos films sont données en annexe. La figure 2.4 présente le diffractogramme obtenu pour la couche TiO_2 dopée 1,5% Nd -7%Nb déposée sur substrat Al_2O_3 , les 2 pics obtenues sont caractéristiques des 2 phases (anatase et rutile) et sont révélatrices d'une orientation préférentielle pour chacune d'entre elle. Dans certains cas, un unique pic est observé sur les diffractogrammes, il faut alors faire recours à la diffraction asymétrique pour affirmer qu'il s'agit bien d'une épitaxie et non d'une orientation préférentielle.

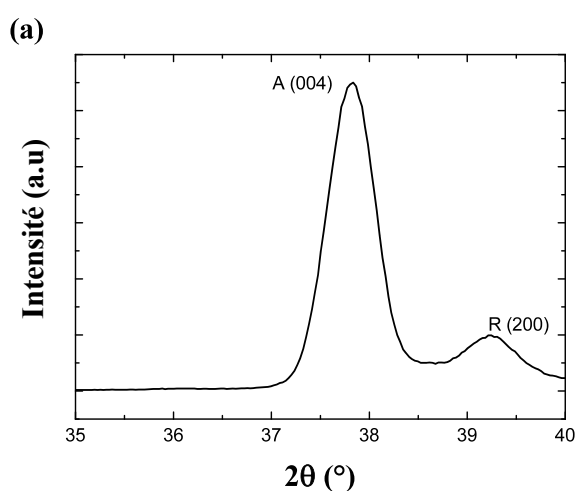


FIGURE 2.4 – Diagramme de DRX d'une couche mince de TiO_x ($O/Ti = 2$) dopé 1,5% Nb et 7% Nd.

La plupart des analyses de DRX des couches de cobaltite de calcium ont été faites au laboratoire GREMAN de Blois en collaboration avec le Dr. Fabian Delorme sur un diffractomètre Bruker D8 Advance. Pour ces analyses, la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 0,154$ nm) a été utilisée pour l'obtention des diffractogrammes dans la configuration Bragg-Brentano.

2.4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les analyses de microscopie électronique à balayage ont permis la détermination de l'épaisseur des films et l'obtention de la topographie de surface des films. Nous disposons au laboratoire d'un microscope à effet de champ Zeiss Supra 40, entièrement piloté par ordinateur dont la résolution est de l'ordre du nm.

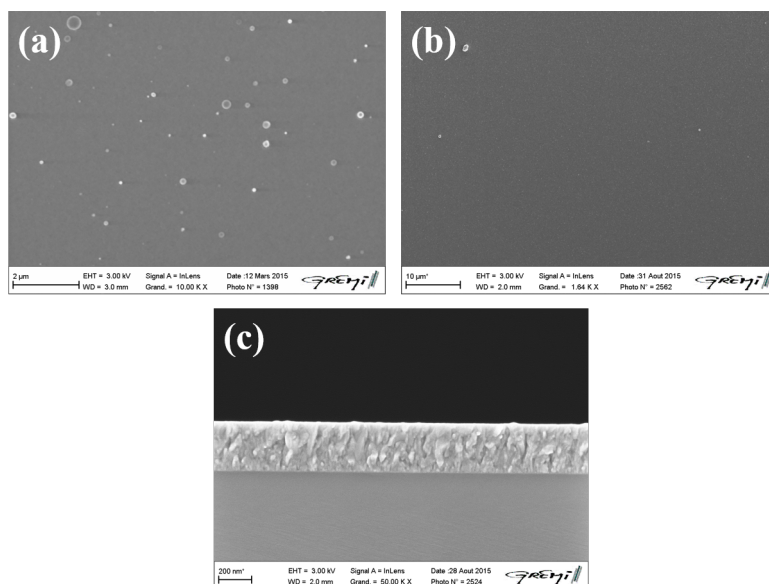


FIGURE 2.5 – Imagerie de microscopie électronique à balayage : films obtenus pour des conditions de croissance non optimisées (a) optimisées (b) ; Section transversale d'un film (c)

La figure 2.5 présente certaines informations qu'il est possible d'obtenir par analyse MEB. Cette analyse a permis d'ajuster les conditions de croissance des films ; la figure 2.5a présente l'image de surface d'un film pour lequel les conditions de croissance (distance cible substrat, fluence) ne sont pas optimisées où on note la présence de gouttelettes et des amas de particules tandis que la figure 2.5b est l'image d'un film pour lequel les conditions de croissance du tableau 2.4 ont été respectées, les films homogènes et lisses peuvent donc être obtenus. L'image de section traverse 2.5c permet l'estimation de l'épaisseur et met en évidence le caractère dense et compacte des films.

2.5 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des échantillons ont été étudiées en vue de déterminer la transmission optique des films. Les analyses de photoluminescence ont particulièrement permis de mettre en évidence les transitions optiques caractéristiques de l'ion Nd^{3+} . Les méthodes utilisées pour la détermination de ces propriétés sont présentées dans cette partie.

2.5.1 Spectroscopie UV-Vis

Il s'agit ici de présenter le matériel et la procédure expérimentale qui ont conduit à la détermination de la transmission optique et de la bande interdite des films. Cette analyse est réalisée afin de mettre en évidence la présence de défauts lorsque la composition des films s'écarte de la composition stœchiométrique.

Le matériel utilisé pour la spectroscopie UV-Vis est un spectrophotomètre Agilent CARY 60 UV-Vis. Il

est doté du logiciel de contrôle/acquisition Cary WinUV et permet de faire des mesures de transmission et d'absorption dans la plage de longueur d'onde (190-1100 nm).

Un exemple de spectre obtenu est présenté en figure 2.6 sur lequel on distingue 3 régions, une région 1 dans laquelle tout le faisceau émis est absorbé, la région 2 qui représente la région d'absorption des photons d'énergie légèrement supérieure à celle de la bande interdite du matériau et la région 3 caractérisée par la présence d'interférence due à la réflexion des ondes lumineuses incidentes à l'interface et par la surface de l'échantillon. L'amplitude des oscillations dans la région 3 dépend de l'épaisseur de la couche ainsi que de son indice de réfraction ; les couches dont les indices de réfraction sont proches de ceux du substrat ont des amplitudes faibles. Plus il y a de période, plus la couche est épaisse. Ainsi, on peut remonter à l'indice de réfraction, au coefficient d'absorption et à l'épaisseur à partir des spectres de transmission pour les couches de transparence élevée, déposées sur des substrats transparents. La méthode des enveloppes décrite par Swanepoel [106] permet de faire cette opération.

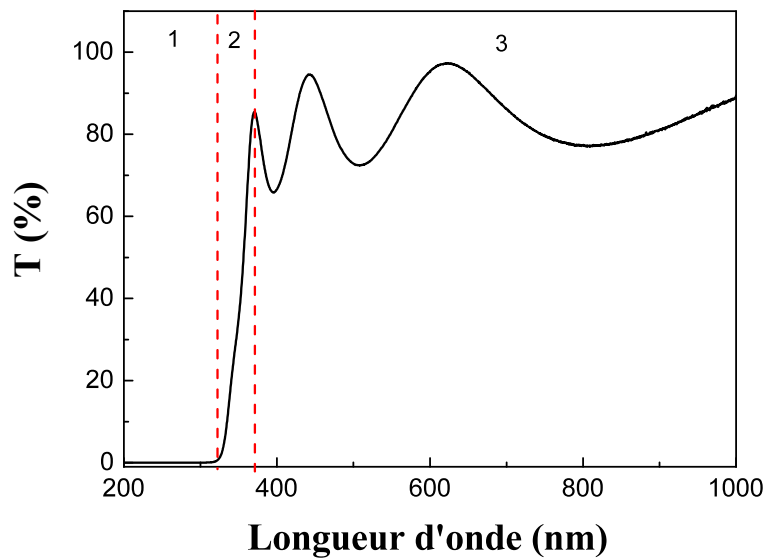


FIGURE 2.6 – Exemple de courbe de transmission UV-visible du film TiO_2 dopé 1% Nd et 1% Nb, obtenu à 10^{-1} mbar

La détermination des bandes interdites des films se fait par utilisation des données de la région 2. En effet, le coefficient d'absorption dans cette région permet de tracer les courbes de Tauc qui renseignent sur le band gap et particulièrement sur la nature de la transition optique. L'équation de Tauc qui permet l'extraction de ces paramètres est la suivante :

$$(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (2.4)$$

Dans cette équation, α est le coefficient d'absorption, h la constante de Planck, ν la fréquence de la lumière, E_g la bande interdite, A une constante et m un paramètre qui dépend de la transition optique. m prend des valeurs $1/2$, 2 , $2/3$ et $1/3$ suivant que la transition est indirecte autorisée, directe autorisée, indirecte interdite et directe interdite respectivement. La figure 2.7 présente un exemple de courbe de Tauc pour une transition directe autorisée ; la bande interdite est déduite par extrapolation de la partie linéaire de courbe pour $y = 0$.

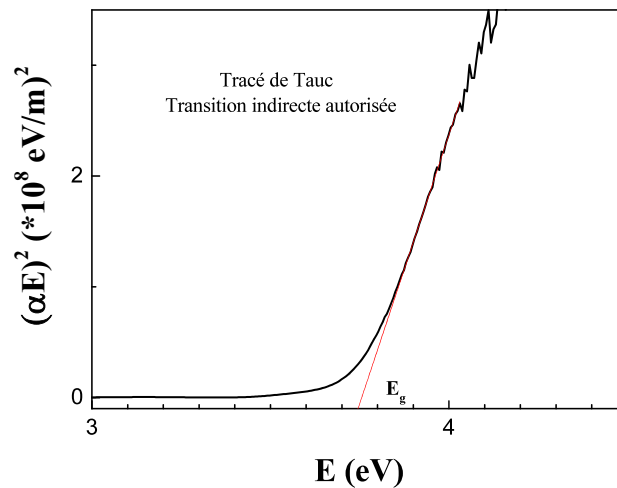


FIGURE 2.7 – Exemple de courbe de Tauc pour une transition directe autorisée pour le film TiO_2 dopé 1% Nd et 1% Nb, déposé à 10^{-1} mbar

2.5.2 Photoluminescence

Les analyses de photoluminescence ont permis de mettre en évidence le caractère optiquement actif des films, c'est à dire de vérifier la conversion des photons du domaine ultraviolet en photons du domaine proche infrarouge. Le schéma du dispositif utilisé pour cette expérience est présenté en figure 2.8, le principe consiste à irradier l'échantillon à l'aide d'un faisceau laser et de collecter le rayonnement émis par les éléments de terre rare présents dans le films ou, résultant de l'émission de photon par recombinaison des électrons. Le dispositif est muni de plusieurs source laser (une diode électroluminescence (368 nm), un laser à azote (337 nm) et un laser pulsé Nd-YAG (355 nm)), d'un collimateur et une fibre optique qui permettent la canalisation et le transport des photons vers un spectroscope pour traitement. Le spectromètre (NIRQUEST 512) utilisé, permet d'observer des raies dans la plage 900-1700 nm avec résolution de 3 nm. Le spectromètre renvoie les données à un ordinateur sur lequel l'expérimentateur interagit grâce au logiciel "Ocean optics".

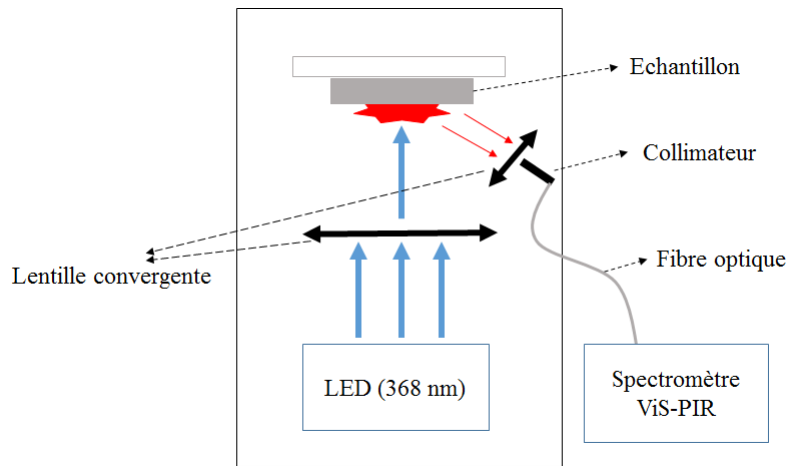
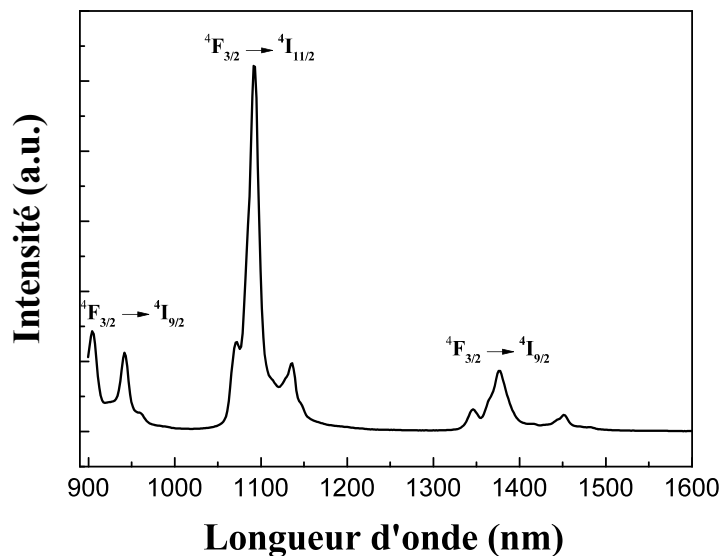


FIGURE 2.8 – Dispositif de photoluminescence

La plupart des spectres de photoluminescence présentés dans ce manuscrit ont été obtenus à 300 K par utilisation de la diode électroluminescence. Bien que les autres sources délivrent des énergies plus élevées, le bruit de fond généré par le laser à azote et la présence d'harmoniques qui sont proches des longueurs d'onde d'émission du Nd pour le laser Nd-YAG, conduisent à des spectres possédant des rapports signal sur bruit élevés. La figure 2.9 présente un exemple de spectre de photoluminescence pour la couche TiO_2 dopée 1% Nd sur lequel sont observées les différentes transitions de l'ion Nd^{3+} .

FIGURE 2.9 – Spectre de photoluminescence des couches TiO_2 dopée 1%Nd

2.6 Propriétés électriques et thermoélectriques

Un des objectifs de la thèse est d'améliorer les propriétés électroniques des couches minces d'oxyde afin d'améliorer les propriétés de transport de TiO_x et le facteur de mérite pour les couches de CCO. Trois appareils de mesure ont été utilisés à cet effet. La résistivité à température ambiante et en fonction de la température a tout d'abord été obtenue par la méthode des 4 pointes ; le développement du ZT meter au cours de la thèse par les membres de l'équipe laser, a offert la possibilité de déterminer le pouvoir thermoélectrique et la conductivité électrique pour des températures (300-400K). Le laboratoire s'est doté d'un système de mesure d'effet Hall qui a permis d'obtenir la résistivité, la mobilité des porteurs ainsi que la concentration des porteurs pour la plage de température de 77K – 773K.

2.6.1 Méthode des 4 pointes

Cette méthode permet à partir de 4 pointes de remonter à la conductivité des films. Les 4 pointes entrent en contact avec 4 pistes d'or préalablement déposées afin de minimiser la résistance de contact. Le courant est injecté entre les pointes externes et la tension est collectée entre les pointes centrales (figure 2.10).

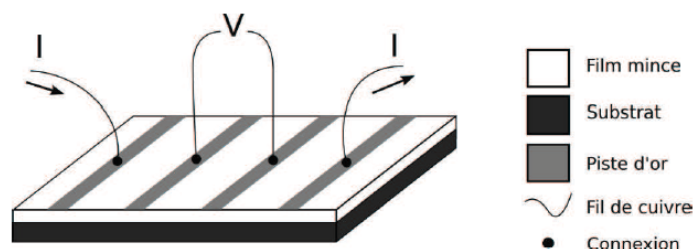


FIGURE 2.10 – Principe de mesure 4 pointes

2 dispositifs ont été utilisés pour déterminer la conductivité par cette méthode. L'un est le dispositif 4 pointes du laboratoire qui est constitué d'une station 4 pointes, d'un voltmètre et d'un nanoampèremètre ; les mesures sur cet appareil ont été réalisées sans contact. L'impossibilité de faire des mesures en fonction de la température sur cet appareil a conduit à utiliser le dispositif 4 pointes de l'INSP qui offre la possibilité de faire des mesures de thermoconductivité dans la plage de température (4,2K-300K). Il a été ainsi possible de mettre en évidence des transitions (sauts de conductivité) présentes autour de 120 K pour les couches d'oxyde titane très déficitaires en oxygène.

2.6.2 Effet Hall

L'effet Hall permet de déterminer les propriétés électriques et magnétiques d'un matériau parcouru par un courant électrique en présence d'un champ magnétique. Le figure 2.11 présente le principe de cette mesure.

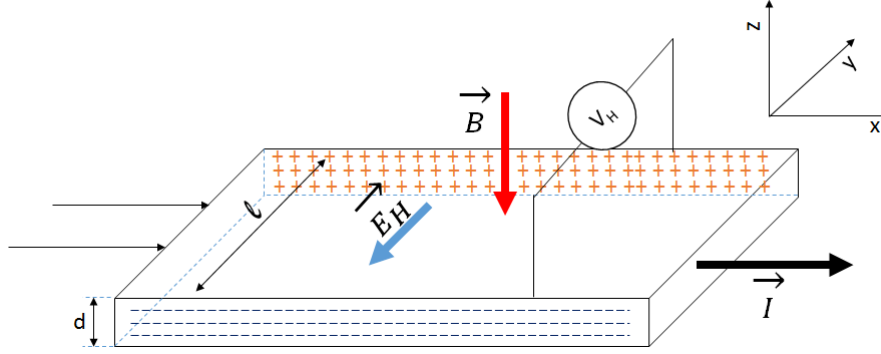


FIGURE 2.11 – Schéma du principe de l'effet Hall

En absence de champ magnétique, les porteurs de charges se déplacent à une vitesse $\vec{v}$ suivant l'axe x, l'application du champ magnétique dévie la trajectoire des porteurs dans une direction parallèle à l'axe y, la force Lorentz exercée sur les porteurs pour générer ce déplacement est donnée par l'équation 4.

$$\vec{F} = q\vec{v} \wedge \vec{B} \quad (2.5)$$

où q et B représentent respectivement, la charge électronique et le champ magnétique. Cette déviation conduit à l'accumulation des porteurs dans une région et favorise l'apparition d'un champ électrique E dont la force qui lui est proportionnelle s'oppose à la force de Lorentz. Le mouvement des porteurs s'arrêtent lorsque les forces opposées se compensent, soit pour :

$$-q\vec{E} = q\vec{v} \wedge \vec{B} \quad (2.6)$$

La tension de hall $V_H = \vec{E} \cdot \vec{l}$ est ainsi définie, où l est la distance entre les régions de charges opposées. Prenant en compte la densité de courant $\vec{j} = nq\vec{v} = \frac{I}{S}$ où n et $S = ld$ représentent la concentration des porteurs et la section transverse traversée par les porteurs par unité de temps, on obtient :

$$V_H = \|q\vec{v} \wedge \vec{B} \cdot \vec{l}\| = \frac{BIl}{qnS} = \frac{BI}{qnd} = \frac{R_H BI}{d} \quad (2.7)$$

où R_H et d sont le coefficient de Hall et l'épaisseur du matériau. Les propriétés extraites sont la mobilité μ_H ,

la nature et la concentration des porteurs n .

$$n = \frac{1}{qR_H} \quad (2.8)$$

$$\mu_H = R_H \sigma \quad (2.9)$$

les relations précédentes ne sont valables que lorsqu'il y a un seul type de porteur majoritaire. Il est courant de rencontrer 2 types de porteur dans les semiconducteurs, dans ce cas la densité de courant s'écrit :

$$\vec{j} = pe\vec{v}_p - ne\vec{v}_e \quad (2.10)$$

où v_p, v_e , e désignent la vitesse du trou, de l'électron et la charge élémentaire respectivement. la tension de Hall et le coefficient de Hall deviennent :

$$V_H = \|e(\vec{v}_p \wedge \vec{B} - \vec{v}_e \wedge \vec{B}) \cdot \vec{l}\| \quad (2.11)$$

$$R_H = \frac{(n_p \mu_p^2 - n_n \mu_n^2)}{(n_p \mu_p + n_n \mu_n)^2} \quad (2.12)$$

Procédure expérimentale de mesure d'effet Hall

L'instrument de mesure d'effet Hall est constitué de 2 modules qui permettent d'effectuer des mesures à hautes et à basses températures respectivement. Les caractéristiques des modules sont représentées dans le tableau 2.6. Le module AMP55 est refroidit avec de l'azote liquide jusqu'à 77K (-196°C). Tout au long de l'expérience, les modules envoient des données à un système central (HMS-5000) qui les traitent et les renvoient à un ordinateur qui interagit avec l'expérimentateur grâce à un logiciel fourni avec l'équipement.

Module	Plage de température (K)	Champ magnétique (T)
Ecopia AMP55T	77 – 350	0,562
Ecopia AHT55T5	RT – 773	0,558

TABLE 2.6 – Modules utilisés pour les mesures d'effet Hall

Avant toute analyse, des plots sont déposées aux 4 coins de l'échantillon afin de minimiser la résistance de contact. Ces plots sont en platine, en indium, ou à base de laque d'argent, en fonction de la nature de l'échantillon. Une fois que l'échantillon est inséré dans un module, l'étape préliminaire consiste à vérifier la qualité des contacts par ajustement des sondes sur les 4 plots afin d'obtenir des courbes $I(V)$ présentant un comportement ohmique. Cette étape permet également de définir la valeur du courant à injecter pendant la mesure d'effet Hall. La mesure d'effet Hall se fait en deux étapes pour chaque valeur de température. La première consiste à déterminer la conductivité électrique du matériau par la méthode de Van der Pauw (fig

2.12(a)) et la seconde à la mesure des propriétés induites par le champ magnétique (fig 2.12b).

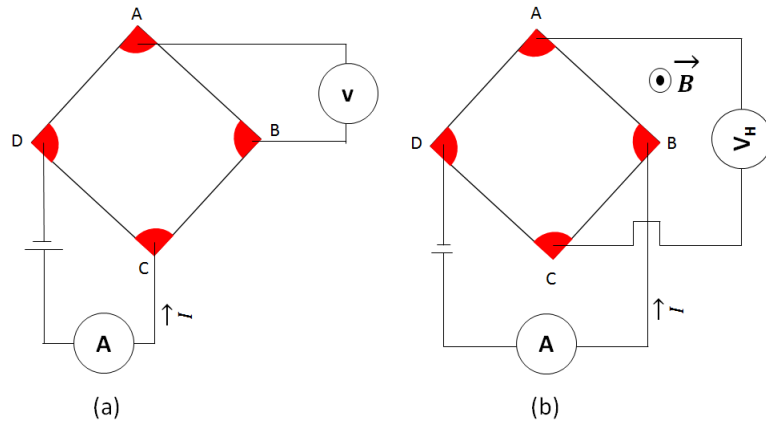


FIGURE 2.12 – Principe de mesure, (a) méthode de Van der Pauw, (b) effet hall

L'opération dans la méthode de Van der Pauw consiste à injecter un courant entre les plots adjacents à un coté et à mesurer la tension entre les plots adjacents du côté opposé. L'opération est répétée pour chaque coté et on obtient des résistances qui permettent au moyen de l'équation de Van der Pauw (équation 14), de remonter à la résistivité électrique ρ .

$$R_{AB,CD} = \frac{V_{AB}}{I_{CD}}; R_{BA,DC} = \frac{V_{BA}}{I_{BC}}; R_{CD,AB} = \frac{V_{CD}}{I_{AB}}; R_{DC,BA} = \frac{V_{DC}}{I_{BA}} \quad (2.13)$$

$$R_{BC,AD} = \frac{V_{BC}}{I_{AB}}; R_{CB,DA} = \frac{V_{CB}}{I_{DA}}; R_{AD,BC} = \frac{V_{AD}}{I_{BC}}; R_{DA,CB} = \frac{V_{DA}}{I_{CB}} \quad (2.14)$$

$$e^{-\pi(R_{AB,CD}+R_{BA,DC}+R_{CD,AB}+R_{DC,BA})e/\rho} + e^{-\pi(R_{BC,AD}+R_{CB,DA}+R_{AD,BC}+R_{DA,CB})e/\rho} = 1 \quad (2.15)$$

où e est l'épaisseur de l'échantillon. Les mesures d'effet Hall se font en présence du champ magnétique ; le courant est injecté entre les 2 plots opposés d'une diagonale et la tension de Hall est mesurée sur les plots de la diagonale opposée.

$$R_{AB,CD} = \frac{V_{AB}}{I_{CD}}; R_{BA,DC} = \frac{V_{BA}}{I_{BC}}; R_{CD,AB} = \frac{V_{CD}}{I_{AB}}; R_{DC,BA} = \frac{V_{DC}}{I_{BA}} \quad (2.16)$$

la figure 2.13 présente un exemple d'évolution de la résistivité et de concentration des porteurs en fonction de la température, obtenu grâce au dispositif d'effet Hall. La nature semiconductrice, métal ou isolant peut être connue par cette mesure, la figure 2.13 met en évidence un comportement semiconducteur du fait de la décroissance de la résistivité lorsque la température augmente, les porteurs majoritaires sont des trous, la

fluctuation de la concentration en porteurs observée est due à l'enregistrement d'une seule série de mesure et prouve l'effet serait minimisé par la moyenne de plusieurs séries de mesure pour un échantillon donné.

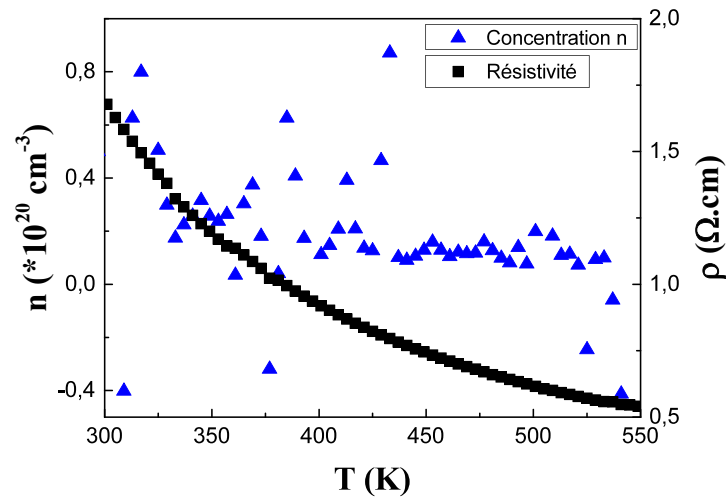


FIGURE 2.13 – Résistivité et concentration de porteurs en fonction de la température pour les couches de CCO déposées sur substrat saphir à 700°C

2.6.3 le ZT meter

Le ZT meter est un dispositif conçu par le Pr. Nadjib Semmar et le Dr. Amer Melhem, qui permettra une fois achevé, de déterminer simultanément la conductivité électrique ($S m^{-1}$), le coefficient de Seebeck ($V K^{-1}$) et la conductivité thermique κ ($W m^{-1} K^{-1}$). Pour l'instant, il fournit la conductivité électrique et le pouvoir thermoélectrique. Le schéma du dispositif est présenté à la figure 2.14a ; une source laser CO_2 de longueur d'onde $10,6 \mu m$ permet de chauffer l'échantillon. Le faisceau est orienté vers le matériau grâce à 2 miroirs infrarouges et est intercepté dans sa trajectoire par un extenseur et un homogénéisateur de faisceau. L'extenseur élargit le faisceau, faisant passer son diamètre de 4 mm à 10 mm. Un diaphragme placé après l'homogénéisateur assure le passage de la section centrale homogène de dimension $10 * 5 mm^2$ vers l'échantillon qui est logé dans un porte échantillon communément appelé "cellule". Un voltmètre (le sourcemeter keithley 2700) établit la communication entre la cellule et un programme (développé pour l'expérience) du logiciel excelinx pour la détermination du coefficient de Seebeck tandis qu'un nanoampèremètre (Keithley) permet l'obtention des résistances électriques. La figure 2.14b présente la vue de face de l'échantillon sur laquelle on peut aper-

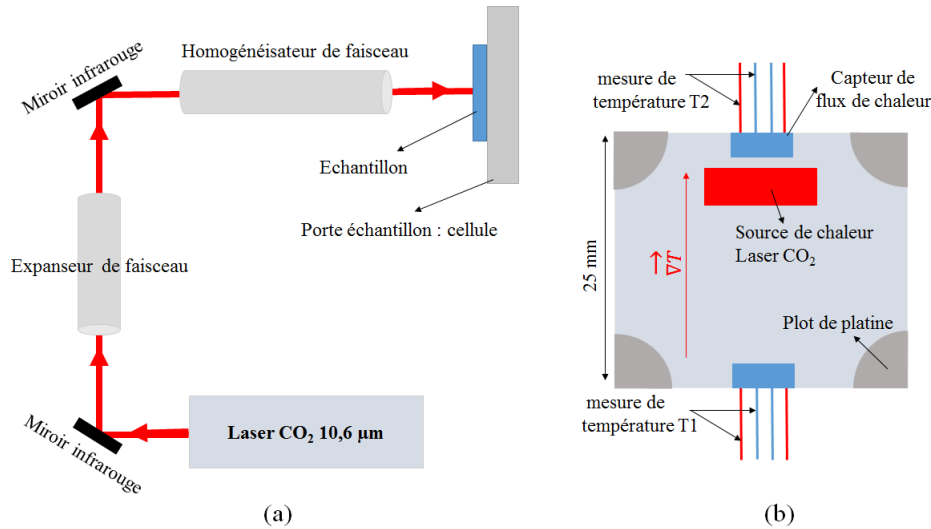


FIGURE 2.14 – (a) Dispositif expérimental du ZT meter, (b) Vue de face de l'échantillon pendant l'analyse

cevoir la partie chauffée, les plots de platine ainsi que les capteurs de flux thermique en cuivre qui agissent également comme thermocouples. La taille de l'échantillon est restreinte à un carré de 25×25 mm et les plots métalliques d'épaisseur (30-50 nm) sont déposés par pulvérisation cathodique.

Le principe de la mesure consiste à chauffer la partie supérieure de l'échantillon de manière à établir un gradient de température entre la borne supérieure et inférieure ; et de collecter à l'aide des capteurs, la température du côté chaud T_2 et celle du côté froid T_1 . L'extraction de la tension se fait simultanément grâce à quatre pointes de platine qui viennent se déposer sur les différents plots. La fréquence du laser définit la température de chauffe, la régulation de cette fréquence se fait par le biais d'un générateur de basse fréquence (GBF) qui délivre des fréquences à signal carrée de 0.1 Hz à 2MHz ; les températures de chauffe maximales et minimales sont donc limitées. Le rapport de la tension sur le gradient de température permet d'obtenir le pouvoir thermoélectrique lorsque la gradient de température devient indépendant du temps.

$$S = \frac{V}{T_2 - T_1} \quad (2.17)$$

L'étape finale consiste à déterminer les propriétés électriques une fois qu'il y a stabilisation du gradient de température ; cette stabilisation intervient après un temps plus ou moins grand, fonction de la conductivité thermique de l'échantillon. La résistivité électrique est alors obtenue par la méthode de Van der Pauw, les 4 pins précédents toujours en contact avec les plots, permettent l'extraction de la tension et du courant suivant le principe défini à figure 2.12a pour l'effet Hall.

Le processus est répété pour des valeurs de fréquence différentes et on obtient des courbes donnant le pouvoir thermoélectrique et la résistivité en fonction de la température. Un exemple de données obtenues grâce au ZT meter est présenté à la figure 2.15. On peut par exemple à partir de cette figure, déterminer la

nature de la conduction comme c'était le cas pour l'effet Hall ; les propriétés de la couche présentée à la figure 2.15 sont celle d'un semiconducteur. Une des particularités du ZT meter est la détermination de l'incertitude sur la valeur du coefficient de Seebeck (voir figure 2.15), il possède une sensibilité de $4 \mu\text{V/K}$.

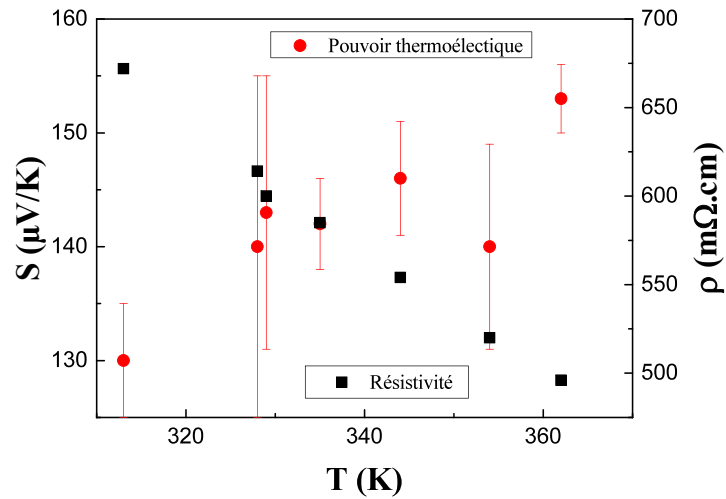


FIGURE 2.15 – Exemple de résultats obtenues grâce au ZT meter pour une couche d'oxyde de cobalt et de calcium déposée à 10^{-2} mbar et à 700°C

2.7 Conclusion

La méthode de dépôt ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées pour la détermination des propriétés électriques et optiques des films ont été décrites. Certaines analyses demandent plus de rigueur pendant l'expérimentation que d'autres, c'est le cas par exemple du dispositif de photoluminescence où la qualité du spectre obtenu dépend de la focalisation du faisceau laser. Cependant, la reproductibilité des résultats présentés dans les chapitres suivants atteste leur validité.

Les propriétés des couches minces de TiO_x dopées par le néodyme et le niobium, seront présentées dans le chapitre suivant. La dépendance de la transmission UV-Vis, et de la photoluminescence des films par rapport à concentration en lacunes d'oxygène et de dopants sera mise en évidence. Les analyses de thermoconductivité viendront compléter les résultats.

Le chapitre 4 sera consacré à l'étude des propriétés des couches minces de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-x}$. Bien que l'objectif final soit de faire ressortir le potentiel thermoélectrique de ces films, une grande partie de ce chapitre sera dédiée aux analyses de DRX. Ces propriétés structurales permettront d'identifier les phases présentes dans les films et permettront d'établir un lien avec les propriétés électriques et thermoélectriques obtenues.

Chapitre 3

Propriétés des couches minces TiO_x

$(1,45 \leq x \leq 2,00)$ dopées Nd et/ou Nb

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous discutons des propriétés des couches minces d'oxyde de titane pour une utilisation en tant qu'oxyde transparent conducteur à disposer en face avant des cellules photovoltaïques. La particularité de cette étude est de concevoir un TCO optiquement actif qui se différencie des TCO conventionnels par sa capacité à convertir des photons. Dans cette optique, les couches minces d'oxyde de titane élaborées par PLD, sont dopées par le niobium pour une amélioration de la conductivité électrique et par le néodyme pour la conversion des photons du domaine ultra-violet en photons du domaine proche infrarouge. Les résultats principaux seront présentés dans la suite ; il y sera fait mention de l'évolution des propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques, en relation avec la composition, et la concentration en dopants des films. La relation entre la composition de la cible et celle des films obtenus sera mise en évidence ; les causes de la formation de lacunes d'oxygène ou d'écart de stœchiométrie en cations seront expliquées. Nous présenterons l'influence du taux de lacunes d'oxygène sur les propriétés des couches minces. Les analyses optiques montreront la dépendance de la transmission vis à vis de la stœchiométrie en oxygène. La photoluminescence des films possédant du néodyme permettra de comprendre d'avantage les phénomènes d'absorption et de transfert d'énergie qui ont lieu lorsque le film est exposé à un rayonnement ultraviolet. Il sera montré que les défauts tels que les lacunes d'oxygène engendrent la réduction des cations Ti^{4+} , conduisant à la formation de sites aux environnements différents qui favorisent la formation de quasi-particules telles que les polarons ou les bipolarons. Les mesures de thermoconductivité confirmeront l'existence de ces quasi-particules et mettront en évidence l'existence de transition ordre-désordre au sein des couches possédant des déficits élevés en atomes d'oxygène. Enfin, des analyses d'effet Hall et thermoélectriques des films compléteront les résultats électriques en apportant les informations sur la concentration des porteurs, leurs mobilités ainsi que leurs natures.

3.2 Composition des couches minces de Nd et/ou Nb – TiO_x

Pour rappel, nous avons utilisé 5 cibles de céramique différentes pour la croissance des films par ablation laser pulsé. Les cibles ont été conçues selon le même procédé expérimental et contiennent des concentrations atomiques en dopant(s) de 0%, 1 %Nd, 1%Nb, 1%Nd-1%Nb, 1%Nd-5%Nb et 5%Nd-1%Nb. La variation de la pression partielle d'oxygène dans l'enceinte d'ablation a permis d'obtenir des couches dont la stœchiométrie en oxygène et parfois en cations diffère(nt) de celle de la cible. Les expériences ont été faites dans un premier temps pour des valeurs extrêmes de pression partielle d'oxygène (10^{-1} et 10^{-6} mbar). Le tableau 3.1 donne le récapitulatif des compositions des films, elles ont été obtenues par analyses RBS et après traitement de données par le logiciel RUMP. Les concentrations en dopants de la cible et le ratio O/Ti des films déterminé avec une incertitude de 4%, y sont représentés.

Conc. de dopants dans la cible	PO ₂ mbar	Conc. dopants de des films	O/Ti ratio
0%	10 ⁻¹	0%	2
	10 ⁻⁶	0%	1,60
1%Nd	10 ⁻¹	1% Nd	1,95
	10 ⁻⁶	1%Nd	1,50
1%Nb	10 ⁻¹	1%Nb	2,00
	10 ⁻⁶	1%Nb	1,50
1%Nd-1%Nb	10 ⁻¹	1%Nd-1,5%Nb	1,95
	10 ⁻⁶	1%Nd-1%Nb	1,45
1%Nd-5%Nb	10 ⁻¹	1,5%Nd-7%Nb	2,00
	10 ⁻⁶	1%Nd-5%Nb	1,55
5%Nd-1%Nb	10 ⁻¹	6%Nd-2,5%Nb	2,00
	10 ⁻⁶	3,5%Nd-1,5%Nb	1,55

TABLE 3.1 – Composition des films en relation avec leurs conditions de croissance

La pression partielle d'oxygène de l'enceinte d'ablation, définit la proportion en oxygène des films et dans certains cas, elle définit celle des cations. La pression partielle 10⁻¹ mbar favorise la croissance des films stœchiométriques tandis que les pressions très basses (10⁻⁶ mbar), contribuent à l'obtention des couches déficitaires en oxygène avec un taux de lacunes pouvant atteindre 25% de la concentration en oxygène des couches stœchiométriques. Ce résultat est en accord avec l'étude de Davila et al [104] qui reporte que la concentration en atome d'oxygène des films est une contribution des atomes d'oxygène provenant de la cible et de ceux introduits dans l'enceinte d'ablation (chapitre 2).

D'après le tableau 3.1, la concentration en cations des dopants est différente de celle de la cible pour certaines conditions de croissance. Cette non correspondance peut être expliquée par le fait que le flux de particules qui arrive dans une direction normale au substrat contient une quantité de cations supérieure à celle qui arrive sur les régions périphériques ; la baisse de la concentration des dopants cations dans certains films peut être due à une analyse faite sur des régions éloignées de la section centrale de dépôt car les analyses ont été faites sur des substrats silicium de 1cm × 1cm dont les centres étaient situés à 1 cm de l'axe de la plume d'ablation. Le désaccord entre la composition en cation de la cible et celui du substrat à lieu dans la plupart des films obtenus à pression partielle d'oxygène élevée (10⁻¹ mbar). A cette pression, la force exercée par les atomes d'oxygène sur les espèces de la plume d'ablation est suffisante pour que la diffusion des éléments lourds se fasse avec une ouverture angulaire petite [107]. La probabilité d'avoir une sous-stœchiométrie en cation lorsque l'on s'éloigne du centre de la plume d'ablation est donc grande.

La composition ainsi que la formation de cônes à la surface de la cible pendant le dépôt peuvent également expliquer cet écart de stœchiométrie. Une composition inhomogène de la cible engendrera des disparités dans la composition des espèces ablatées et conduira dans certain cas à l'obtention de films qui présentent des déficit ou des excédents en certains éléments. Aussi, nous avons déjà préciser (chapitre 2) que la formation des cônes pouvait conduire à l'enrichissement de la plume en éléments moins volatiles ; cet effet est principalement dû à la resolidification de certaines espèces lorsqu'elles sont redirigées vers la cible et la ségrégation de phase à

la surface de la cible, engendre par effet de la différence de température de fusion, une ablation inhomogène de la cible conduisant à une répartition différentes des espèces dans la plume [102]. Le ralentissement des espèces pour des pressions partielles d'oxygène élevées (10^{-1} mbar) favorise l'accroissement du nombre d'espèces redirigées vers la cible, d'où une probabilité plus importante de resolidification, ce qui explique les écarts de stœchiométrie observés dans les films.

Les spectres RBS (figure 3.1) donnent des informations sur l'état d'interface. La superposition parfaite des fronts de descente des spectres expérimentaux et de ceux déduits de la simulation (RUMP), montre qu'il n'y a pas diffusion des éléments de la couche dans le substrat. Les largeurs à mi-hauteur des différents pics observés sur les spectres de la figure 3.1 sont quasiment identiques, la distribution des éléments est donc uniforme en profondeur. Un des effets de la variation de la pression partielle d'oxygène est mis en évidence, la largeur à mi-hauteur où le profil en profondeur du titane augmente lorsque l'on passe de la pression élevée à la pression basse ; le film stœchiométrique en oxygène est moins épais que le film déficitaire en oxygène. La différence en concentration d'atomes d'oxygène de l'atmosphère réactive pour les pressions étudiées, explique cela ; la probabilité de collision entre les atomes d'oxygène et les particules éjectées du substrat est plus importante à pression élevée qu'à basse pression, les particules arrivent sur le substrat avec des énergies cinétiques beaucoup plus faibles à 10^{-1} mbar qu'à 10^{-6} mbar d'où la variation d'épaisseur.

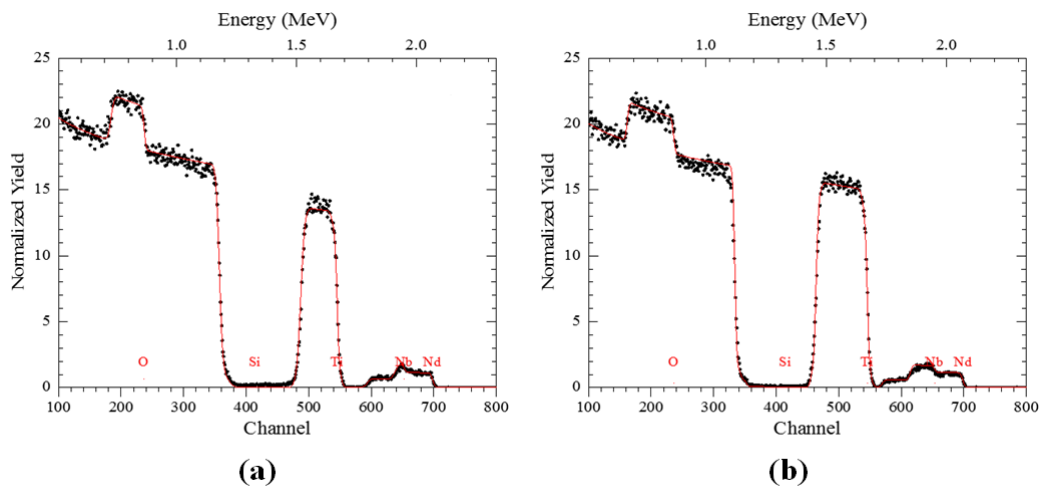


FIGURE 3.1 — Spectres RBS de la couche mince de TiO_x dopée 1%Nd et 1%Nb obtenues à 700°C de température de substrat pour (a) 10^{-1} mbar et (b) 10^{-6} mbar de pression partielle d'oxygène

Les analyses RBS pour les valeurs intermédiaires de pression partielle d'oxygène ont été enregistrées pour les couches dopées 1%Nd-1%Nb. Les résultats présentés dans le tableau 3.2, montrent que l'évolution de la composition des films dopés Nd/Nb avec la pression partielle d'oxygène est quasi similaire à celle des couches non dopées [42, 43]. Le processus de formation de lacunes d'oxygène est par conséquent indépendant des dopants pour des concentrations en dopants faibles. C'est un processus cinétique qui ne dépend que de la

teneur en oxygène de l'atmosphère réactive présente dans l'enceinte d'ablation.

Conc. de dopants dans la cible	PO_2 mbar	Conc. dopants de des films	O/Ti ratio
1%Nd-1%Nb	10^{-2}	1%Nd-1%Nb	1,91
	10^{-3}	1%Nd-1%Nb	1,86
	10^{-4}	1%Nd-1%Nb	1,80
	10^{-5}	1%Nd-1%Nb	1,75

TABLE 3.2 – Evolution de la composition des films TiO_x dopés 1%Nd-1%Nb avec la pression partielle d'oxygène

Cette indépendance de la stœchiométrie en oxygène en présence de dopants est avantageuse car les dopants insérés pourront pleinement assurer leurs fonctions sans qu'il y ait incidence sur les autres propriétés du matériau telle que la transparence.

3.3 Propriétés structurales des couches minces TiO_x dopées Nd et/ou Nb

La structure des films a été obtenue par des analyses de DRX qui ont été effectuées sur les films déposés sur substrat Al_2O_3 (0001) à 700°C . Tous les diagrammes ont été normalisés par rapport à l'épaisseur des films. Les résultats montrent l'influence de la teneur en lacunes d'oxygène et de la concentration en dopant(s) sur l'intensité et la position des pics.

3.3.1 Structure des couches de composition quasi-stœchiométrique $1,95 \leq O/Ti \leq 2$

Les diffractogrammes des films obtenus à 10^{-1} mbar sont représentés à la figure 3.2. Ces films de compositions stœchiométriques ($1,95 \leq O/Ti \leq 2$) présentent des pics localisés aux valeurs angulaires $37,8^\circ$; $38,6^\circ$ et $39,2^\circ$ qui correspondent aux plans cristallins (004), (112) de la phase anatase et (200) de la phase rutile respectivement. La phase anatase a été indexée à l'aide de la fiche JCPDS n° 21-1272 tandis que la phase rutile a été indexée grâce à la fiche JCPDS n° 21-1276. Les analyses de DRX effectuées par Sbai et al [42] sur des couches minces de TiO_x non dopées obtenues à une pression partielle d'oxygène de 10^{-1} mbar, ont également mis en évidence les phases anatase et rutile. D'après ces analyses, la phase anatase (004) coexiste avec la phase rutile (200) avec une proportion plus importante de la phase rutile lorsque les films sont déposés par PLD sur substrat saphir. Notre équipe a par le passé, montré la présence unique de la phase rutile dans les couches minces d'oxyde de titane déposées par PLD sur des substrats de saphir dans des conditions de croissance similaires [37, 59]. Les diffractogrammes de la figure 3.2 sont en désaccord avec la littérature puisque sur ces derniers, l'intensité du pic correspondant à la phase anatase est la plus intense. La prédominance de la phase anatase signifie que les vitesses de croissance sont faibles.

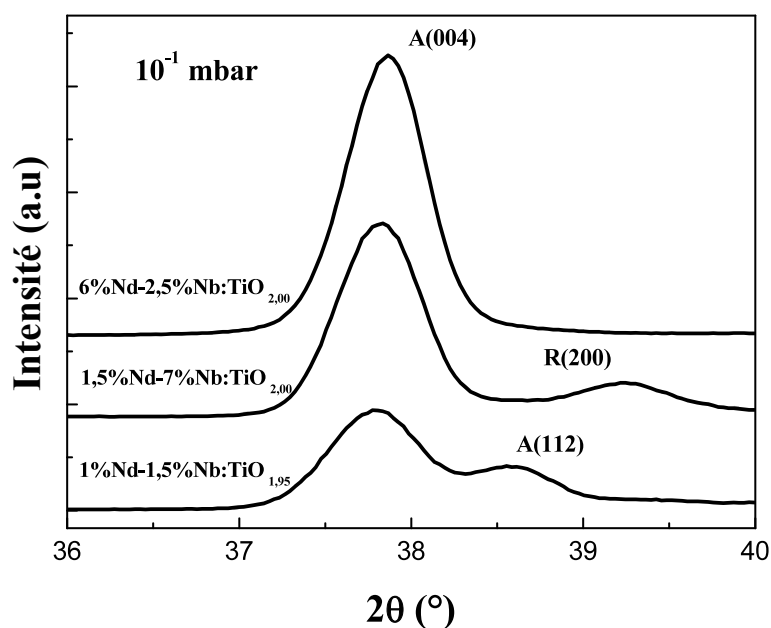


FIGURE 3.2 – Diagramme de DRX des couches minces de TiO_x dopées 1%Nd-1,5%Nb ; 1,5%Nd-7%Nb et 6%Nd-2,5%Nb ; obtenues à 700°C pour 10^{-1} mbar de pression partielle d'oxygène

En effet, les collisions des particules arrachées de la cible avec les atomes d'oxygène entraînent la réduction du libre parcours moyens des espèces pour des pressions élevées (10^{-1} mbar par exemple), ce qui conduit à la limitation de leurs vitesses et favorisent la formation des films moins denses. Ainsi, la phase anatase qui est la moins dense, a une probabilité plus importante d'être obtenue. C'est d'ailleurs pour cette raison que la pulvérisation magnétron qui permet la croissance avec des énergies cinétiques peu élevées, favorise la croissance des couches minces TiO_2 dopées niobium ou néodyme avec des orientations préférentielles prononcées pour l'anatase (004) [48, 108].

Notons que la présence des dopants Nb et Nd, contribue à la formation de la phase anatase. En effet, la présence unique des phases anatase et rutile sur le diagramme de la figure 3.2, montre que la plupart des atomes étrangers insérés sont en substitution aux atomes de titane. De ce fait, ils engagent avec les atomes d'oxygène, des liaisons de distances variables et d'énergies différentes qui peuvent contribuer à la formation d'une phase plutôt que de l'autre lorsque la concentration en dopants excède une certaine limite [108].

3.3.2 Structure des films déficitaires en oxygène ($1,75 \leq O/Ti \leq 2$) et dopés 1%Nd-1%Nb

La figure 3.3 présente les diffractogrammes des films TiO_x ($1,75 \leq x \leq 2$) dopés 1%Nd-1%Nb, obtenus pour des valeurs intermédiaires de pression partielle d'oxygène. Les pics sont centrés aux valeurs angulaires $27,45^\circ$; $35,40^\circ$; $(37,54-37,77^\circ)$; $38,58^\circ$; $38,77^\circ$; $(39,25-39,50^\circ)$. Ceux localisés aux valeurs angulaires $27,45^\circ$;

(37,54°); 38,58° et (39,25-39,50°) correspondent aux plans rutile (110), anatase (004), anatase (112) et rutile (200), respectivement. Le diagramme des couches obtenues à 10^{-2} mbar; est équivalent à celui de la couche quasi-stœchiométrique dopée 1,5%Nb-7%Nb. Le pic d'intensité majeur correspond à celui des plans rutile (200) pour les pressions comprises entre $10^{-3} - 10^{-4}$ mbar, et à 10^{-5} mbar, ce pic correspond à celui de la nouvelle phase [5].

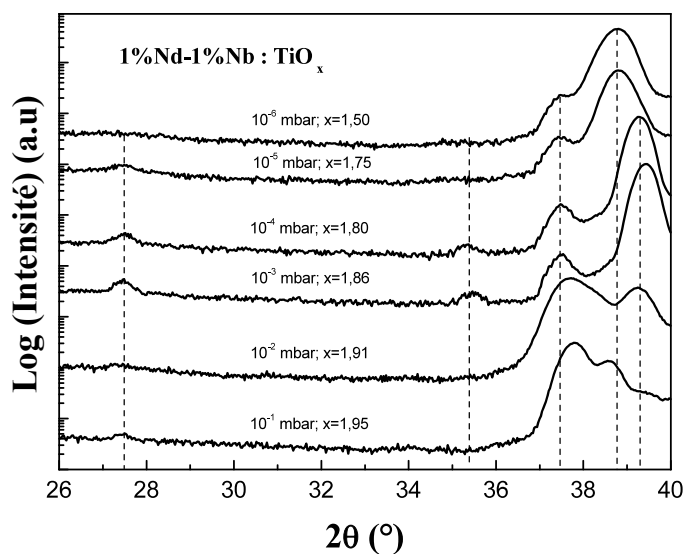


FIGURE 3.3 – Diagramme de DRX des couches minces de TiO_x ($1,75 \leq x \leq 2,00$) dopées 1%Nd-1%Nb, obtenues à 700°C sur substrat de saphir.

La formation de la phase rutile traduit une augmentation de l'énergie cinétique des espèces arrivant sur le substrat. Cela est évident puisque le nombre d'atome d'oxygène du gaz réactif est réduit pour des pressions partielles $\leq 10^{-3}$ mbar; d'où la limitation des collisions avec les espèces ablatées de la cible et donc la conservation d'une grande partie de l'énergie cinétique. Les résultats présentés à la figure 3.3 ne sont pas conformes avec ceux de la littérature [42] qui ne prévoit pas l'obtention de la phase rutile (110) pour des analyses qui sont faites sur des couches de TiO_x non dopées, réalisées dans des conditions de pression partielle d'oxygène similaires (tableau 3.3).

PO_2 (mbar)	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
O/Ti	1,98	1,90	1,85	1,80	1,75
Phase	R,A	R,A	R,A	R	R

TABLE 3.3 – Résultats obtenus par Sbail et al pour des films de TiO_x déposés par PLD sur substrat Al_2O_3 à 700°C [42].

En effet, l'étude de Sbail et al [42] prévoit plutôt une diminution de l'intensité du pic de la phase anatase lorsque la pression partielle d'oxygène décroît et la disparition complète de cette phase pour des pressions $\leq 10^{-4}$ mbar. La persistance de cette phase dans notre cas, laisse penser que les dopants Nd et Nb introduits,

ont une influence sur la structure globale, ou que le libre parcours moyen des espèces est faible par rapport à celui des espèces de l'étude de Sbai et al. Le diagramme de DRX du film obtenu à 10^{-5} mbar, présente des similitudes avec ceux obtenus pour des pressions inférieures, nous le décrirons dans la section suivante.

3.3.3 Cas particulier des couches $O/Ti \leq 1,60$

Les films déficitaires en oxygène $O/Ti \leq 1,60$ (figure 3.4) présentent une structure constituée de la phase anatase (004) et d'un pic localisé entre $38,3-38,8^\circ$ qui ne s'identifie à aucune phase répertoriée de la structure Ti-O. Plusieurs groupes de recherche [5, 45, 46] ont trouvé le même résultat, et sont arrivés à des conclusions similaires. Le Boulbar a consacré un chapitre de sa thèse à l'indexation des diagrammes de DRX des films $TiO_{1,6}$ et a conclu après des analyses de DRX asymétriques que, le pic localisé à $38,3^\circ$ ne correspond à aucune phase connue des polymorphes Ti-O. Ce pic est centré à la valeur angulaire $2\theta = 38,6^\circ$ qui correspond à celui de la phase anatase (112), c'est une des conclusions données par Davila et al [104]. Des analyses supplémentaires de diffraction asymétrique permettront de conclure.

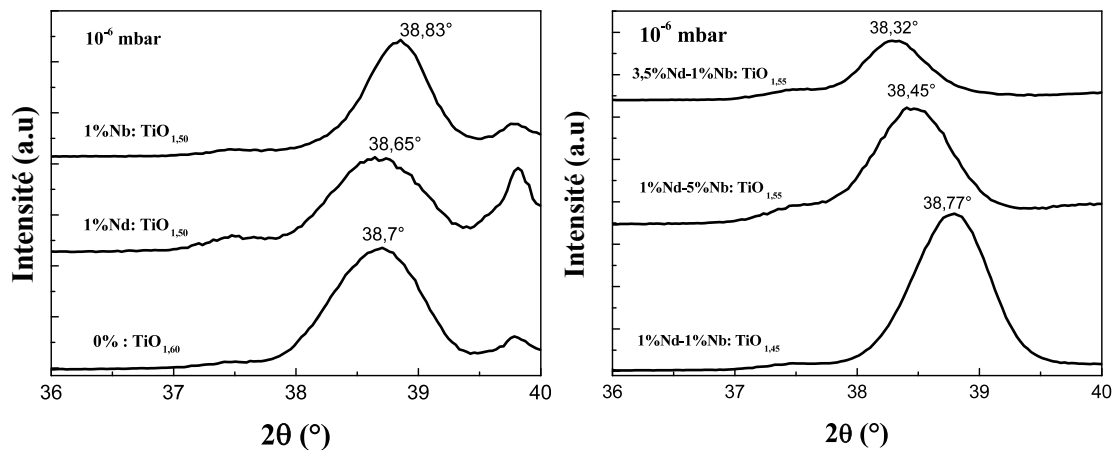


FIGURE 3.4 – Diagramme de DRX des couches minces de TiO_x ($1,45 \leq x \leq 1,60$) obtenues à $700^\circ C$ pour une pression partielle d'oxygène de 10^{-6} mbar.

L'étude des films de composition similaire a révélé, la présence de nanoparticules ou la phase $\gamma - TiO$. En effet, les travaux de Leitchweis et al [45] montrent que les nanoparticules de titane ou des fractions de la phase $\gamma - TiO$ sont observées lorsqu'ils font des analyses de microscopie électronique à transmission et non pas par analyses de DRX, en raison de la résolution faible de l'appareil de mesure. Bien que ces auteurs réalisent l'expérience à température ambiante, ils obtiennent des films de composition chimique $O/Ti=1,62$ similaire à celle de nos échantillons et concluent après des analyses structurales que les films sont constitués de matrices amorphes dans lesquelles sont intégrées des nanoparticules de titane ou de la phase $\gamma - TiO$. Ali et al [46] ont fait croître par PLD des couches de TiO_x dopées Nd et ont observé que l'augmentation de la concentration en

néodyme conduisait à la formation de cette nouvelle phase pour des pressions partielles d'oxygène ≥ 10 mtorr. Ils ont particulièrement montré, le devenir amorphe des films ou plus explicitement, la disparition de cette phase lorsque la concentration en dopants néodyme augmentait. D'après leurs résultats, la formation de cette phase serait due à la contrainte exercée d'une part par les lacunes d'oxygène et d'autre part, à la concentration élevée d'atomes étrangers.

Dans notre cas, les films non dopés et dopés présentent des pics à des valeurs angulaires centrées autour de $38,6^\circ$. L'ajout de dopant n'altère donc pas la structure ; ce qui signifie que les dopants se sont substitués aux atomes de titane. Par contre l'introduction d'atomes étrangers accélère la formation de la nouvelle phase puisque des orientations similaires sont rencontrées pour la croissance des films $TiO_{1,75}$ dopés 1%Nd-1%Nb, obtenus pour une pression partielle d'oxygène de 10^{-5} mbar. Pour cette dernière valeur de pression, la littérature reporte que les films obtenus, cristallisent dans les phases anatase et/ou rutil [42, 43]. Nous pouvons rejoindre Ali et al, en affirmant que la formation de cette phase dépend non seulement de la quantité de dopants introduite, mais également de la teneur en lacunes d'oxygène ; les pressions très basses favorisent la formation de cette phase tandis que l'augmentation de la concentration en dopant, produit le même effet pour une légère diminution du taux de lacunes d'oxygène. Ainsi, les contraintes seraient à l'origine de la formation de cette nouvelle phase. La différence d'énergie de liaisons entre les atomes d'oxygène et les cations ($Ti^{3+}, Ti^{4+}, Nd^{3+}, Nb^{5+}$) ou les atomes neutres, est la cause principale. C'est ce qui expliquerait la baisse de la cristallinité avec l'augmentation de la concentration en dopants.

3.4 Propriétés morphologiques des couches minces TiO_x dopées Nb et/ou Nb

Les analyses de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été effectuées afin d'observer l'évolution de la surface des films en fonction de la pression partielle d'oxygène. Elles ont également permis de déterminer les épaisseurs des films ; notamment pour les films obtenus à basse pression partielle d'oxygène pour lesquelles la présence de la nouvelle phase ne permet pas de remonter à l'épaisseur via les analyses RBS pour cause de la non connaissance de la masse volumique.

Les films stœchiométriques ($1,95 \leq O/Ti \leq 2$) ont une surface rugueuse avec des tailles de grain comprises entre 20-30 nm. Leurs surfaces homogènes traduisent le fait que les conditions de croissances sont optimisées pour qu'il n'y ait pas présence de gouttelettes ou d'amas de particules à la surface des films. Cette rugosité diminue lorsque la pression d'oxygène décroît et la taille des grains devient indiscernable pour des pressions partielles d'oxygène $\leq 10^{-3}$ mbar. Les films sont lisses pour des pressions partielles d'oxygène $\leq 10^{-3}$ mbar.

Cela peut expliquer la prédominance de la phase rutile dans les films obtenus à des pressions de 10^{-3} et 10^{-4} mbar ou, la présence de la nouvelle phase pour des pressions $\leq 10^{-5}$ mbar, en raison de la densité élevée d'atomes. La variation de la rugosité avec la pression partielle d'oxygène est un processus propre à la PLD dont la densité de nucléation élevée conduit à la génération des grains irréguliers et de tailles différentes [109, 110, 111].

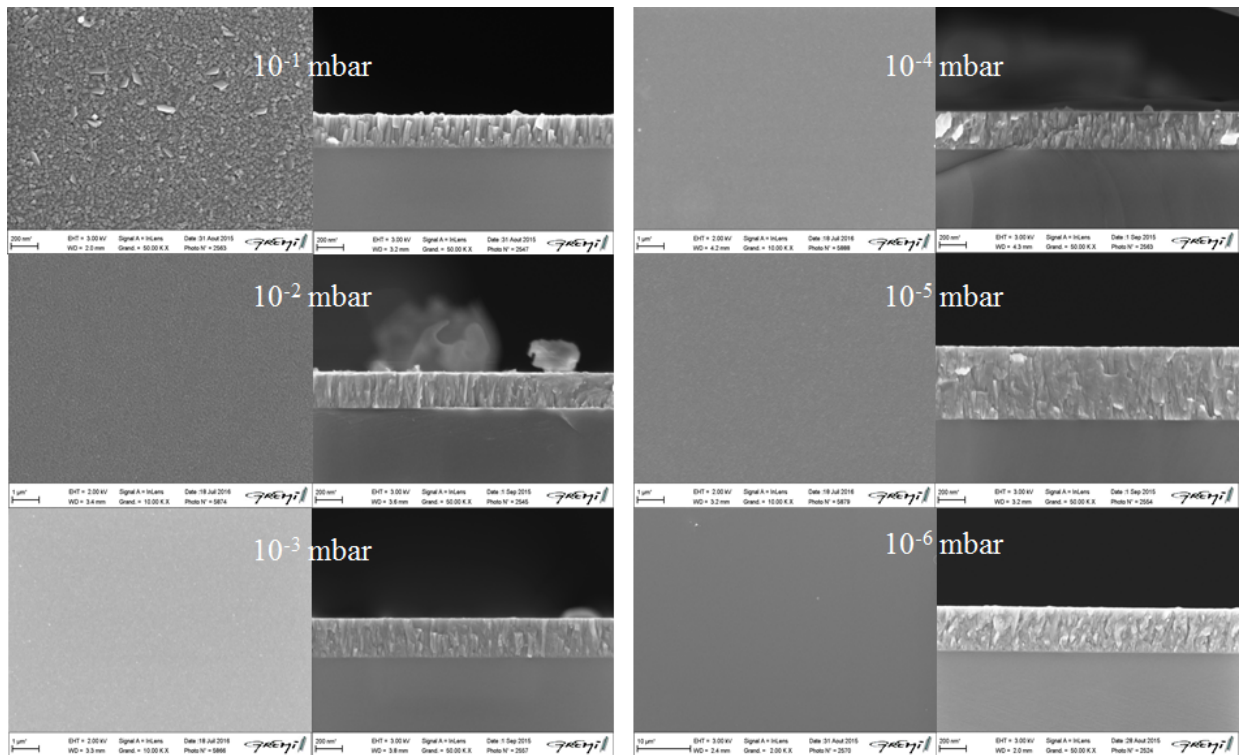


FIGURE 3.5 — Image de surface et section transversale des couches minces de TiO_x ($1,5 \leq x \leq 2,00$) dopées 1%Nd et 1%Nb obtenues à 700°C .

La section transversale des films (figure 3.5) montre une évolution en fonction de la teneur en lacunes d'oxygène. Les films obtenus à 10^{-1} mbar présentent une structure colonnaire, orientée perpendiculairement à la surface du substrat. Les pressions partielles d'oxygène plus basses favorisent l'obtention des couches qui présentent des empilements de grains qui coalescent plus ou moins. L'épaisseur des films augmentent de 180 nm à 500 nm lorsque la pression partielle d'oxygène décroît de 10^{-1} mbar à 10^{-5} puis, décroît pour la couche obtenue à 10^{-6} mbar. L'augmentation de l'épaisseur est justifiée par l'accroissement de l'énergie cinétique qui évolue dans le même sens que le taux de déposition. L'étude de la dynamique d'expansion du laser et du processus de nucléation, doit être entreprise afin d'expliquer la réduction de l'épaisseur pour les couches très déficitaires en oxygène.

3.5 Propriétés optiques des couches minces TiO_x dopées Nd et/ou Nb

Les propriétés optiques ont été déterminées en vue d'évaluer, la transparence des films, de déterminer leurs bandes interdites, ainsi que de mettre en évidence les transitions optiques. La photoluminescence a permis de montrer que les ions néodyme pouvaient ou pas, selon l'environnement cristallin, assurer la conversion des photons de grande énergie.

3.5.1 Transmission UV-Vis

Cette section est divisée en 2 parties principales, l'une concerne les couches réalisées dans les conditions extrêmes de pression partielle d'oxygène (10^{-1} et 10^{-6} mbar); et l'autre concerne l'étude de la spectroscopie de transmission UV-Vis des couches TiO_x dopées 1%Nd-1%Nb qui mettra en évidence les propriétés optiques pour des valeurs intermédiaires de pression partielle d'oxygène. Dans les 2 cas, les spectres ont été enregistrés dans la plage 190-1000 nm et la transmission du substrat a été soustraite pour ne conserver que la transmission des films.

La figure 3.6 présente les spectres de transmission UV-Vis obtenus pour des valeurs de concentration en oxygène de $1,50 \leq O/Ti \leq 1,60$ et $1,95 \leq O/Ti \leq 2,00$.

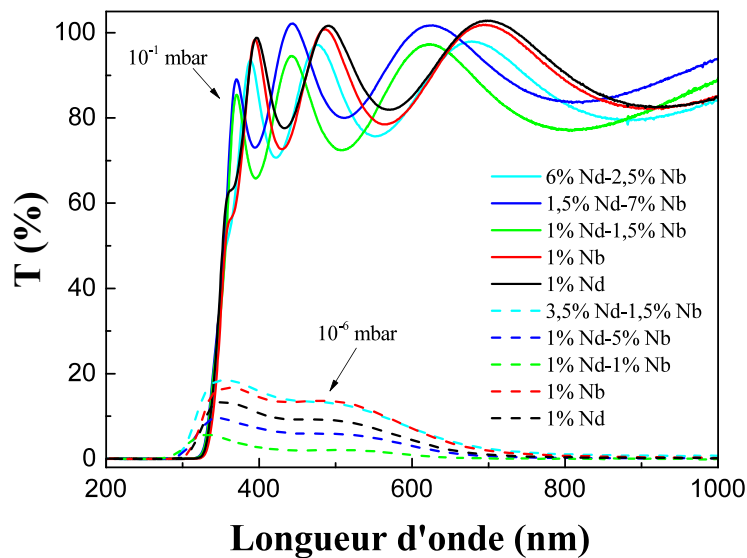


FIGURE 3.6 – Spectres de transmission UV-Vis des couches minces de TiO_x ($1,75 \leq x \leq 2,00$) obtenues à 700°C pour des pressions partielles d'oxygène de 10^{-1} et 10^{-6} mbar.

La transmission des films est élevée (75% en moyenne) et est comparable à celle des films non dopés TiO_2 rencontrés dans la littérature [54, 59] et élaborés par des procédés autre que la PLD. L'insertion de dopants Nd et/ou Nb (dans la limite des concentrations étudiées) n'altère pas la transmission des films ; la probabilité

pour les dopants d'être en substitution aux ions titane est donc grande, cela est en accord avec les orientations purement anatase ou rutile présentées par les diagrammes de DRX des films correspondants.

La transmission maximale pour les couches déficitaires en oxygène est de 20 % dans visible (320-600 nm) et devient nulle dans le proche infrarouge. Cette décroissance traduit une absorption forte par les impuretés tels que les lacunes d'oxygène. Pour le proche infra-rouge, l'absorption serait due à la présence d'impuretés donneuses peu profondes (Nb^{5+} , Nd^{3+} , Ti^{3+} et lacunes d'oxygène) [112] qui peuplent la bande de conduction à température ambiante. L'absorption dans le visible prouve qu'il existe plusieurs types de défauts à l'intérieur de la bande interdite (figure 3.7). Au regard des énergies requises, certains défauts seraient de type p, on peut conclure que les lacunes d'oxygène occupent des niveaux d'énergie différents selon leurs degrés d'ionisation. Ces défauts dénommés par centre colorés ou centre F sont généralement responsables du changement de couleur dans les matériaux oxyde [60, 61, 113].

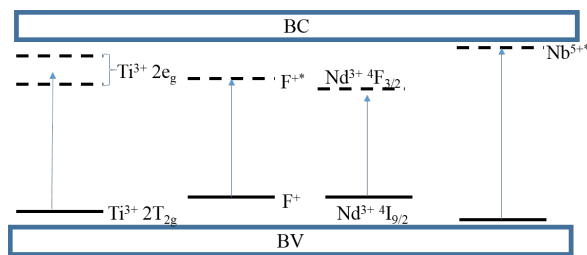


FIGURE 3.7 – Représentation de la structure de bande du TiO_x ($1,45 \leq x \leq 1,91$) dopées 1%Nd et 1%Nb avec les différents niveaux d'impuretés [60]

La région de forte absorption des films déficitaires est décalée par rapport à celle des couches stœchiométriques vers les courtes longueurs d'onde. Cela pourrait être l'empreinte de la nouvelle phase qui cristallise dans une structure à gap plus élevé que celui de TiO_2 ou bien être la conséquence de l'effet Burstein Moss [114]. Cet effet caractérise les semiconducteurs pour lesquels certains états du bas de la bande de conduction sont occupés de manière à ce que le gap résulte du mouvement de l'électron de la bande de valence vers des états éloignés du bas de la bande de conduction (figure 3.8b). Dans le cas des films très déficitaires en oxygène, il est probable que les impuretés donneuses (Nb^{5+} et Ti^{3+}) chevauchent la bande de conduction et forme une bande large entièrement occupée, et l'excitation se ferait de la bande de valence vers un niveau non occupé, éloigné du bas de la bande de conduction. La bande large pourrait également se former entre la bande de conduction et celles des accepteurs (F^+), l'excitation se ferait alors depuis un niveau situé au dessus de la bande de valence vers un niveau d'énergie supérieur ; dans ce cas on a plutôt une réduction de bande interdite (figure 3.8b). Un shift similaire a été observé dans la littérature [115], les auteurs montrent que les lacunes d'oxygène forment avec des ions Y^{3+} des centres F_A dont le niveau fondamental se trouve en dessous de la bande de valence du YSZ (Yttria Stabilised Zirconia), ce qui conduit à l'augmentation du bandgap suite au passage de

l'électron, de cet état fondamental à l'état excité localisé 0,73 eV en dessous de la bande de conduction ou, directement à la bande de conduction lorsque les états localisés en dessous de la bande de conduction sont complètement occupés.

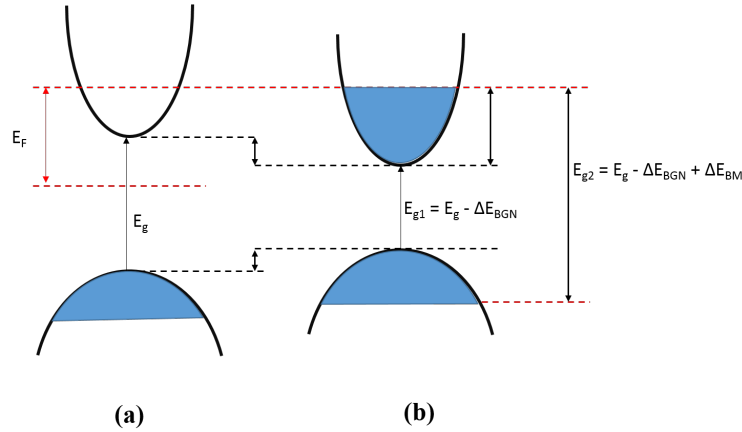


FIGURE 3.8 – (a) Diagramme $E(k)$ du TiO_2 , (c) Diagramme $E(k)$ du TiO_x ($1,45 \leq x \leq 1,91$) dopées 1%Nd et 1%Nb où, l'effet de renormalisation du bandgap et/ou l'effet Burstein Moss sont observés [116].

Les spectres de la figure 3.9 montrent l'évolution de transmission des films en fonction de la concentration en lacunes d'oxygène. La transmission des films décroît progressivement avec la diminution du ratio O/Ti, les lacunes d'oxygène contrôlent l'opacité des films. L'évolution des spectres de transmission, pour des valeurs de pression comprises entre 10^{-1} et 10^{-4} mbar, est comparable à celle des travaux de Balakrishnan et al [53] obtenus pour des films TiO_x non dopés, déposés sur substrat silicium (100) par PLD. La baisse de la transparence dans le proche infrarouge est la conséquence de l'absorption par les impuretés donneuses peu profondes (particulièrement des lacunes d'oxygène et des ions (Ti^{3+})) dont la concentration augmente avec la diminution du ratio O/Ti. Le spectre de la couche obtenue à 10^{-5} mbar est plus absorbant dans notre cas, l'épaisseur de ce film qui est double des autres, peut être la source de ce désaccord.

L'augmentation de la concentration en lacunes d'oxygène conduit à un red shift de la région de forte absorption. Il y aurait donc réduction de la bande interdite des matériaux lorsque le teneur en lacunes d'oxygène augmente. Cela peut être expliqué par la variation de la densité atomique des films ; la variation de la densité des films conduira à la variation du coefficient d'absorption d'où le shift. Le shift peut également être dû à l'absorption par les centres F^+ qui sont plus proches de la bande de valence (figure 3.8). Serpone [60] a démontré l'importance des centres colorés dans la réduction du band gap de l'oxyde de titane car il a trouvé des discordances dans les interprétations qui montrent que le red shift de la bande a lieu lorsqu'il y a chevauchement ou pas des bandes d'impuretés du carbone, de l'azote, et du soufre avec la bande de valence du TiO_2 ; d'après lui, la réduction de la bande interdite est due aux transitions optiques entre niveau d'énergie résultant

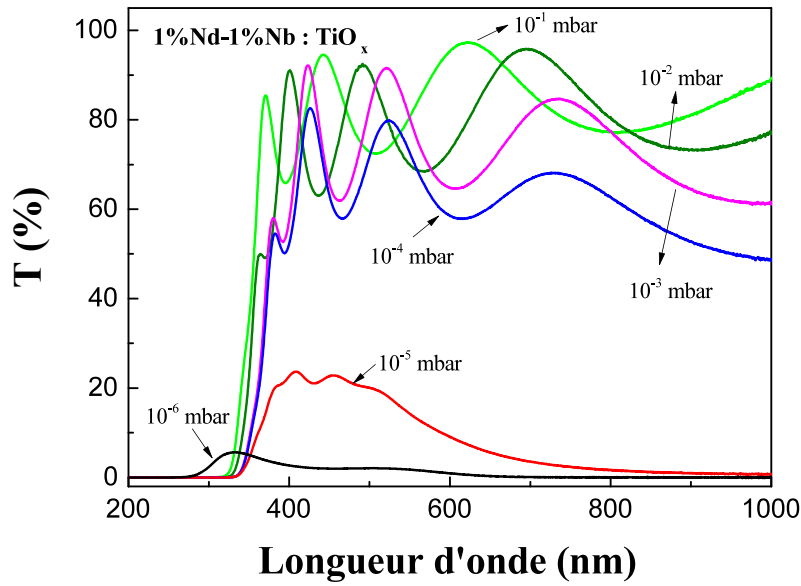


FIGURE 3.9 – Évolution en fonction de la pression partielle d'oxygène des spectres de transmission des couches minces de TiO_x ($1,75 \leq x \leq 2,00$) dopées 1%Nd - 1%Nb obtenues à 700°C de température de substrat.

de l'éclatement Jahn Teller des états électroniques des ions Ti^{3+} et/ou à la transition électronique entre les niveaux fondamentaux des centres colorés F^+ et leurs états excités F^{++} .

Il est important de noter la différence entre le spectre obtenu à 10^{-5} mbar et celui obtenu à 10^{-6} mbar. Les analyses de DRX des films correspondants (figure 3.3) mettent pourtant en évidence une orientation suivant les plans de la nouvelle phase pour ces 2 valeurs de pression. Le blueshift du spectre de transmission des couches déficitaires en oxygène $O/\text{Ti} \leq 1,60$, n'est donc pas une propriété intrinsèque de la nouvelle phase ; il serait plutôt lié (comme dit précédemment) à l'augmentation de la concentration en impuretés dans la bande interdite. La thèse de l'effet Burstein Moss est alors pleinement valable pour l'explication du décalage du front d'absorption (figure 3.8).

Les spectres de transmission UV-Vis ont permis d'obtenir les digrammes de Tauc [117] des films. Ces diagrammes découlent de l'équation de Tauc (équation 1) :

$$(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (3.1)$$

où α , $h\nu$ et E_g représentent respectivement le coefficient d'absorption du films, la constante de Planck, la fréquence de la lumière incidente et la bande interdite de la couche mince étudiée. Le paramètre m est lié à la nature de la transition optique qui a lieu au sein de la couche mince ; il peut prendre des valeurs $1/2, 2, 3/2$, et 3 pour les transitions indirectes autorisées, directes autorisées, indirectes interdites et directes interdites respectivement. L'équation 1 permet de remonter au band gap du matériau par extrapolation à $y = 0$

de la partie linéaire des diagrammes correspondants. Le coefficient d'absorption a été déterminé à partir de l'équation 2.

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T}\right) \quad (3.2)$$

dans lequel d représente l'épaisseur du film et T la transmission. Par application de l'équation 2, on considère que tout le rayonnement incident a été absorbé ou transmis car, les analyses sont faites en incidence normale où, la réflexion est négligeable.

La transition optique dans les couches minces d'oxyde de titane est indirecte autorisée. Puisque l'effet Burstein Moss est généralement induit par le dopage et que sa présence favorise la transition directe autorisée, les diagrammes de Tauc pour des transitions directes autorisées ont également été tracés. La figure 3.10 présente les diagrammes obtenus pour les valeurs de pressions partielles d'oxygène de 10^{-1} et 10^{-6} mbar (a) et (b), et intermédiaires ($10^{-6} - 10^{-1}$) mbar (c) et (d) de pression partielle d'oxygène. Les tableaux 3.4, 3.5 et 3.6 donnent un récapitulatif des bandes interdites déduites en fonction de la nature de la transition.

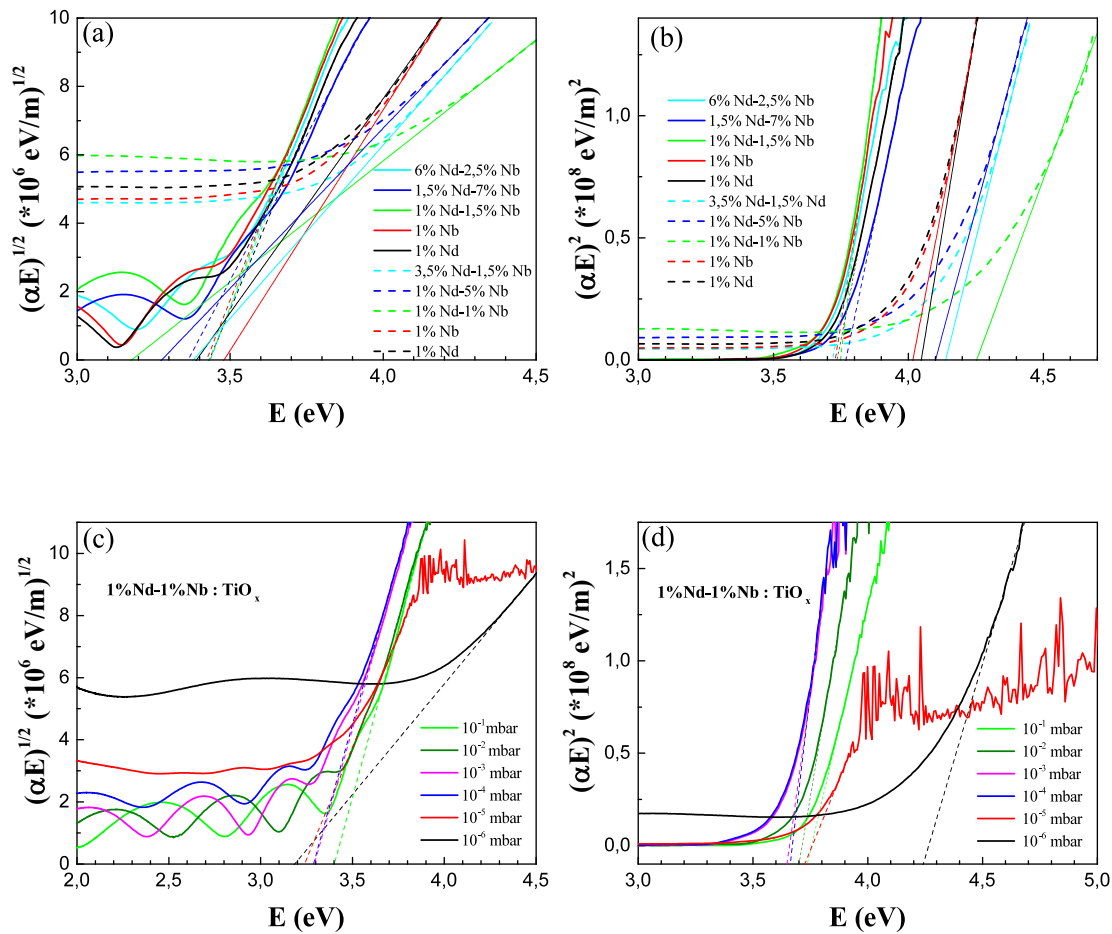


FIGURE 3.10 – Tracé de Tauc des couches minces de TiO_x ($1,45 \leq x \leq 2,00$) pour l'ensemble de la concentration en dopants pour une transition indirecte autorisée (a) et (c) ou une transition directe autorisée (b) et (d).

Les bandes interdites sont comprises entre 3,35 et 3,45 eV pour la transition indirecte autorisée et de 3,70 à 3,80 eV pour la transition directe autorisée (tableau 3.4). La nature de la transition optique pour les films quasi-stœchiométriques est probablement indirecte autorisée, puisque les valeurs de bandes interdites déduites dans cette approximation sont proches de celles de l'anatase (3,3-3,5 eV) ou de la rutile (3,0-3,2 eV) qui sont généralement le siège de transition indirecte autorisée. L'écart par rapport à la valeur absolue traduit l'existence d'une réduction ou d'un élargissement de la bande interdite. Le red shift serait le résultat de l'occupation des états inoccupés dans les niveaux néodyme, par les électrons provenant d'un niveau d'énergie inférieur (de la bande de valence en priorité). Une conclusion similaire est décrite dans la littérature [57, 58]. Ces auteurs déduisent par des études de la théorie de la fonctionnelle de la densité, que la réduction de la bande interdite est due au transfert d'électrons de l'orbitale 2p de l'oxygène qui forment la bande de valence vers les orbitales 4f du néodyme situées 1,93 eV plus haut dans la bande interdite ; Ils soulignent également que la réduction a lieu dans une certaine limite de concentration en dopants Nd. L'élargissement de la bande interdite serait la conséquence de l'effet Burstein Moss. L'insertion d'atome Nb dans la matrice de TiO_2 est généralement responsable du shift du front d'absorption vers les longueurs d'onde courtes [54, 118]. Les niveaux d'énergie Nb sont plus proches de la bande de conduction et chevauchent celle ci dans certains cas formant des bandes larges entièrement pleines.

Échantillon	1%Nd $O/Ti = 1,95$	1%Nb $O/Ti = 1,95$	1%Nd – 1,5%Nd $O/Ti = 1,95$	1,5%Nd – 7%Nb $O/Ti = 2,00$	6%Nd – 2,5%Nb $O/Ti = 2,00$
dir. aut.	3,75	3,75	3,75	3,80	3,75
indir. aut.	3,45	3,45	3,45	3,40	3,45

TABLE 3.4 – Bandes interdites des couches minces stœchiométriques TiO_x ($1,95 \leq x \leq 2,00$) dopées 1%Nd, 1%Nb, 1%Nd-1,5%Nd, 1,5%Nd-7%Nd et 6%Nd-2,5%Nb.

La présence de la phase anatase dans les couches obtenues pour les pressions partielles d'oxygène intermédiaires, permet de dire que les films sont le siège d'une transition indirecte autorisée. Les bandes interdites (tableau 3.5) des couches déficitaires en oxygène ($1,75 \leq O/Ti \leq 1,91$) diminuent avec l'augmentation de la concentration en lacunes d'oxygène. Cette réduction conforte l'hypothèse selon laquelle il y aurait des états non occupés juste en dessous de la bande de conduction. L'invariance de la concentration en dopants, montrent que ce shift est la conséquence de l'augmentation du nombre de défauts lorsque la pression partielle d'oxygène diminue ou, de l'augmentation de la proportion d'ions Nb ou Nd activés lorsque la pression décroît. Les niveaux donneurs inoccupés Ti^{3+} , Nd^{3+} , Nd^{2+} , Nb^{5+} , Nb^{4+} , F, et accepteurs F^+ seraient responsables de la réduction de la bande interdite. Les gap observés seraient dus à la transition d'un électron de la bande de valence ou d'un centre F^+ vers un état donneur inoccupé ou vers les états disponibles de la bande de conduction. Tout comme dans le cas précédant, les orbitales antiliantes 3d de l'ion Ti^{3+} interagissent avec les orbitales 4f du

néodyme et forment des structures de bande en dessous de la bande de conduction dont la partie supérieure est vide. L'augmentation de la concentration de défauts, favorise le rapprochement entre les ions Ti^{3+} ou des lacunes d'oxygène et conduit à l'élargissement des bandes d'impuretés, avec pour conséquence la maximisation de la longueur d'onde d'absorption. Les travaux de Roth et al [119, 120] montrent une réduction similaire du gap optique pour ZnO, qu'ils attribuent à la transition semiconducteur-metal induite par l'accroissement des impuretés donneuses et particulièrement à la modification des énergies de liaisons entre atomes et impuretés dans le film.

Échantillon	1%Nd – 1,5%Nb O/Ti = 1,95	1%Nd – 1%Nb O/Ti = 1,91	1%Nd – 1%Nb O/Ti = 1,86	1%Nd – 1%Nb O/Ti = 1,80	1%Nd – 1%Nb O/Ti = 1,75	1%Nd – 1%Nb O/Ti = 1,45
Dir. aut.	3,80	3,70	3,65	3,70	3,75	4,30
Indir. aut.	3,45	3,45	3,30	3,30	3,25	3,20

TABLE 3.5 – Bandes interdites des couches minces TiO_x ($1,45 \leq x \leq 1,95$) dopées 1%Nd-1%Nb pour toute la gamme de pression partielle d'oxygène.

Le fait que la nouvelle phase présente dans les couches très déficitaires soit mal connue, rend difficile la détermination de leurs gap. Les valeurs de bandes interdites (tableau 3.6) obtenues suivant la transition directe se rapprochent de celles obtenues par l'équation $E_g = h\nu/\lambda$ où λ correspond à la longueur d'onde déduite par extrapolation de la partie linéaire du front d'absorption des courbes de transmission UV-Vis. La présence de cette phase dans les couches obtenues à 10^{-5} mbar de pression partielle d'oxygène dont le red shift du front d'absorption et la valeur de bande interdite sont en concordance avec les observations pour les couches obtenues à des pressions partielles d'oxygène intermédiaires, font plutôt penser à une transition indirecte.

Échantillon	1%Nd O/Ti = 1,50	1%Nb O/Ti = 1,50	1%Nd – 1%Nb O/Ti = 1,45	1%Nd – 5%Nb O/Ti = 1,55	3,5%Nd – 1,5%Nb O/Ti = 1,55
dir. aut.	4,05	4,05	4,30	4,10	4,20
indir. aut.	3,40	3,50	3,20	3,30	3,40

TABLE 3.6 – Bandes interdites des couches minces TiO_x ($1,45 \leq x \leq 1,60$) déficitaires en oxygène et dopées 1%Nd, 1%Nb, 1%Nd-1%Nb, 1%Nd-5%Nb et 3,5%Nd-1,5%Nb.

Il est décrit dans la littérature que la valeur de la longueur de pénétration permet de faire un choix entre la transition indirecte ou directe. Les longueurs de pénétration comprises entre (100-1000 nm) correspondraient à une transition directe tandis que des valeurs $\geq 10^4$ nm traduisent la présence de la transition indirecte [121]. Les longueurs de pénétration sont de l'ordre de $10^7 - 10^8$ nm pour l'ensemble des couches étudiées, la transition optique de l'ensemble de nos films serait donc indirecte autorisée.

En conclusion, il est difficile de dire quelle est la transition exacte (indirecte ou directe autorisée) qui existent dans les films fortement déficitaires en oxygène. La transition indirecte serait celle qui conduit à l'occupation des états non occupés dans la bande interdite et la transition directe surviendrait lorsque tous états occupés

des niveaux Ti^{3+} , Nd^{3+} , Nd^{2+} , Nb^{5+} , Nb^{4+} et F localisés en dessous ou qui chevauchent le bas la bande de conduction ,seraient remplis. Plusieurs interprétations peuvent être données sur l'existence des états électroniques non occupés dans la bande interdite. Il se peut que les dopants insérés ne soient pas totalement activés ; les états occupés correspondraient à ceux des atomes neutres et les états vides correspondraient à ceux dont les les électrons ont eu l'énergie nécessaire pour transiter vers les états libres en dessous du bas de la bande conduction ou vers un niveau d'énergie supérieur. Il se peut également que les impuretés soient toutes ionisées mais que les porteurs de charge soient liés au réseau par des interactions coulombiennes : il y aurait donc présence de quasi-particules dénommées "polarons". Ce constat est valable pour les impuretés donneuses et acceptuses. les résultats des analyses de photoluminescence sont présentées par la suite, elles permettront de mettre en évidence les éléments de terre rare présents dans les films.

3.5.2 Photoluminescence

L'objectif de cette section est de mettre en évidence les propriétés de luminescence de l'élément néodyme inséré dans nos échantillons. Les films ont été excités à température ambiante (300K), à l'aide d'une diode électroluminescente de longueur d'onde 368 nm, cette longueur d'onde correspond à une énergie de 3,37 eV qui est proche sinon légèrement en dessous des valeurs de band gap obtenues pour la plupart des films stœchiométriques (3,35-3,45 eV).

Photoluminescence des couches quasi-stœchiométriques

La figure 3.11, présente l'évolution des spectres de photoluminescence des couches minces TiO_2 stœchiométriques en fonction de la concentration en dopants. Les nombres présents à côté du pic d'intensité maximale, servent de comparaison ; ils signifient qu'il faut multiplier l'intensité du spectre par la valeur lue pour qu'il soit comparable au spectre portant la valeur 1.

Les pics sont observés aux longueurs d'onde (910, 940), 1093, 1100 et 1360 nm. Ceux localisés à (910, 940), 1093 et 1360 nm sont caractéristiques de l'élément néodyme. Ils correspondent aux transitions optiques du niveau $^4F_{3/2}$ vers les niveaux 4I_j ($j=9/2, 11/2$ et $13/2$) de l'ion Nd^{3+} [48, 59] respectivement. Les pics sont larges et il y a présence de pics qui en général, résultent de l'éclatement par effet stark des niveaux [122], le nombre de pics induits par éclatement des niveaux est faible comparé à ceux rencontrés dans la littérature. Ce manque est le fruit de larges bandes d'impuretés qui modifient la structure électronique des films. Le pic localisé à 1100 nm correspond à celui de la réflexion spéculaire de la source laser, il s'agit de la 3^{ème} harmonique de la longueur d'onde du faisceau laser incident. Le nombre peu élevé de défauts pour la couche dopée 1% Nd conduit à une résolution mieux définie des pics. Le codopage par Nb et Nd conduit à une diminution de l'intensité du pic de photoluminescence, la décroissance étant plus marquée avec l'augmentation du

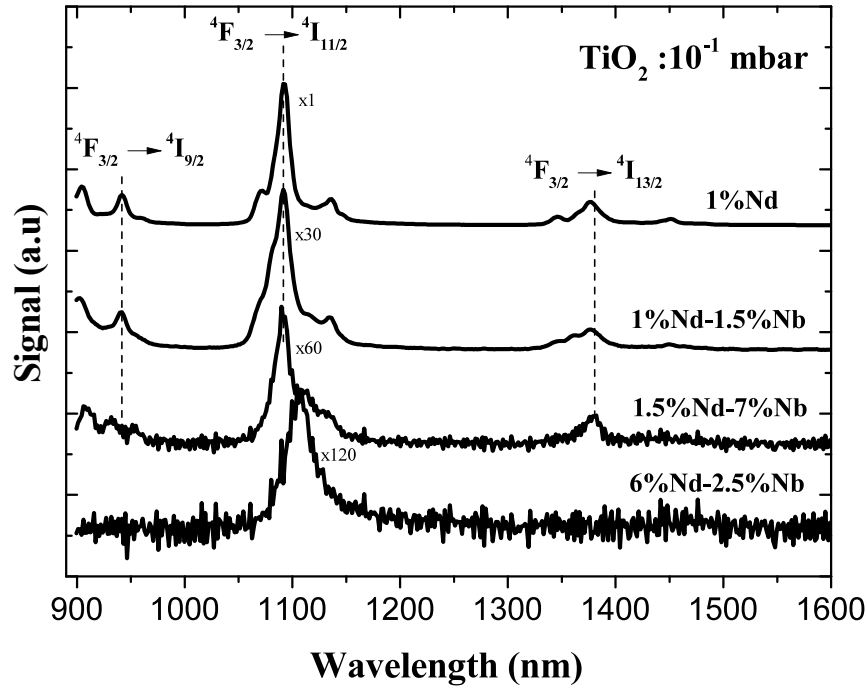


FIGURE 3.11 – Spectres de photoluminescence des couches minces de TiO_x ($1,95 \leq x \leq 2,00$) dopées 1%Nd, 1%Nb, 1%Nd-1,5%Nb, 1,5%Nd-7%Nb et 6%Nd-2,5%Nb, obtenues à 700°C.

nombre d'atomes Nb. Cette réduction est la conséquence du changement de l'environnement des ions Nd^{3+} . Aussi, l'augmentation de la concentration en Nb conduit à l'élargissement de la bande d'énergie des niveaux Nb dans la bande interdite ; une partie des photons émis depuis le bas de la bande de conduction vers le niveau $^4F_{3/2}$, serait absorbée par les phonons. Il pourrait également y avoir formation des ions Nd^{2+} suite au transfert d'un électrons depuis les niveaux Nb^{5+} vers les ions Nd^{3+} , la présence des ions Nd^{2+} décroît l'intensité de photoluminescence [34, 123]. En Effet, la réduction de l'ion Nd^{3+} conduit à l'élargissement de son rayon ionique, les orbitales des ions résultants, sont plus éloignées du noyau et formeront par rapprochement des structures de bandes dont les niveaux d'énergie sont légèrement au dessus de ceux des ions Nd^{3+} . Les niveaux $^4F_{3/2}$ des ions Nd^{3+} seraient localisés en dessous de ceux correspondants au ions Nd^{2+} d'où la baisse de la photoluminescence. L'extinction de photoluminescence est observée pour les couches dopées 6%Nd-2,5%Nb. Les pics observés sur le spectre proviennent de la source laser, cette extinction résulte d'une concentration très élevée de dopants néodyme, ce constat est général à la plupart des éléments de terre rare qui au dessus d'une certaine limite de concentration dans une matrice, favorisent un transfert d'énergie entre ions voisins, accroissant la probabilité d'annihilation ou de transfert non radiatif, par rencontre avec des impuretés.

Les travaux de Le Boulbar et al [59] montrent que le transfert d'énergie de la matrice anatase vers les ions néodyme, se fait soit par transfert direct non radiatif de la bande de conduction vers les niveaux Nd^{3+} ou soit par relaxation multiphonon de la bande de conduction vers des niveaux d'énergie excitoniques localisés en

dessous de la bande conduction. Nous avons utilisé d'autres sources d'énergie pour exciter les échantillons : une source laser à azote 337 nm (3,68 eV) et le quadruplé du laser Nd :YAG 266 nm (4,66 eV). Les transitions caractéristiques de l'émission des ions néodyme ont été observées par excitation au laser azote mais, avec des intensités plus faibles que celles obtenues avec la diode électroluminescence. Le bruit de fond du laser azote peut expliquer la baisse de l'intensité, cette décroissance d'intensité peut également traduire l'existence d'impuretés entre les niveaux d'énergie 3,68 eV et 3,37 eV de la structure. Aucune photoluminescence n'a été observé avec le laser Nd :YAG qui a l'énergie la plus élevée (4.66 eV), cela peut être due à la durée d'impulsion trop courte du laser et à la thermalisation des électrons.

Photoluminescence des couches TiO_x dopées 1%Nd-1%Nb obtenues pour des valeurs intermédiaires de pression partielle d'oxygène

La figure 3.12 présente l'évolution des spectres de photoluminescence des couches dopées 1%Nd-1%Nb en fonction de la pression partielle d'oxygène. L'intensité des spectres de photoluminescence diminue avec l'augmentation de la concentration en lacune d'oxygène et l'extinction survient pour des ratios $O/Ti \leq 1,80$.

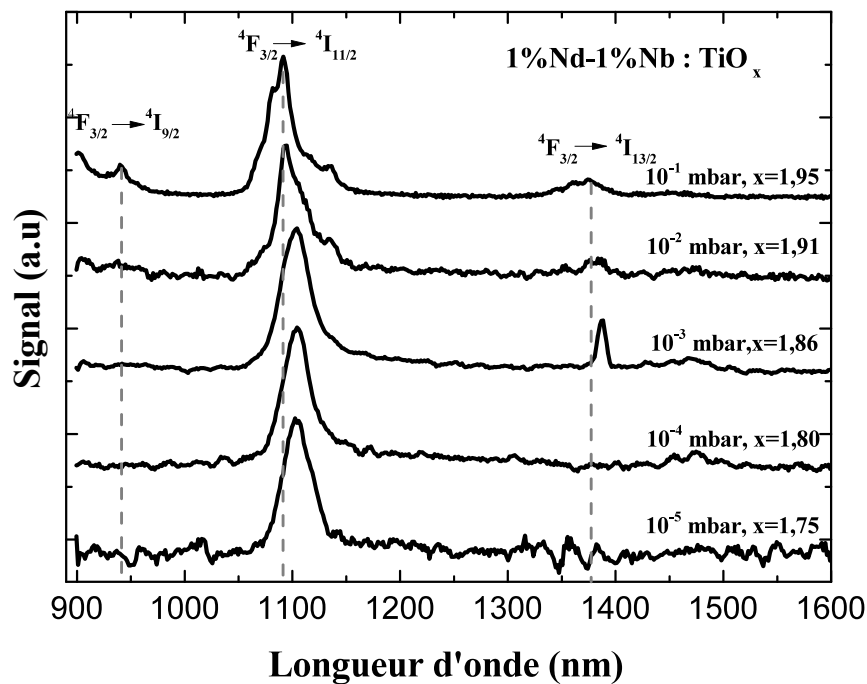


FIGURE 3.12 – Spectres de photoluminescence des couches minces de TiO_x ($1,95 \leq x \leq 2,00$) dopées 1%Nd, 1%Nb, 1%Nd-1,5%Nb, 1,5%Nd-7%Nb et 6%Nd-2,5%Nb, obtenues à 700°C de température de substrat.

Puisque la concentration en ions Nd^{3+} ou Nb^{5+} n'évolue pas, la décroissance est due à la formation des

bandes d'impuretés des ions Ti^{3+} et des lacunes d'oxygène. A 10^{-2} mbar, les bandes d'impuretés sont étroites et la proportion de photons qu'elles absorbent, est minime d'où la persistance des différentes transitions du néodyme dans les films. Pour cette valeur de pression, la diminution de l'intensité de photoluminescence affecte beaucoup plus les transitions ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, cela donne de l'information sur la localisation des niveaux d'énergies des ions Ti^{3+} et F^+ . Puisque toutes les émissions ont pour origine le niveau ${}^4F_{3/2}$, la perturbation par les ions Ti^{3+} , bien que présente, n'a pas grand effet. Par contre, l'imprécision des pics situés à 910 et 940 nm, laisse penser que les centres F^+ seraient proches des niveaux ${}^4I_{9/2}$ de l'ion Nd^{3+} . La disparition totale de ces pics pour la couche obtenue à 10^{-3} mbar de pression partielle d'oxygène, valide cette hypothèse ; à cette pression, les niveaux ${}^4I_{9/2}$ et ${}^4I_{1/2}$ de l'ion Nd^{3+} , seraient perturbés par l'élargissement de la bande d'impuretés occupée des centres colorés. Ce constat est d'autant vrai que la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ est observée avec un shift vers les grandes longueurs d'onde. Les couches déficitaires en oxygène ($1,50 \leq O/Ti \leq 1,80$) présentent des spectres identiques à celui de la couche stœchiométrique dopée 6%Nd-2,5%Nb, le quenching dans ce cas est dû au chevauchement de la bande d'impureté des niveaux F^+ avec la bande de valence de TiO_x et/ou celle des impuretés donneuses avec la bande de conduction. De ce fait, il n'y a pas excitation puisque la plupart des niveaux d'impuretés sont remplis. Dans le cas où il y a émission du rayonnement, la structure de bande des niveaux accepteurs serait la cause de l'extinction de photoluminescence. En effet, le nombre élevé de centre F^+ conduirait à la formation d'une large bande qui perturberait les états fondamentaux des ions Nd^{3+} empêchant les électrons émis depuis le niveau ${}^4F_{3/2}$ de les atteindre.

3.6 Propriétés électriques des couches minces TiO_x dopées Nd et/ou Nb

Dans cette partie, les propriétés électriques des couches minces sont décrites ainsi que leurs évolutions en fonction de la température et de la concentration en dopants. Une explication des mécanismes de conduction qui ont lieu au sein des couches est donnée. Les valeurs de mobilité et de concentration des porteurs obtenues par effet Hall, viennent compléter et surtout valider les interprétations faites précédemment.

3.6.1 Résistivité à température ambiante

La résistivité à température ambiante est obtenue par la méthode 4 pointes. Les couches présentent un comportement ohmique à cette température : les courbes $I(V)$ sont des droites qui passent par l'origine du repère cartésien. Ces courbes ont permis l'obtention des résistivités des films. Les résultats sont listés dans les tableaux 3.7, 3.8 et 3.9.

Les couches quasi-stœchiométriques de TiO_x ($1,95 \leq x \leq 2,00$) sont isolantes (tableau 3.7), leurs résistances sont supérieures à la valeur limite mesurable par notre appareil de mesure. Le caractère isolant des films est en opposition avec la littérature qui montre que les couches quasi-stœchiométriques de TiO_2 dopées Nb sont

conductrices ($\sim 5.10^{-4}\Omega.cm$) [4, 54, 55]. En effet, l'insertion des dopants donneurs de valence différente de celle du titane a pour but d'améliorer la conductivité par génération d'électrons supplémentaires, on devrait s'attendre à ce qu'il y ait production d'électron par ionisation d'atomes Nd et/ou Nb.

Échantillon	1%Nd O/Ti = 1,95	1%Nb O/Ti = 1,95	1%Nd – 1,5%Nd O/Ti = 1,95	1,5%Nd – 7%Nb O/Ti = 2,00	6%Nd – 2,5%Nb O/Ti = 2,00
R < 1 M Ω					

TABLE 3.7 – Propriétés électriques des couches minces stœchiométriques TiO_x ($1,95 \leq x \leq 2,00$) dopées 1%Nd, 1%Nb, 1%Nd-1,5%Nb, 1,5%Nd-7%Nb et 6%Nd-2,5%Nb.

Le caractère isolant des films signifie qu'une proportion faible de dopants a été activée, que les porteurs de charge libérés ont migré vers les joints de grains où ils sont devenus électriquement neutres [124], ou encore que les électrons libérés sont piégés dans un puit de potentiel. Les niveaux d'énergie du néodyme sont plus éloignés du bas de la bande conduction que les niveaux d'énergie du niobium. Ainsi, les électrons libérés par les niveaux d'énergie Nd n'auraient pas l'énergie suffisante pour migrer vers la bande de conduction. Quoi qu'il en soit, le caractère isolant des couches est synonyme d'une mobilité électronique très faible comme c'est le cas pour les couches minces de TiO_2 stœchiométriques non dopées. Plusieurs études ont montré que cette faible mobilité est la résultante d'un couplage électron-phonon [125].

Le tableau 3.8 donne l'évolution en fonction de la pression partielle d'oxygène, de la résistivité à température ambiante pour les couches dopées 1%Nd-1%Nb. La résistivité décroît lorsque la concentration en lacunes d'oxygène augmente. Cette conductivité résulte de la libération d'un électron par la formation d'une lacune d'oxygène ; l'augmentation de la teneur en lacunes d'oxygène conduit à l'augmentation du nombre d'électrons fournis et donc à l'accroissement de la conductivité électrique. Un résultat similaire a été observé dans la littérature pour les couches TiO_x ($1,75 \leq x \leq 1,98$) non dopées [43]. Les résistivités enregistrées par les auteurs, exceptée celle obtenue pour des couches déposées à 10^{-5} mbar, sont légèrement supérieures à nos valeurs. Cette différence peut être expliquée par l'absence de contact métallique ou, par la présence d'impuretés, qui augmentent la probabilité de diffusion des porteurs de charge.

Échantillon	1%Nd – 1,5%Nb O/Ti = 1,95	1%Nd – 1%Nb O/Ti = 1,91	1%Nd – 1%Nb O/Ti = 1,86	1%Nd – 1%Nb O/Ti = 1,80	1%Nd – 1%Nb O/Ti = 1,75	1%Nd – 1%Nb O/Ti = 1,45
ρ (m $\Omega.cm$)	Isolant	3370,0	346,0	107,0	8,3	0,8

TABLE 3.8 – Propriétés électriques des couches minces de TiO_x ($1,45 \leq x \leq 1,95$) dopées 1%Nd-1%Nb pour toute la gamme de pression partielle d'oxygène.

Les mesures de coefficient de Seebeck sur des couches TiO_x ($1,7 \leq x \leq 2$) non dopées [126], ont montré que les porteurs majoritaires sont les électrons, On peut donc conclure que nos couches ont des électrons comme porteurs de charge majoritaires puisque, les dopants Nd et Nb sont des donneurs. Il vient alors que la contribution des centres F^+ à la conductivité est moindre pour cette gamme de pression. La réduction de la résistivité par rapport aux couches non dopées pourrait être due à la compétition entre mouvement opposé d'électrons et de trous. L'augmentation de la conductivité pour les couches obtenues à 10^{-5} mbar traduirait alors une nette prédominance pour un type de porteurs de charge.

Les résistivités électiques des couches très déficitaires en oxygène ($1,45 \leq O/Ti \leq 1,55$) sont listées dans le tableau 3.9. Les valeurs sont comparables à celles reportées par Le Boulbar et al [5] pour les couches non dopées obtenues dans des conditions de croissance similaires. Le dopage n'altère donc pas la résistivité, les porteurs de charge générés par les dopants sont infimes si elles existent. Les travaux de Le Boulbar et al montrent que les films $TiO_{1,5}$ sont de type p lorsqu'ils sont non dopés et de type n lorsqu'ils sont dopés par le niobium à hauteur de 3%, ce qui prouve que la contribution des centres F^+ à la conductivité devient prépondérante pour la concentration en lacunes d'oxygène correspondante.

Échantillon	1%Nd $O/Ti = 1,50$	1%Nb $O/Ti = 1,50$	1%Nd – 1%Nb $O/Ti = 1,45$	1%Nd – 5%Nb $O/Ti = 1,55$	3,5%Nd – 1,5%Nb $O/Ti = 1,55$
ρ (m $\Omega.cm$)	3,3	1,3	0,8	1,4	1,0

TABLE 3.9 – Propriétés électriques des couches minces de TiO_x ($1,45 \leq x \leq 1,55$) déficitaires en oxygène et dopées 1%Nd, 1%Nb, 1%Nd-1%Nb, 1%Nd-5%Nb et 3,5%Nd-1,5%Nb.

Les valeurs obtenues sont également comparables à celles obtenues par Dabney et al [56], Tonooka et al [54], et Furubayashi et al [55] ; $3.10^{-4}\Omega.cm$, $6,7.10^{-4}\Omega.cm$ et $2 - 3.10^{-4}\Omega.cm$ respectivement, pour les couches quasi-stœchiométriques dopées Nb à des concentrations comprises entre 2-6%. Les films obtenus par Dabney et al et Furubayashi et al, ont été obtenus pour une pression partielle de $1,3.10^{-5}$ mbar tandis que ceux obtenus par Tonnoka et al ont été réalisés à une pression partielle d'oxygène de $1,3.10^{-3} - 1,3.10^{-4}$ mbar. De plus, certains de leurs films ont subi des recuits sous vide, à des pressions $< 10^{-5}$ mbar. Dans de telles conditions, il n'est pas exclu que les films qu'ils aient obtenus, soient déficitaires en oxygène ; la résistivité mesurée, serait le résultat de la génération d'électrons par la réduction des atomes Nb et par la formation de lacunes d'oxygène.

3.6.2 Thermoconductivité des couches minces de TiO_x très déficitaires en oxygène $1,45 \leq O/Ti \leq 1,55$

Dans cette section, les mesures de résistivités en fonction de la température sont discutées. Les mécanismes de conduction électrique des régions singulières des courbes sont expliqués sur la base des références de la littérature. Nous présenterons uniquement les mesures de conductivités électriques des couches très déficitaires en oxygène ($1,45 \leq O/Ti \leq 1,60$) et dopées 1%Nd, 1%Nb, 1%Nd-1%Nb, 1%Nd-5%Nb, 3,5%Nd-1,5%Nb. Nous avons commencé par décrire la courbe de résistivité en fonction de la température de couche non dopée $TiO_{1,6}$, cela nous a servi de base pour la compréhension des mécanismes de conduction électrique qui ont lieu au sein des couches contenant des impuretés.

Propriétés électriques des couches minces $TiO_{1,45-1,5}$

La courbe de thermoconductivité du $TiO_{1,45}$ a été obtenue pour la première fois par Le Boulbar [37]. Il a comparé cette courbe avec celles des phases magnéli Ti_nO_{2n-1} obtenues par Bartholomew et al [127]; il n'y avait pas de correspondance, cependant, la courbe de thermoconductivité du $TiO_{1,45}$ avait la même allure que celles des phases Ti_6O_{11} et Ti_5O_9 (figure 3.13). Ces dernières phases ont la particularité de présenter des discontinués à partir de certaines valeurs la température. L'unique discontinuité pour notre film s'observe à la température de 120 K et est marquée par un saut de résistivité de 3 ordres de grandeur. Cette discontinuité est semblable à celle rencontrée dans la magnétite Fe_3O_4 [128], et porte le nom de transition de Verwey en référence à celui qui la découvre et expliquée pour la première fois. La plupart des références utilisées dans cette section sont donc en lien avec les travaux faits sur la magnétite car bon nombres d'études ont été entreprises pour ce composé, en vue d'expliquer la transition de Verwey.

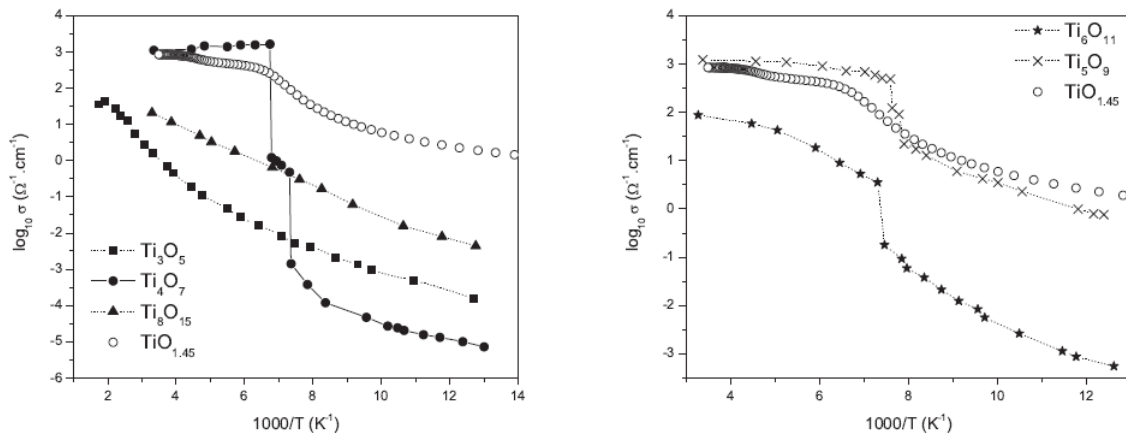


FIGURE 3.13 – Comparaison de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour les phases Magnéli et Ti_3O_5 avec le films $TiO_{1,45}$ [37].

La revue de Walz [129] qui trace l'histoire, le concept et les principales interprétations validées et non validées des propriétés physiques autour de la transition a été d'un grand appui. D'après cette revue, plusieurs similitudes font penser que la transition observée dans notre couche est une transition de Verwey. Tout d'abord, l'existence de juxtaposition de points, et de sphères demi-entières obtenues par des analyses de microscopie électronique à transmission, a montré que nous étions en présence d'un doublement du réseau de la cellule. Le même constat a été fait pour la magnétite au dessus de la température de transition et il a été montré que cet effet disparaissait à basse température traduisant un changement de symétrie cristalline. Certains auteurs ont également montré que le transport de charge dans la magnétite pouvait être comparable à celui d'une conduction électrique assurée par les polarons ou les bipolarons. Selon Verwey, l'existence de cette transition serait due à la présence d'éléments chimiques de valences différentes qui occupent pour certains des sites différents et pour d'autres des sites équivalents. Dans le cas de la magnétite, il s'agit des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} , les ions Fe^{2+} occupent les sites tétraédriques de la structure inverse spinelle tandis que les ions Fe^{3+} occupent simultanément les sites octaédriques et tétraédriques. La conductivité élevée dans ces matériaux est due à un échange d'électrons entre les 2 ions et est thermiquement activée dans l'intervalle de température 4-300 K. La transition observée à 120 K est la conséquence de la réduction de la mobilité des porteurs, provoquée par le refroidissement. Verwey conclut que , l'occupation des sites tétraédriques et octaédriques par les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} est faite de manière aléatoirement pour $T > T_v$, et qu'ils deviennent ordonnés pour $T < T_v$ marquant un changement de symétrie cristalline.

Mott [130] a particulièrement décrit le comportement électrique des matériaux amorphes qui contiennent des éléments de transition et qui possèdent simultanément un niveau d'énergie donneur et un niveau d'énergie accepteur. Il relate dans son article les propriétés de transport d'un système polaronique en insistant sur le comportement des porteurs de charge à très basses températures. Selon lui, la conductivité électrique dans un tel système serait proportionnelle au terme :

$$C \exp(-2\alpha R) \exp(-W/kT) \quad (3.3)$$

avec $W = \frac{1}{2}W_D + W_H$ où, W_D est l'énergie de saut entre état donneur et W_H l'énergie de polarisation, R la distance entre les cations et α la longueur de localisation. D'après Mott lorsque persiste dans un même matériau un niveau donneur et un niveau accepteur, il est probable que certains donneurs perdent leur électrons au profit des accepteurs, ce qui fait que la conduction dans la bande d'impuretés donneuse résulte du saut d'un électron d'un niveau occupé vers un niveau libre. On assiste alors à une conduction par effet tunnel où, le passage de l'électron d'un site à l'autre requière une énergie W_D . Cette hypothèse sous entend qu'il n'y a pas réorganisation des états électroniques suivant le modèle de structure de bande, ce qui voudrait dire que les états dans les niveaux donneurs sont délocalisés, d'où l'existence d'état polarisé où l'énergie nécessaire pour la polarisation est W_H . Ainsi, puisque nous avons démontré la présence d'un niveau donneur et de niveau

accepteur dans les films de TiO_x déficitaires en oxygène, les travaux de Mott nous seront utiles pour la suite.

La figure 3.14 présente la courbe de thermoconductivité d'une couche mince $TiO_{1,6}$ déposée sur Al_2O_3 à $700^\circ C$ sous 10^{-6} mbar. Elle présente 3 régions différentes ; une région de basses températures de 33 à 95 K, une région intermédiaire de 95 à 145 K et une région de hautes températures de 145 K à 300 K. La similitude du saut de résistivité observé dans la région intermédiaire avec celui observé dans la magnétite, amène à considérer que les mécanismes décrits par Verwey pour la magnétite sont valables pour notre couche. Pour les films $TiO_{1,6}$, la présence de lacunes d'oxygène prouve la réduction des ions Ti^{4+} en ions Ti^{3+} . De ce fait et par rapprochement avec l'interprétation de Verwey, la conduction électrique dans le film $TiO_{1,6}$ est le résultat d'un transfert électronique entre ions Ti^{4+} et Ti^{3+} pour toute la plage de température étudiée.

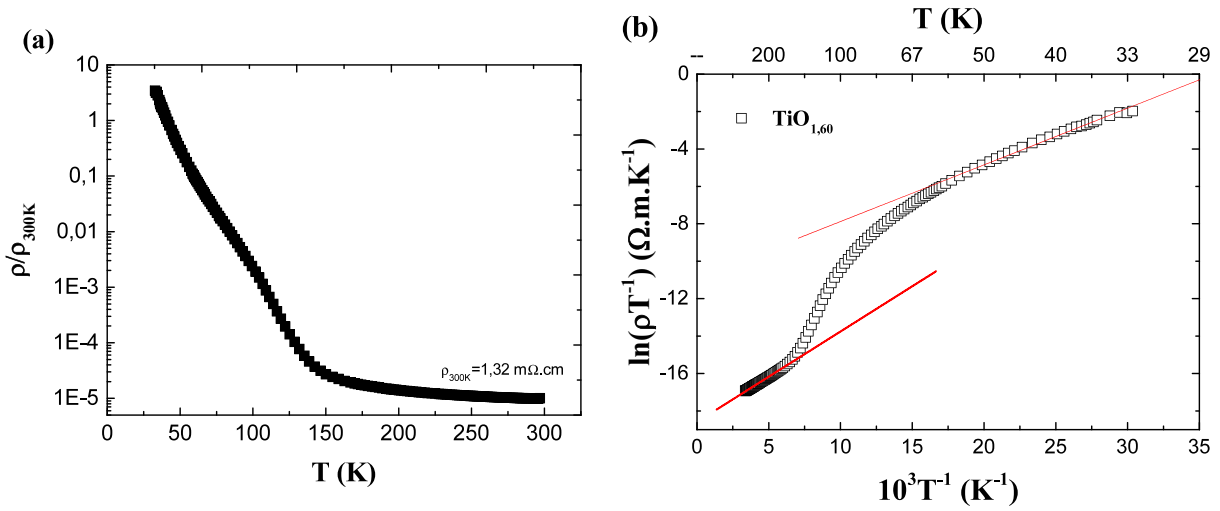
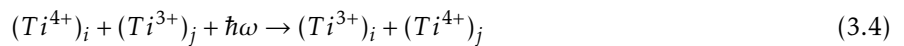


FIGURE 3.14 – Résistivité en fonction de la température d'une couche mince de TiO_x ($O/Ti = 1,6$) non dopée

En assumant qu'à température ambiante, certains électrons sont passés de la bande de valence au centre F^+ ou des niveaux donneurs vers la bande de conduction ou encore des niveaux donneurs vers les accepteurs, la conductivité serait alors due au mouvement des porteurs dans la bande de conduction et dans les bandes d'impuretés. L'interaction électron-électron ou encore électron-phonon est à prendre en compte pour mieux expliquer le comportement des courbes de thermoconductivité. La plupart des études sur TiO_2 font état d'une conduction électrique induite par les petits polarons et/ou de type variable range hopping [63, 64, 65, 125, 131]. Dans la formulation polaronique, le transfert d'un électron se fait suivant les équations suivantes :



Où i et j représentent les sites dans lesquelles sont rencontrés les ions tandis que $\hbar\omega$ est l'énergie associée aux phonons. La conductivité dans un système polaronique est thermiquement activée et décrite par l'équation 6.

$$\rho = \rho_0 T \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.6)$$

E_a désigne l'énergie d'activation thermique, k_B la constante de Boltzman et ρ_0 un facteur exponentiel qui dépend de la nature du phonon engagé ainsi que de la manière dont l'électron se meut dans le puit de potentiel (adiabatique ou non-adiabatique). La région de haute température de la courbe présentée à la figure 3.14 est simulée de façon efficace avec l'équation 7. L'énergie d'activation et le facteur pré exponentiel déduit sont de 0,037 eV et de $8,61.10^{-7} \Omega.cm$ respectivement, la valeur de ρ_0 obtenue est du même ordre de grandeur que les valeurs théoriques qui la situe entre 10^{-6} et $10^{-5} \Omega.cm$.

$$\rho_0 = \frac{1}{\nu_0 N e^2 R^2 C (1 - C)} \exp(2\alpha R) \quad (3.7)$$

$\nu_0 = 10^{13} s^{-1}$, $R = N^{-1/3}$, N , e et C représentent la fréquence du phonon optique, la distance moyenne entre atome de titane, la concentration des atomes de titane, la charge électronique et la proportion d'ions Ti^{3+} . $N \simeq 4,30.10^{22} at/cm^3$ d'après les analyse RBS, la proportion en cations réduits est déterminée dans l'approximation où nous savons que la formation d'une lacune d'oxygène conduit à la transformation de 2 ions Ti^{4+} en 2 ions Ti^{3+} selon l'équation :



La proportion d'ions Ti^{3+} est de 82% si l'on tient compte du ratio $O/Ti = 1,6$. Par considération des valeurs précédentes, on obtient $\rho_0 = 1,04.10^{-5} \Omega.cm$ si l'on suppose que le saut de polaron se fait de manière adiabatique $\exp(-2\alpha R) = 1$. La différence entre les 2 valeurs de facteur pré-exponentiel montre que nous sommes en présence d'un mécanisme non adiabatique dans lequel la longueur de localisation est $\alpha = 4,37 nm^{-1}$ et le rayon du polaron est de 0.12 nm d'après l'équation 9 :

$$r_p = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} \frac{R}{2} \quad (3.9)$$

Le rayon du polaron et la longueur de localisation obtenus sont quasiment identiques et 4,5 fois moins élevés respectivement que celles des couches de TiO_2 dopées Nb [63]. La fraction élevée d'ions Ti^{3+} ainsi que le confinement quantique peuvent expliquer cette différence ; il est également possible d'envisager que dans cette intervalle de température, il y ait formation de bipolarons (paires $Ti^{3+} - Ti^{3+}$) au lieu de polarons. La deuxième alternative prévaut car elle explique la présence des points juxtaposés observés en microscopie électronique à transmission.

La région intermédiaire est caractérisé par un saut de la résistivité de 3 ordres de grandeur. Cette transition décroît progressivement de 145 K à 135 K, présente un point d'inflexion en 120 K, ce qui signifie qu'elle est du second ordre ou d'ordre supérieur. Dans l'approximation ordre-désordre de Verwey, cette région marque la région de coexistence entre phase ordonnée et phase désordonnée. Ainsi, les bipolarons seraient ordonnés sur des distances faibles : on est donc en présence de bipolaron liquide, c'est à dire que dans cette plage de température, il y aurait dans le films des régions ou l'on peut distinguer les sites occupés par les ions Ti^{4+} et Ti^{3+} . La littérature manque d'information sur le mécanisme de conduction qui a lieu dans cette région.

La région de basses températures est le siège d'un ordre structural : bipolaron solide. Dans cette plage de température, les bipolarons seraient ordonnés ; dans le cas du Ti_4O_7 , les chaines $Ti^{3+} - Ti^{3+}$ d'une part et Ti^{4+} d'autre part, sont alternées consécutivement. Au moins 2 mécanismes doivent être utilisés pour interpréter la conduction dans cette partie. La même tendance a été observée pour le composé Fe_3O_4 et les mécanismes de conduction par effet tunnel d'électrons incohérents et d'excitation intra ionique, ont été employés pour expliquer le mécanisme de conduction aux températures très basses [66, 129, 130], la résistivité dans cette région est de type variable range hopping et proportionnelle au terme

$$\exp(2\alpha R + \frac{W_D}{p^3 k_B T}) \quad (3.10)$$

qui devient

$$\exp(2,95(\alpha R)^{3/4} + (\frac{W_D}{k_B T})^{1/4}) \quad (3.11)$$

lorsque $p^4 = 3W_D/2\alpha R k_B T$ [130].

L'application de l'équation 11 donne des valeurs de W_D de l'ordre de 10^{-5} eV. Le résultat est en accord avec la littérature qui prévoit que $W_D \rightarrow 0$ lorsque $T \rightarrow 0K$. Les électrons effectue donc indéfiniment des mouvements de va et vient dans les puits de potentiel.

Si l'on considère que le matériau est le siège d'une conduction de type variable range hopping, la conduction électrique est donnée par l'équation 12 [63].

$$\rho = \rho_0 T^{2s} \exp[(\frac{T_0}{T})^s] \quad (3.12)$$

La figure 3.15 présente les courbes obtenues pour $s = \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$. Les valeurs $s = \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$ correspondent à une conduction par saut aléatoire dans un système à 2D (figure 3.15b) et 3D (figure 3.15c) respectivement, tandis

que pour $s = \frac{1}{2}$ (figure 3.15a), la conduction par saut aléatoire est influencée par l'interaction coulombienne. Les courbes de la figure 3.15 ont une tendance similaire, on ne peut donc conclure. Dans l'approximation d'une conduction tridimensionnelle de type Mott (figure 3.15c), le terme $T_0 = \frac{18a^3}{k_B N(E_F)}$ permet de calculer les coefficients de transport pour les régions de hautes et basses températures. Ces derniers sont listés dans le tableau 3.10.

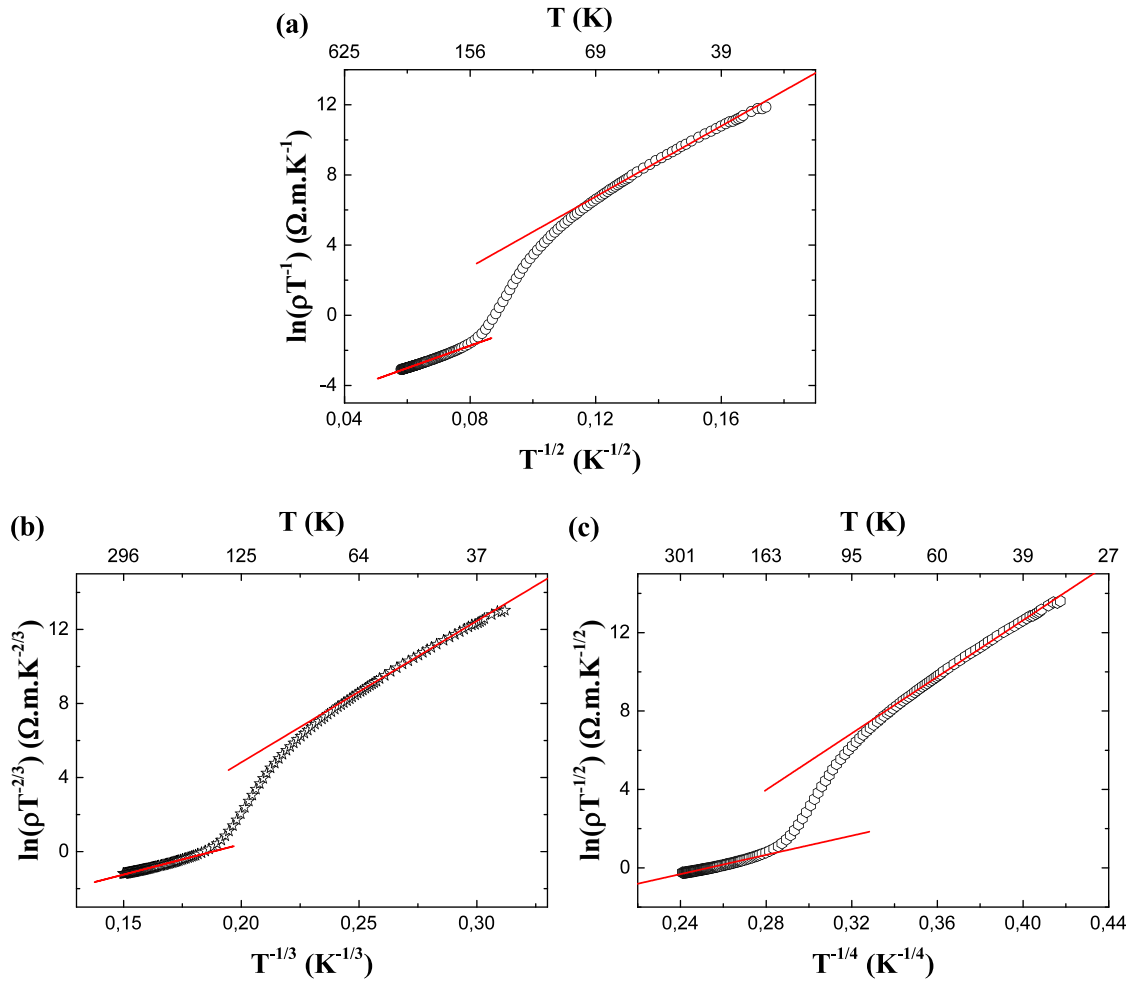


FIGURE 3.15 – Résistivité en fonction de la température de la couche $TiO_{1,6}$ dans le cas d'une conduction de type VRH

T (K)	T_0 (K)	$R_H \alpha$	Δ_H (eV)
145-300	$3,9 \cdot 10^5$	2,25	0,038
32-75	$2,7 \cdot 10^7$	9,20	0,039

TABLE 3.10 – Coefficient de transport d'une conduction de type variable range hopping pour le film $TiO_{1,6}$ déposé à 700°C

$R_H \alpha = \frac{3}{8} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4}$ et $\Delta_H = \frac{1}{4} k_B T \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4}$ représentent la distance et l'énergie de saut entre sites d'énergie quasi équivalentes. Si l'on fait donc abstraction de la polarisation, la conduction (dans les bandes d'impuretés) se déroulerait par saut entre voisins éloignés, localisés en des sites d'énergies équivalentes ; la distance de saut entre les sites diminuerait avec la baisse de température. Cette interprétation pourrait expliquer la fluctuation et la diminution de la mobilité d'un ordre de grandeur entre les 2 différentes plages de température. Cependant, elle ne permettrait pas de comprendre la transition observée.

La figure 3.16 présente l'évolution de la résistivité en fonction de la nature et de la concentration en dopants pour les couches minces très déficitaires en oxygène. Le saut de résistivité à la transition diminue avec l'ajout de dopant, il est de $8.10^{-3} \Omega.cm$ lorsque l'on ajoute du Nb à hauteur de 1% et disparaît complètement par ajout de 1%Nd ou de codopage par les 2 éléments. Cette extinction semble être indépendante de l'évolution de la concentration en oxygène pour des ratios $1,45 \leq O/Ti \leq 1,60$, ce qui signifie qu'elle ne dépend que de la nature du dopant ; La différence de numéro atomique des dopants doit en être la cause. Ainsi, le changement observé est le résultat d'une diffusion de phonon par insertion d'atomes lourds.

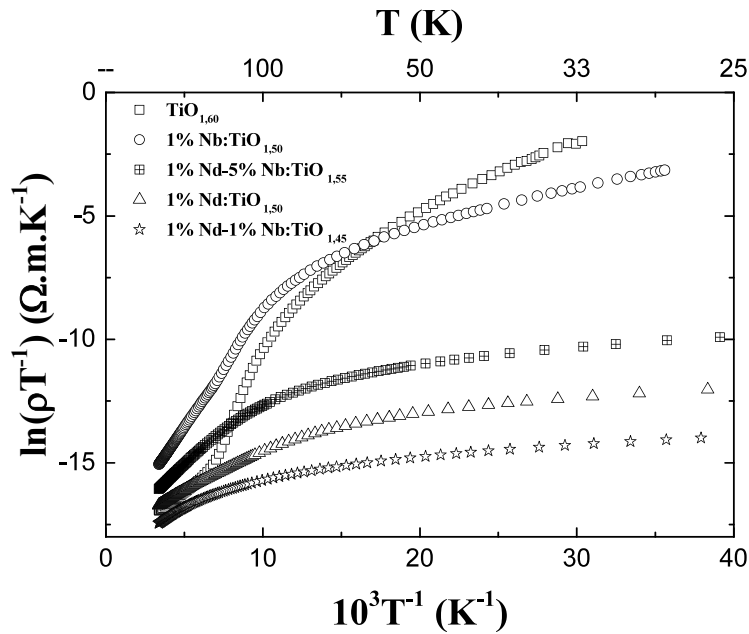


FIGURE 3.16 – Résistivité en fonction de la température des couches minces de TiO_x ($1,45 \leq x \leq 1,60$) dopées 1%Nd, 1%Nb, 1%Nd-1%Nb, 1%Nd-5%Nb et 3,5%Nd-1,5%Nb, obtenues à 700°C.

Thermoconductivité de la couche $TiO_{1,50}$ dopée 1% Nb

Les courbes de thermoconductivité de l'échantillon dopé 1% Nb sont présentées à la figure 3.17. Dans l'approximation d'une conduction polaronique (figure 3.17a), la région de transition est localisée autour de 112 K, il y a décalage de la transition vers les températures basses. Un shift similaire a été observé dans la magnétite [128, 132]; les auteurs se sont accordés à dire qu'il s'agit d'un changement lié à la modification de la structure cristalline, plus précisément, à des contraintes exercées dans le cristal par les atomes étrangers. Nous avons montré au travers des analyses de DRX qu'une seule phase (la nouvelle phase) persistait sur les diffractogrammes quelle que soit la concentration en dopants pour les couches TiO_x ($1,45 \leq x \leq 1,60$), la plupart des ions Nd^{3+} ou Nb^{5+} seraient en substitution aux ions Ti^{4+}/Ti^{3+} . La variation du saut de résistivité ainsi que le shift ne peuvent être expliqués que par la modification de la distance des liaisons atomiques suite à l'insertion du niobium. Il vient alors que, de part leurs rayons ioniques légèrement supérieurs et leurs masses atomiques plus élevées, les atomes Nb ralentissent la propagation des phonons.

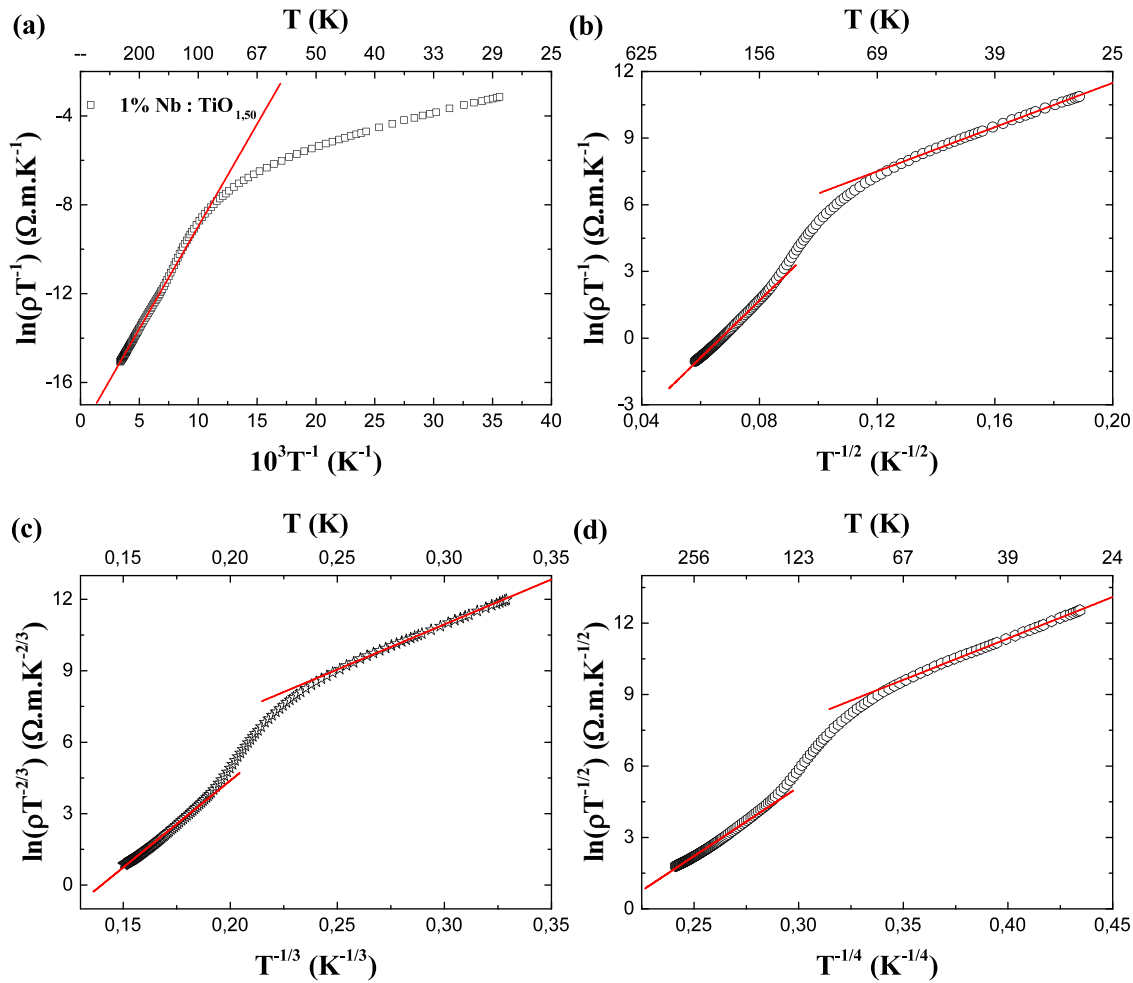


FIGURE 3.17 – Résistivité en fonction de la température de la couche mince 1%Nb- $TiO_{1,50}$ dans le cas d'une conduction polaronique(a) et dans le cas d'une conduction de type VRH (b,c,d)

Shlenker et al [66] ont trouvé que l'énergie d'activation diminuait lorsque le Ti_4O_7 était dopé au vanadium, ils conclurent qu'il s'agit d'une diminution de l'énergie de liaison des bipolarons lorsqu'il sont proches des impuretés vanadium et que dans ce cas, la conduction électrique est la somme de 2 contributions : une conduction due aux bipolarons intrinsèques $Ti^{3+} - Ti^{3+}$ et une autre due aux bipolarons extrinsèques $Ti^{3+} - V^{4+}$ (équation 13). Selon les auteurs, l'énergie de liaison de la paire $Ti^{3+} - V^{4+}$ est inférieure à celle de la paire $Ti^{3+} - Ti^{3+}$.

$$\rho = \rho_{0_i} \exp\left(\frac{E_{a_i}}{K_B T}\right) + \rho_{0_e} \exp\left(\frac{E_{a_e}}{K_B T}\right) \quad (3.13)$$

avec $\rho_{0_e} \leq \rho_{0_i}$. De manière similaire avec l'hypothèse de Shlenker et al, il y aurait dans notre cas, formation de liaisons $Ti^{3+} - Nb^{4+}$ ou $Ti^{3+} - Nb^{5+}$. L'énergie de ces liaisons serait plus intense que celle de la liaison $Ti^{3+} - Ti^{3+}$ puisque l'énergie d'activation croît avec l'insertion du niobium. D'autre part, les rayons des ions V^{4+} , Ti^{4+} , Ti^{3+} , Nb^{5+} et Nb^{4+} en coordinence 6 ont pour valeurs $r_{V^{4+}}(72pm) < r_{Ti^{4+}}(74,4pm) < r_{Ti^{3+}}(81pm) < r_{Nb^{5+}}(78pm) < r_{Nb^{4+}}(82pm)$. Le rayon ionique de l'ion V^{4+} est plus petit que celui de l'ion Ti^{3+} et leur différence de masse est petite. Ainsi, l'insertion d'ions V^{4+} engendre au sein de la matrice Ti_4O_7 favorise l'augmentation de la vitesse de propagation des phonons. Par contre, les rayons ioniques des ions Nb^{4+} et Nb^{5+} sont plus proches et leurs masses sont quasiment le double de celui de l'ion Ti^{3+} . La contrainte moins importante avec l'insertion du niobium traduit le fait que la masse des dopants est l'un des paramètres qui influencent la transition de Verwey.

Une approche mathématique similaire à celle qui a été faite pour la couche de $TiO_{1,6}$, conduit une énergie d'activation $E_a = 0,080eV$, un facteur pré-exponentiel de $1,46.10^{-6}\Omega.cm$. Le facteur pré-exponentiel calculé dans le cas d'une conduction adiabatique est $1,71.10^{-5}\Omega.cm$ si l'on suppose que la concentration en cations reste identique et que la proportion d'ions Ti^{3+} est de 90%. La différence prouve une fois de plus que la conduction est non adiabatique et dans ce cas, la longueur de polarisation est de $\alpha = 4.31nm^{-1}$, le rayon de polarisation reste inchangé $r_p = 0,12nm$. Si l'on suppose que l'énergie de liaison E_b entre bipolaron ne varie pas, l'augmentation de l'énergie d'activation traduirait le fait qu'il y aurait augmentation de l'énergie de saut Δ entre les bipolarons localisés dans des sites d'énergie équivalentes puisque pour les bipolarons, $E_a = E_b + \Delta$.

La transition qui paraît non perceptible dans le cas d'une conduction polaronique (figure 3.17 a), le devient lorsque l'on trace les courbes de thermoconductivité suivant l'équation 12. Toutefois, la similitude des courbes des figures 3.17b ; 3.17c, et 3.17d ne permet pas une fois de plus d'arriver à une conclusion.

Thermoconductivité des couches très déficitaires en oxygène ($O/Ti \leq 1,6$) et contenant du néodyme

La figure 3.18 présente l'évolution de la résistivité en fonction de la température des couches contenant du néodyme, la région intermédiaire a complètement disparu ou est présente dans une plage de température petite. La transition si elle a lieu est du premier ordre. Le rayon ionique (112 pm) et la masse atomique du néodyme sont de loin supérieurs à celles des autres ions ou atomes présents dans le film, il y aurait donc une baisse significative de la quantité de phonons en présence d'ions néodyme. L'absence de discontinuité peut alors s'expliquer par le changement de nature des phonons ; en ajoutant Nd, on serait passé des phonons optiques aux phonons acoustiques. Si c'est le cas, les analyses de spectroscopie Raman pourraient les mettre en évidence. Ainsi, les vibrations très faibles du réseau entraînent un ordonnancement très lent des paires $Ti^{3+} - Ti^{3+}$, $Nd^{3+} - Ti^{3+}$ et ions Ti^{4+} , d'où l'absence de transition perceptible. Le codopage par Nd et Nb produit le même effet, ce qui est évident si l'on suit la logique de ce qui a été dit, l'augmentation de la concentration en dopant en addition à une concentration minimale de 1%Nd, figera d'avantage le matériau.

Cette hypothèse est confirmée par la figure 3.19 qui présente les courbes de thermoconductivité dans le cas d'une conduction par saut aléatoire. On remarque sur les figure 3.19a, 3.19b, et 3.19c qu'il y a effectivement transition mais dans un intervalle de température réduit, cette dernière disparaît avec le codopage. Bien qu'il parait impossible de définir le mécanisme de conduction des couches, les courbes de la figure 3.19 montrent que la conduction de type VRH n'est observée qu'au très basse température ; c'est dans dire dans la plage de température où les phonons sont quasi-inexistants.

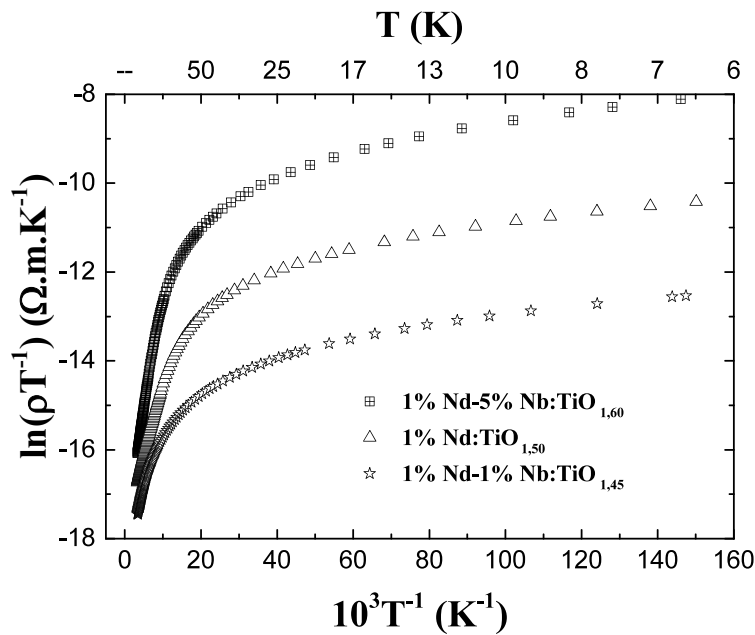


FIGURE 3.18 – Résistivité en fonction de la température des couches minces contenant du Nd, obtenues à 700°C.

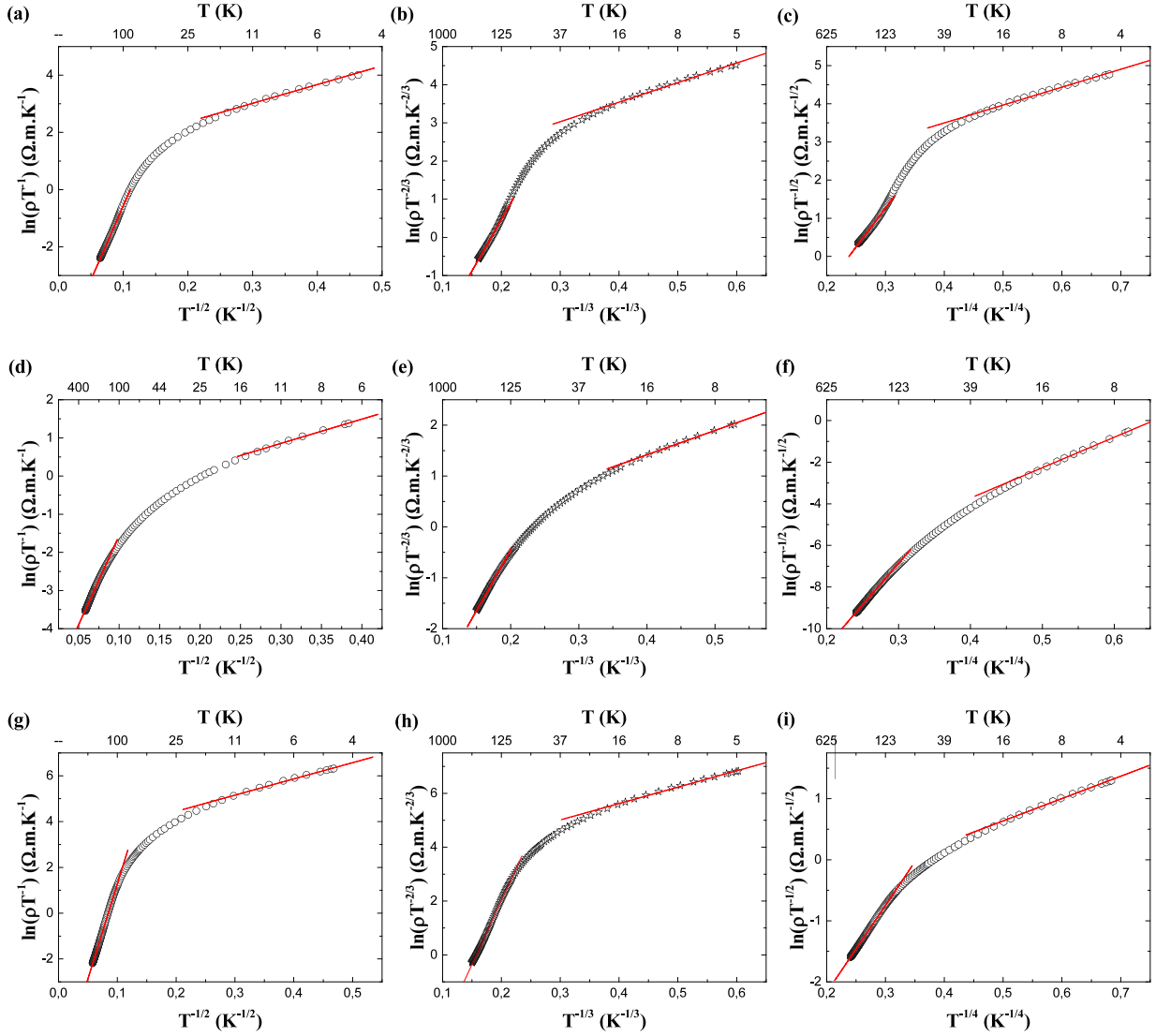


FIGURE 3.19 – Résistivité en fonction de la température de des couche 1%Nd- $TiO_{1,50}$ (a,b,c), 1%Nd/1%Nb- $TiO_{1,45}$ (d,e,f) et 1%Nd/5%Nb- $TiO_{1,45}$ (g,h,i) dans le cas d'une conduction de type VRH

Les opérations mathématiques similaires à celles qui ont été faites pour la couche non dopée et celle dopée uniquement Nb, conduisent à des valeurs d'énergie d'activation et de facteurs pré-exponentiels, listés dans le tableau 3.11.

Les valeurs d'énergie d'activation sont plus basses que celle enregistrée pour la couche dopée Nb. Il y a donc réduction de l'énergie de saut entre les sites d'énergie équivalentes. Cela est dû au fait que la répulsion entre ions Nd^{3+} et Ti^{3+} est moins intense que celle qui a lieu entre ions Nb^{5+} et Ti^{3+} ou Ti^{3+} et Ti^{3+} . En d'autre terme, l'énergie de polarisation W_H au voisinage des ions Nb^{5+} , Nd^{3+} , et Ti^{3+} suivrait les relations $W_{Nb^{5+}} > W_{Nd^{3+}}$ et $W_{Nb^{5+}} > W_{Ti^{3+}}$. Tandis que l'énergie de saut W_D suivrait la relation $W_{Nb^{5+}-Ti^{3+}} > W_{Ti^{3+}-Ti^{3+}}$ et $W_{Nd^{3+}-Ti^{3+}} < W_{Ti^{3+}-Ti^{3+}}$. il faut également noter que le nombre de bipolarons ou de polarons par unité de volume est plus élevé en présence de Nd et l'ajout de Nb contribue à la diminution de ce nombre. En effet, Ko-

Échantillon	1%Nd O/Ti = 1,50	1%Nd – 1%Nb O/Ti = 1,45	1%Nd – 5%Nb O/Ti = 1,55	3,5%Nd – 1,5%Nb O/Ti = 1,55
E_a (eV)	0,029	0,029	0,048	–
ρ_0 ($\mu\Omega.cm$)	3,460	0.879	1,750	–
α (nm^{-1})	7,000	5,000	3,000	–
r_p (nm)	0.120	0,120	0.120	–

TABLE 3.11 – Propriétés électriques de la région de haute température des couches minces TiO_x ($1,45 \leq x \leq 1,60$) déficitaires en oxygène et dopées 1%Nd, 1%Nb, 1%Nd-1%Nb, 1%Nd-5%Nb et 3,5%Nd-1,5%Nb.

bayashi et al [133] ont montré que la région basse température était constituée de paires $Ti^{3+} - Ti^{3+}$ localisées et que cette localisation s'atténuait progressivement avec l'augmentation de la température. L'influence de la concentration en paires $Ti^{3+} - Ti^{3+}$ a un effet considérable sur la conductivité électrique. Ce processus peut être une des raisons de la variation de la résistivité électrique dans la région de haute température lorsque l'on ajoute des dopants ; l'autre raison étant la variation de la concentration en oxygène, qui impose que les couches ayant le plus grand nombre de lacunes d'oxygène soit plus conductrices. En effet, si l'on considère une concentration équivalente de dopants Nb et Nd pour un film déficitaire en oxygène $TiO_{1,6}$ et que les dopants ont la même probabilité d'occuper les sites Ti^{3+} ou Ti^{4+} , il vient que, pour satisfaire l'électroneutralité globale du système, la substitution du Nb^{5+} ou Nd^{3+} aux ions Ti^{4+} engendre la réduction d'ions Ti^{4+} , tandis que leurs substitutions aux ions Ti^{3+} conduit à l'oxydation des ions Ti^{3+} pour le Nb^{5+} et laisse la structure inchangée dans le cas du remplacement par l'ion Nd^{3+} . En conclusion, il y aurait plus d'ions Ti^{3+} en présence de Nd qu'en présence de dopants Nb, car la concentration en ions Ti^{4+} est minoritaire (au plus 18 %) dans les composés très déficitaires en oxygène. La proportion des ions Ti^{3+} des couches dopées Nd serait également supérieure à celle des couches non dopées qui possèdent une concentration équivalente de lacunes d'oxygène.

3.7 Conclusions

Dans cette partie, nous avons présenté les propriétés électriques et optiques des couches minces de TiO_x ($1,45 \leq x \leq 2,00$) déficitaires en oxygène et/ou dopées par Nb et/ou par Nd. L'objectif principal était d'étudier l'influence de la concentration en oxygène et de la concentration en dopant sur les couches minces obtenues par ablation laser pulsé. Nous avons distingué les couches quasi-stœchiométriques ($1,95 \leq x \leq 2,00$), les couches obtenues pour des valeurs intermédiaires de pression partielle d'oxygène ($1,75 \leq x \leq 1,91$) et les couches très déficitaires en oxygène ($1,45 \leq x \leq 1,60$).

Les couches quasi-stœchiométriques ont en commun une grande transparence dans le visible et des bandes interdites proches de celle de l'anatase. Les études de DRX ont effectivement montré des orientations préférentielles selon les plans (004) parallèles à ceux du substrat. Les analyses de résistivité à température ambiante, ont montré que les films étaient isolants quelles que soient la nature et la concentration des dopants utilisés, ce qui a conduit à la conclusion de l'existence d'un couplage électron-phonon intense dans les films. La

photoluminescence réalisée sur les couches stœchiométriques a permis de mettre en évidence le caractère luminescent des films et a montré l'atténuation de l'intensité de photoluminescence avec l'insertion de Nb, ainsi que le quenching pour une concentration élevée en Nd.

Nous avons élaboré des couches TiO_x dopées 1%Nd-1%Nb pour des valeurs de pressions partielles d'oxygène (10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} et 10^{-6} mbar). Les analyses de transmission faites sur ces films ont montré qu'ils présentent des similitudes avec des couches non dopées, les bandes interdites déduites ont montré une décroissance monotone avec l'augmentation de la teneur en lacunes d'oxygène. Cependant, les analyses de DRX ont révélé des écarts par rapport la littérature, la singularité marquante était la présence de la nouvelle phase dans la couche déposée à 10^{-5} mbar de pression partielle d'oxygène. Cette observation a permis de mieux comprendre les phénomènes conduisant à la formation de la nouvelle phase qui est généralement obtenue aux pressions plus basses. La conductivité électrique des films augmente avec l'augmentation du nombre de lacunes d'oxygène, elle est la somme d'une contribution due aux lacunes d'oxygène et d'une contribution due aux dopants. Les études de photoluminescence sur ces couches mettent en évidence la décroissance de l'intensité de photoluminescence avec la baisse de la pression partielle d'oxygène. L'évolution de l'intensité de photoluminescence a renseigné sur la localisation des centres F^+ , ces derniers seraient localisés au même niveau que les niveaux fondamentaux de l'ion Nd^{3+} .

Une attention particulière a été accordée aux couches très déficitaires en oxygène ($1,45 \leq O/Ti \leq 1,55$). Les diffractogrammes de ces films présentent une orientation préférentielle à la valeur angulaire $38,3 \leq 2\theta \leq 38,8^\circ$. Nous sommes arrivés à la conclusion que cette phase résulte de la déformation du réseau par les lacunes d'oxygène et/ou par l'insertion de dopants. Ces films présentent des transmissions optiques très faibles ($\leq 20\%$) et des shifts du front d'absorption vers les longueurs d'onde courtes que nous avons attribué à l'élargissement des bandes d'impuretés donneuses et accepteuses. Les analyses de thermoconductivité réalisées uniquement sur ces couches ont mis en évidence l'existence ou pas d'une transition de Verwey dont l'ordre et la température de transition (112 K- 120 K), dépendent de nature du dopant inséré. La conclusion a été que, la propagation des phonons est perturbée par l'insertion des atomes de numéro atomique plus élevé que celui des ions titane et par l'intensité de la liaison entre les ions titane et les atomes étrangers.

En définitive, les couches étudiées peuvent trouver des applications dans plusieurs domaines s'ils sont réalisés dans des conditions de croissances bien précises. Elles ne sont malheureusement pas destinées aux applications photovoltaïques en tant qu'oxyde transparent conducteur, pour la simple raison qu'aucune d'entre elles ne présente simultanément, une grande transparence $> 90\%$ et une grande conductivité électrique ($10^4 S.cm$); les couches quasi-stœchiométriques dopées 1%Nd, 1%Nd-1%Nb, peuvent agir comme couches de conversion de photons de grande énergie, mais ces dernières, ne présentent pas, les caractéristiques recherchées qui

étaient de concilier dans une même couche, grande transparence, grande conductivité électrique, et conversion photoniques. Les couches très déficitaires en oxygène peuvent être utilisées comme électrodes transparentes en face arrière des cellules photovoltaïques ou comme matériau de base pour la fabrication des cellules photovoltaïques Gratzel. La conductivité électrique élevée et la nature semi-conductrice des couches très déficitaires en oxygène pourraient conduire à d'excellentes propriétés thermoélectriques. Une partie des résultats relatifs au codopage Nd/Nb des couches minces TiO_x présentées dans ce chapitre a fait l'objet d'une publication qui est donnée en annexe B.

La thermoélectricité fera l'objet d'étude dans le chapitre suivant et l'étude concernera les cobaltites de calcium.

Chapitre 4

Couches minces thermoélectriques de cobaltite de calcium

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, les propriétés principales des couches minces de cobaltite de calcium seront présentées. La croissance des films a été réalisée par ablation laser pulsé, à partir d'une cible de céramique de composition stœchiométrique $Ca_3Co_4O_9$ et, l'ajustement du déficit en oxygène (valeur de x) a été contrôlé par le choix de la valeur de la pression partielle d'oxygène dans l'enceinte d'ablation. Ainsi, dans un raisonnement analogue à ce qui a été fait pour l'oxyde de titane, la pression partielle d'oxygène a été modulée entre 10^{-6} et 10^{-1} mbar et les couches obtenues ont fait l'objet d'analyses diverses. L'objectif principal est d'étudier leurs propriétés thermoélectriques. Notre stratégie a consisté à élaborer des couches déficitaires en oxygène ; ce qui conduit à modifier les proportions d'ions Co^{4+} et Co^{3+} . Le tableau suivant récapitule les conditions de croissance utilisées pour la croissance des films dont les propriétés seront présentés dans la suite.

Cible	substrat	P(O_2) (mbar)	Ts (°C)
$Ca_3Co_4O_9$	Si, SiO_2/Si	10^{-1}	25, 300, 500, 700
	Al_2O_3 , SiO_2/Si	10^{-2}	300, 700
	Si, SiO_2/Si	10^{-6}	25, 300, 500, 700

TABLE 4.1 – Conditions de croissance des films dont les propriétés sont présentées dans le chapitre

Nous présentons dans ce qui suit, les analyses morphotructurales, de composition, électriques et thermo-électriques des films d'oxyde de cobalt et de calcium possédant des compositions différentes en oxygène. Pour la suite, une nomenclature est proposée, l'acronyme CCO désignera l'oxyde de cobalt et de calcium quelle que soit sa formulation et, les acronymes CCO349, CCO326, CCO x 12 ; désigneront ceux des phases polymorphes $Ca_3Co_4O_9$, $Ca_3Co_2O_6$, $Ca_xCo_1O_2$ respectivement.

4.2 Effet de la pression partielle d'oxygène sur la composition chimique des couches minces CCO

Dans cette section, nous présentons l'évolution de la composition des films en fonction de la pression partielle d'oxygène. Les pressions partielles d'oxygène de 10^{-1} , 10^{-2} et 10^{-6} mbar ont été utilisées pour la croissance des couches. Les paramètres de croissance (distances cible-substrat, fluence) retenus pour la croissance des couches d'oxyde de titane, ont été appliqués pour la croissance des couches minces d'oxyde de cobalt et de calcium. L'uniformité du cratère d'ablation et l'absence de défauts surfaciques sur les films ont confirmé ce choix. Les dépôts ont été réalisés à des températures de substrat différentes dans le souci d'améliorer la cristallinité des films.

4.2.1 Films obtenus à 10^{-1} mbar

La figure 4.1 présente les spectres RBS des couches obtenues à 10^{-1} mbar et déposées sur substrat Si. Il n'y a pas d'interdiffusion entre le film et le substrat pour l'ensemble des films puisque le front de montée du Si de la courbe expérimentale est confondu avec celui de la courbe fittée.

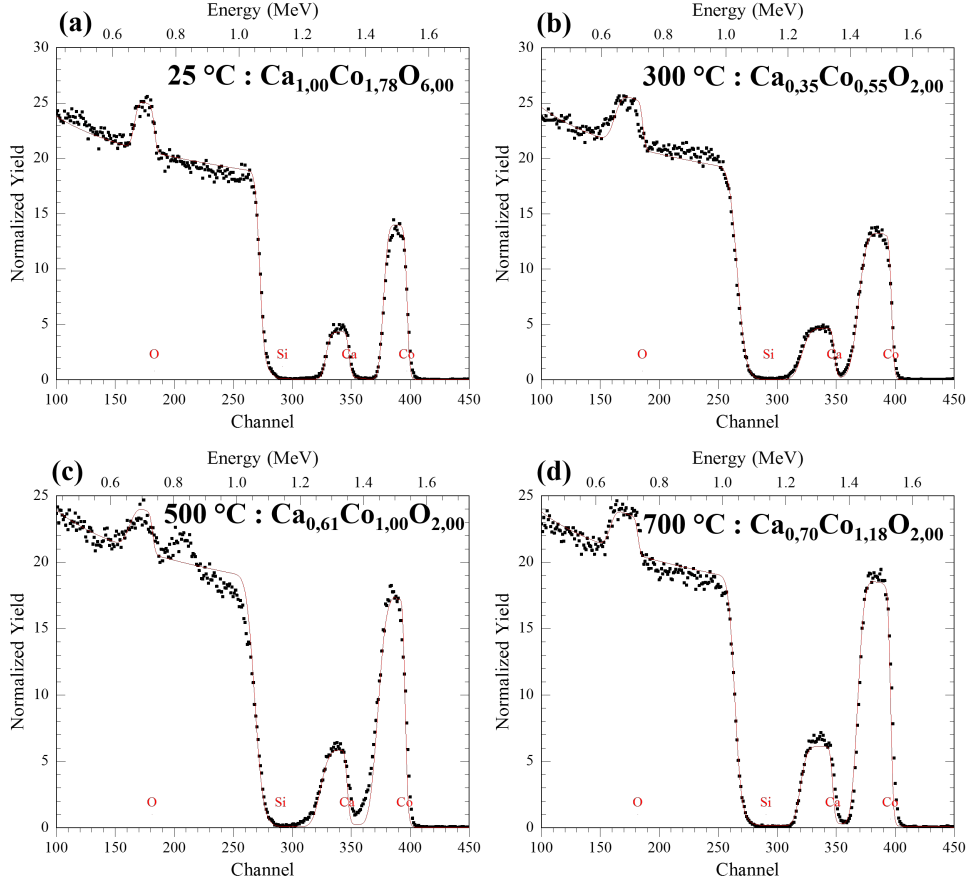


FIGURE 4.1 – Spectres RBS des couches obtenues à 10^{-1} mbar ; films déposés sur substrat Si

Les spectres sont convenablement fittés lorsque les valeurs nominales de Co et de Ca s'écartent de celles des phases CCO349. Les compositions déduites pour les couches déposées à 300, 500 et 700°C se rapprochent de celles de la phase Ca_xCoO_2 (CCOx12), celle du film obtenu à 25°C présente un excédent en atomes d'oxygène, ce qui implique la présence des atomes d'oxygène au niveau des joints de grains liés à la probable absorption d'OH. L'écart par rapport à la stoechiométrie de la phase CCO349 peut être expliqué par l'inhomogénéité en composition de la cible ou la formation de phase ségréguée à la surface de la cible qui conduisent à la formation d'une plume dont la répartition des espèces diffère de celle qui aurait eu lieu dans le vide où le taux de resolidification des espèces à la surface de la cible est moins élevé. La différence de composition observée vis à vis de la température du substrat traduit une différence dans le processus de nucléation. Des compositions similaires ont été obtenues par Moubah et al [78] et Sun et al [80], lors de la croissance des couches minces

de CCO349 par ablation laser pulsé. Cependant, les phases CCOx12 obtenues ne sont présentes que sur les quelques nanomètres adjacents au substrat et servent à relâcher la contrainte entre la phase CCO349 et le substrat. La présence unique de la phase CCOx12 dans nos films montre que la stabilité de cette phase dépend de l'énergie cinétique des particules qui arrivent sur le substrat ; en l'occurrence, les fluences élevées favorisent la formation de cette phase car, contrairement à Moubah et al [78] et Sun et al [80] qui ont utilisés une fluence de $1,2 \text{ J/cm}^2$, nos couches ont été déposées à des fluences de 4 J/cm^2 .

4.2.2 Film obtenu à 10^{-2} mbar et 700°C

A 10^{-2} mbar de pression partielle d'oxygène, le film obtenu à 700°C a une composition qui se rapproche d'avantage de celle de la phase stœchiométrique CCO349. Cependant, afin que le spectre RBS correspondant (figure 4.2) soit convenablement fitté, il a fallu distinguer 2 régions ; une région s'étendant sur quelques nanomètres en dessous de la surface du film de composition $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{11}$ et une région plus épaisse, adjacente au substrat de composition $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_8$. L'enrichissement en oxygène de la partie supérieure du film peut être la conséquence des conditions post-dépôt. En effet, le film a été maintenu 10 min dans les mêmes conditions de croissance que pendant la phase de dépôt.

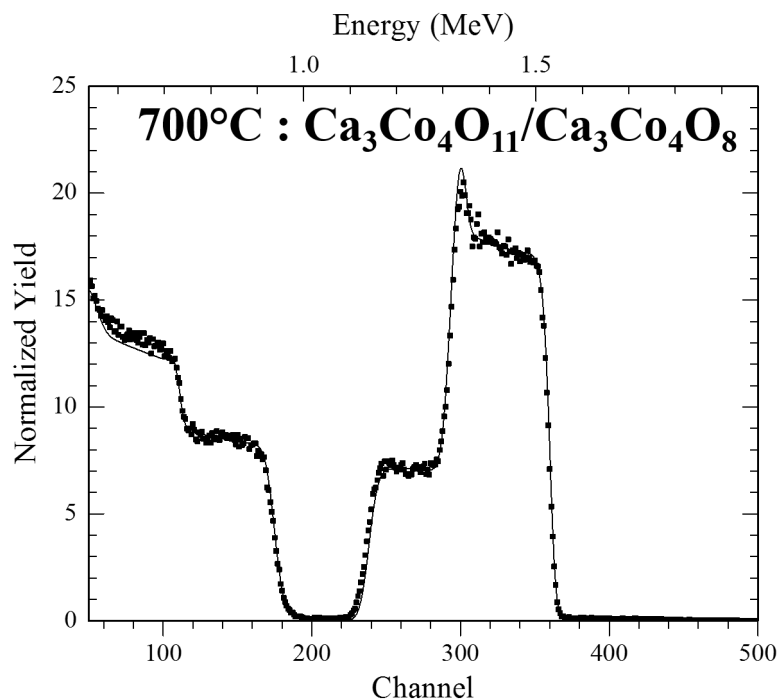


FIGURE 4.2 – Spectre RBS de la couche obtenue à 10^{-2} mbar et 700°C ; le film est déposé sur substrat Al_2O_3

Il y aurait donc eu oxydation des films, ce qui signifierait l'instabilité de ces derniers lorsqu'ils sont soumis à certaine condition de pression et de température. Le déficit en oxygène de la région adjacente au substrat traduit le fait que pour la valeur de pression 10^{-2} mbar et la fluence 4 J/cm^2 , le nombre d'atomes d'oxygène

présents dans l'enceinte a été réduit, si bien que flux d'atomes d'oxygène soit devenu légèrement inférieur à celui nécessaire pour la croissance des couches stœchiométriques. En résumé, la croissance des films de composition $Ca_3Co_4O_9$ surviendrait pour des pressions partielles d'oxygène comprises entre 10^{-1} et 10^{-2} mbar si l'on maintient une fluence laser de $4J/cm^2$ et une température de $700^\circ C$.

4.2.3 Films obtenus à 10^{-6} mbar

Les films obtenus à 10^{-6} mbar ne présentent pas d'interdiffusion avec le substrat (figure 4.3). Les spectres expérimentaux et théoriques se superposent pour des valeurs nominales de 3 et 4 pour les atomes Co et Ca respectivement. Ainsi, ce n'est que la concentration en atomes d'oxygène qui varie.

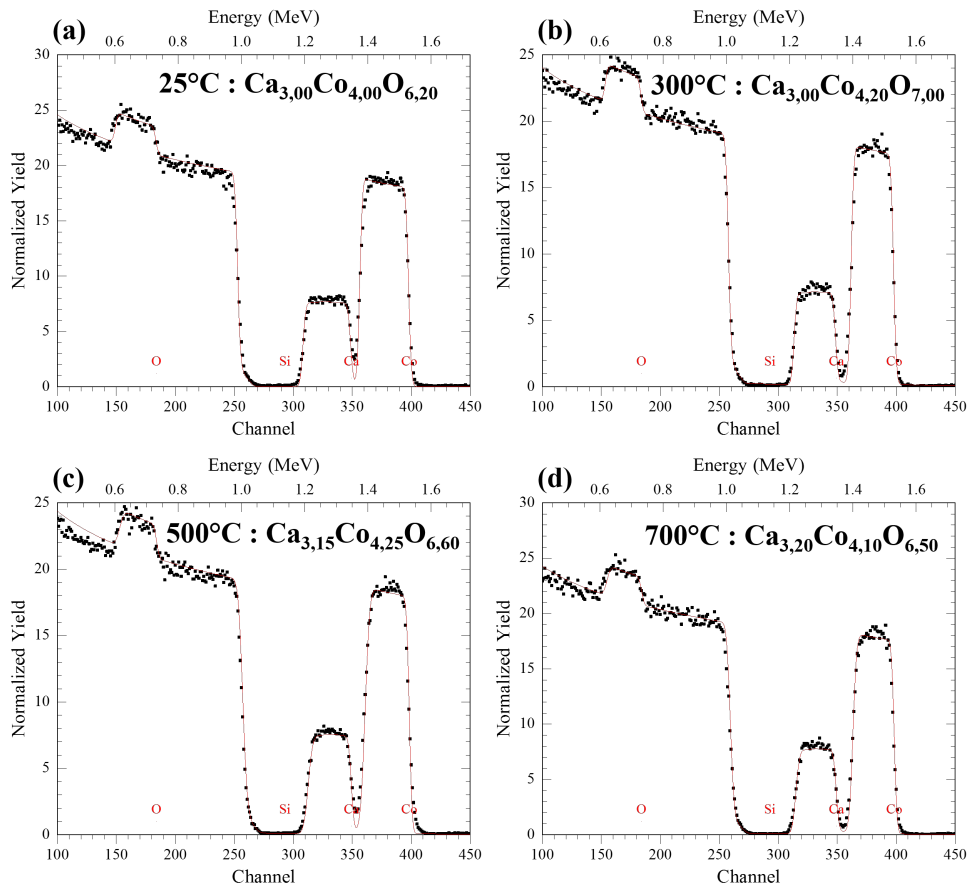


FIGURE 4.3 – Spectres RBS des couches obtenues à 10^{-6} mbar ; films déposés sur substrat Si

Une conclusion identique à celle faite pour les couches de TiO_x déposées à 10^{-6} mbar peut être donnée [104] : les atomes d'oxygène des films CCO proviennent simultanément de la cible et de l'atmosphère d'oxygène de l'enceinte d'ablation ; la pression partielle d'oxygène de 10^{-1} mbar dans l'enceinte d'ablation, favorise une incorporation plus importante d'atomes d'oxygène dans les couches, tandis qu'à 10^{-6} mbar, le flux d'atomes d'oxygène est réduit. Les compositions obtenues ne reflètent pas celles des phases polymorphes connues. Ce point sera discuté à l'issue de l'identification structurale par DRX.

L'ensemble des données sur la composition et l'épaisseur des films de CCO déduites des analyses RBS est synthétisé dans le tableau 4.2.

Cible/Substrat	PO_2 (mbar)	T_S (°C)	Composition	Épaisseur (nm)	O/Ca	O/Co	Ca/Co
$Ca_3Co_4O_9/Si$	10^{-6}	25	$Ca_{3,00}Co_{4,00}O_{6,20}$	150	2,07	1,55	0,75
		300	$Ca_{3,00}Co_{4,20}O_{7,00}$		2,33	1,67	0,71
		500	$Ca_{3,15}Co_{4,25}O_{6,60}$		2,10	1,55	0,74
		700	$Ca_{3,20}Co_{4,10}O_{6,50}$		2,03	1,59	0,78
$Ca_3Co_4O_9/Al_2O_3$	10^{-2}	700	$Ca_{3,00}Co_{4,00}O_{9,50}$	150	3,17	2,38	0,75
$Ca_3Co_4O_9/Si$	10^{-1}	25	$Ca_{1,00}Co_{1,78}O_{6,00}$	150	6,00	3,37	0,56
		300	$Ca_{0,35}Co_{0,55}O_{2,00}$		5,71	3,64	0,64
		500	$Ca_{0,61}Co_{1,00}O_{2,00}$		3,27	2,00	0,61
		700	$Ca_{0,70}Co_{1,18}O_{2,00}$		2,86	1,69	0,59

TABLE 4.2 – Composition des films en fonction de la température de croissance et de la pression partielle d'oxygène

4.3 Propriétés morpho-structurales des couches CCO

Dans cette section, les propriétés morphologiques et structurales des couches minces sont présentées ; les diffractogrammes seront indexés à partir des fiches JCPDS (données en annexe) des composés formés à partir de l'association des éléments présents dans les films, à savoir de l'oxygène, du cobalt et/ou du calcium.

4.3.1 Topographie des couches minces

La figure 4.4 montre les imageries de surface obtenues par microscopie électronique à balayage. La morphologie des films diffère d'une pression partielle d'oxygène à une autre. Quelle que soit la valeur de la pression partielle d'oxygène, les films ont en commun l'absence de défauts surfaciques tels que les gouttelettes et les amas de particules : les paramètres de croissance sont donc optimisés.

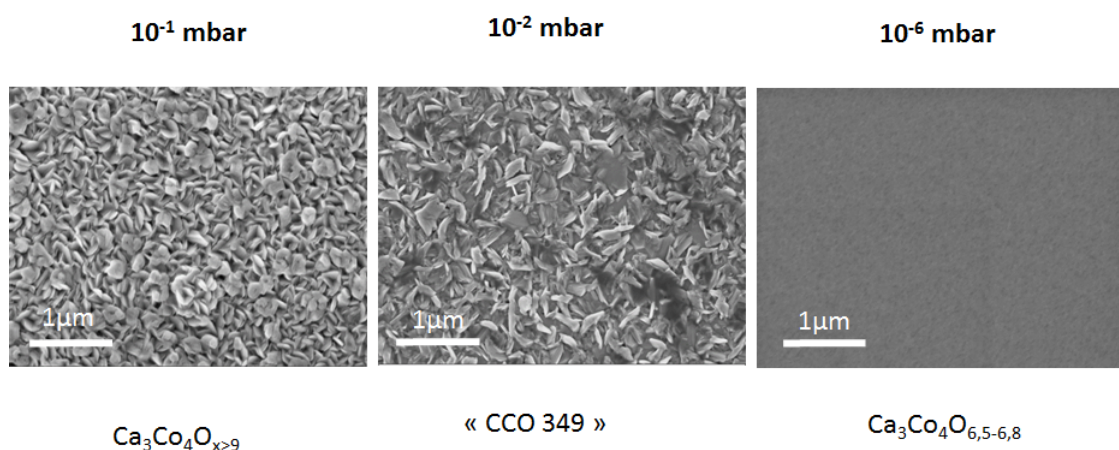


FIGURE 4.4 – Topographie de surface des films obtenus pour des pressions partielles d'oxygène de 10^{-6} , 10^{-2} et 10^{-1} mbar à 700°C

Les images de surface des films concordent avec les interprétations déduites des analyses RBS : la rugosité de surface des films augmente avec l'accroissement de la pression partielle d'oxygène. Il en est de même pour la taille des cristallites qui devient très petites pour des pressions de 10^{-6} mbar. C'est une des conséquences de l'augmentation de l'énergie cinétique des espèces lorsque la pression partielle d'oxygène diminue.

La figure 4.5 montre l'évolution de la morphologie de surface des couches en fonction de la température du substrat pour les films obtenus à 10^{-1} mbar. L'énergie cinétique des espèces étant constante, les changements observés sont le résultat de l'augmentation de l'énergie cinétique de diffusion des atomes lorsqu'ils sont déposés sur le substrat. Les valeurs basses d'énergie de diffusion à la température 25°C favorisent le dépôt aléatoire des atomes sans soucis de la règle de désaccord de maille ; la conséquence est la présence des craquelures qui proviennent du relâchement des contraintes entre le film et le substrat.

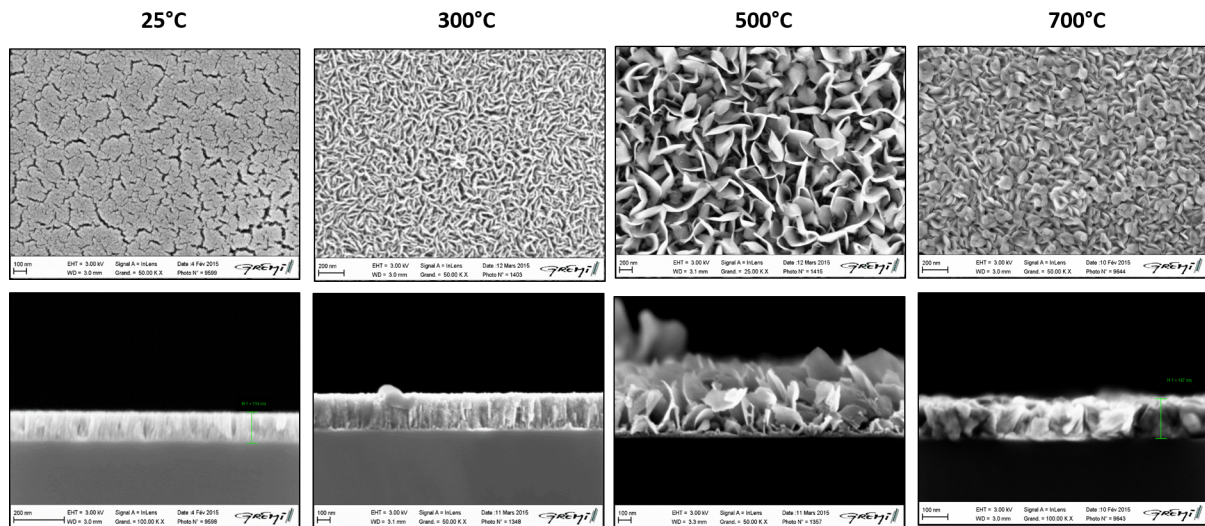


FIGURE 4.5 – Observation par MEB de la surface et section transverse des films obtenus à 10^{-1} mbar pour des températures de substrat de 25, 300, 500 et 700°C

La topographie de surface des films déposés à 300°C et 500°C est améliorée du fait de l'augmentation de l'énergie de diffusion. En effet la croissance hétéroépitaxiale sur Al_2O_3 se fait généralement via le mode Volmer Weber ou d'îlot suite au désaccord de maille entre la phase dans laquelle cristallise le film et le substrat. Moubah et al [78] ont montré que le désaccord de maille entre les blocs $Ca_3Co_2O_3$ et CoO_2 formant la structure de la phase CCO349 est de 4,5% et 1,5% respectivement lorsque le CCO est déposé sur substrat Al_2O_3 . Ceci est à l'origine de la formation de la phase CCOx12.

4.3.2 Structure des films

Propriétés structurales des films déposés à 10^{-1} mbar

La figure 4.6 présente les diffractogrammes des films CCO réalisés à 10^{-1} mbar, l'évolution de la cristallinité en fonction de la température du substrat est mise en évidence ; les films obtenus à 25° et 300°C sont amorphes, tandis que ceux réalisés à des températures plus élevées sont mieux cristallisés. Les pics localisés à 16,54° et 33, 28° peuvent correspondre aux plans (002) et (004) de la phase CCOx12 obtenue par Sun et al [80].

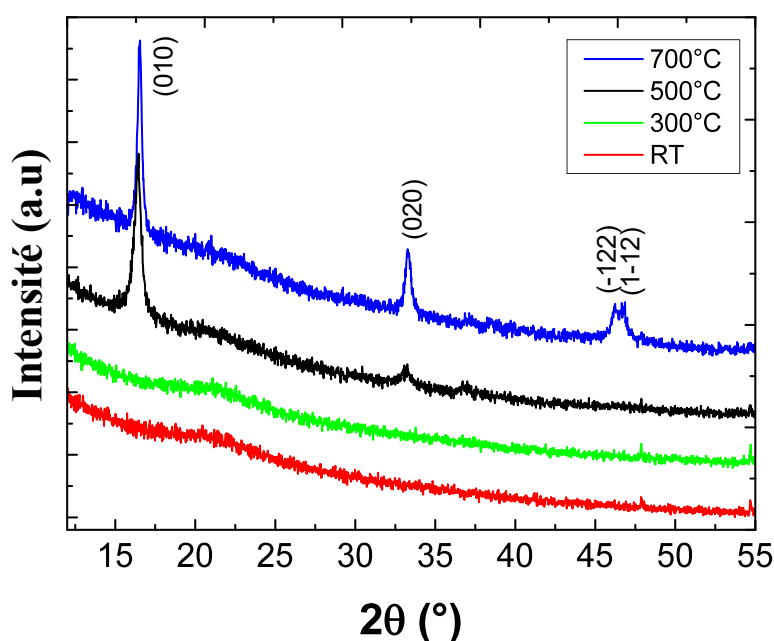


FIGURE 4.6 – DRX des couches minces obtenues à 10^{-1} mbar sur SiO_2/Si pour des températures de 25°, 300°, 500° et 700°C. Epaisseur des films : 300 nm

En effet, d'après Sun et al [80], la croissance de la phase stœchiométrique CCO_{349} sur les substrats de Al_2O_3 est précédé d'une couche de transition qui s'étale sur une dizaine de nanomètre au dessus de la surface du substrat. Cette couche est constituée d'une phase amorphe et de la phase CCO_{x12} qui, selon de l'apport en énergie et de la configuration des atomes qui lui sont adjacents, peut se transformer en la phase CCO_{349} . Les auteurs arrivent à la conclusion que la présence de cette phase est due à l'énergie cinétique élevée des espèces qui arrivent sur le substrat, à l'insuffisance d'atomes d'oxygène ou à la super-saturation des espèces pendant le processus de dépôt.

Le diffractogramme obtenu pour le film déposé à 700° C, peut être indexé avec la fiche JCPDS n° 01-079-6652 qui correspond à la phase $\text{Ca}_{0.47}\text{CoO}_2$; les pics d'intensité maximale de cette phase triclinique sont

localisées aux valeurs angulaires $2\theta = 16,30^\circ$; $32,95^\circ$; $46,23^\circ$ et $46,30^\circ$. La comparaison de ces valeurs avec les nôtres $2\theta = 16,52^\circ$; $33,30^\circ$; $46,20^\circ$ et $46,56^\circ$ montre qu'il y a un décalage vers des grandes valeurs angulaires dans notre cas.

Des analyses supplémentaires doivent être entreprises pour vérifier qu'il s'agit bien de la phase $Ca_{0,47}CoO_2$ puisque la valeur de x dans le composé Ca_xCoO_2 peut prendre des valeurs différentes et que suivant le cas, la structure cristalline n'est pas la même. Dans le cas $Ca_{0,47}CoO_2$, la structure est triclinique et le paramètre de maille suivant c (568,5 pm) est moitié moins élevé que celui des couches Ca_xCoO_2 ($0,15 \leq x \leq 0,4$) à structure hexagonale obtenues par Yang et al [81] pour des couches de CCO dans lesquelles le sodium est substitué par le calcium par la méthode d'échange d'ions.

Propriétés structurales du film déposé à 10^{-2} mbar

Le diffractogramme de la couche mince obtenue à 10^{-2} mbar est présenté à la figure 4.7. Les pics observés correspondent à ceux des phases $Ca_9Co_{12}O_{28}$ (fiche JCPDS n°00-21-0139) et $Ca_3Co_4O_9$ (fiche JCPDS n°00-23-0110) si l'on ne tient compte que de la position des valeurs angulaires. Cependant le rapport entre les intensités des pics montre plutôt un rapprochement avec la phase $Ca_{0,47}CoO_2$ (fiche JCPDS n° 01-079-6652); Le film est donc polyphasé et constitué au moins des phases $Ca_3Co_4O_9$ et Ca_xCoO_2 .

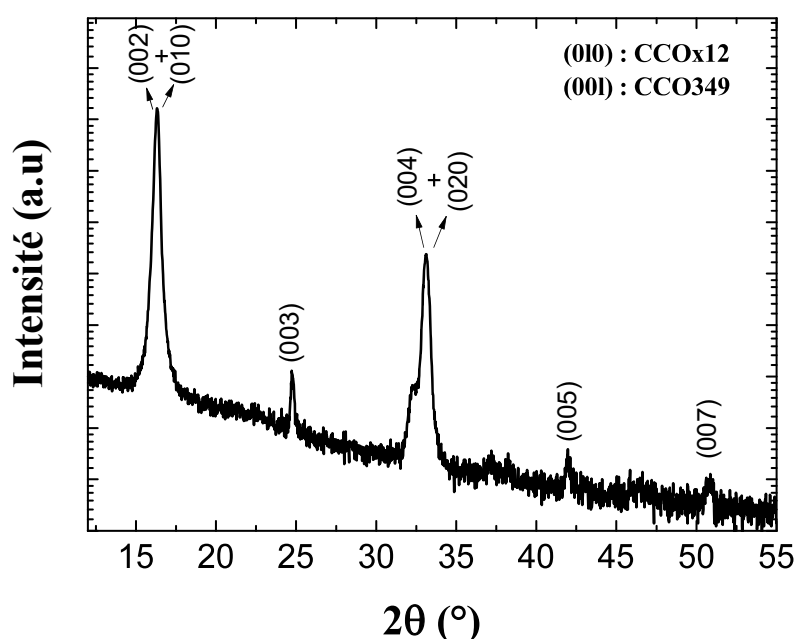


FIGURE 4.7 – DRX du film déposé sur SiO_2/Si obtenu à 10^{-2} mbar et $700^\circ C$

La présence de 2 régions de compositions différentes dans les films peut expliquer cette alternance, il est également possible que nous soyons dans la même configuration que Sun et al [80] où, la phase $Ca_{0,47}CoO_2$ croît en premier lieu pour relâcher la contrainte induite par le désaccord de maille entre le film et le substrat puis suit la croissance de la couche CCO349.

Dans le cas d'une explication par la distinction de 2 régions de compositions différentes ($Ca_3Co_4O_{11}$ et $Ca_3Co_4O_8$), la couche superficielle serait celle qui conduit à la formation de la phase Ca_xCoO_2 car la composition déduite par analyse RBS de cette couche, montre qu'elle est excédentaire en oxygène. La région de composition $Ca_3Co_4O_8$ serait alors celle qui cristallisent suivant les plans cristallographiques de la phase $Ca_3Co_4O_9$. Ainsi, les pics d'intensité maximale correspondraient à la superposition des plans (010) et (001) des phases $Ca_{0,47}CoO_2$ et CCO349 respectivement.

Propriétés structurales des films déposés à 10^{-6} mbar

Les diffractogrammes des films déficitaires en oxygène sont présentés à la figure 4.8. Tout comme dans le cas des films de TiO_x déficitaires en oxygène, l'identification structurale est difficile puisque les diffractogrammes ne présentent qu'un ou 2 pics traduisant la présence probable d'orientations préférentielles dans ces films. On peut noter que la position et l'intensité des pics changent en fonction de la température du substrat, l'influence du substrat est donc non négligeable puisque la composition des films correspondant à ces diffractogrammes, est quasi-identique (figure 4.8).

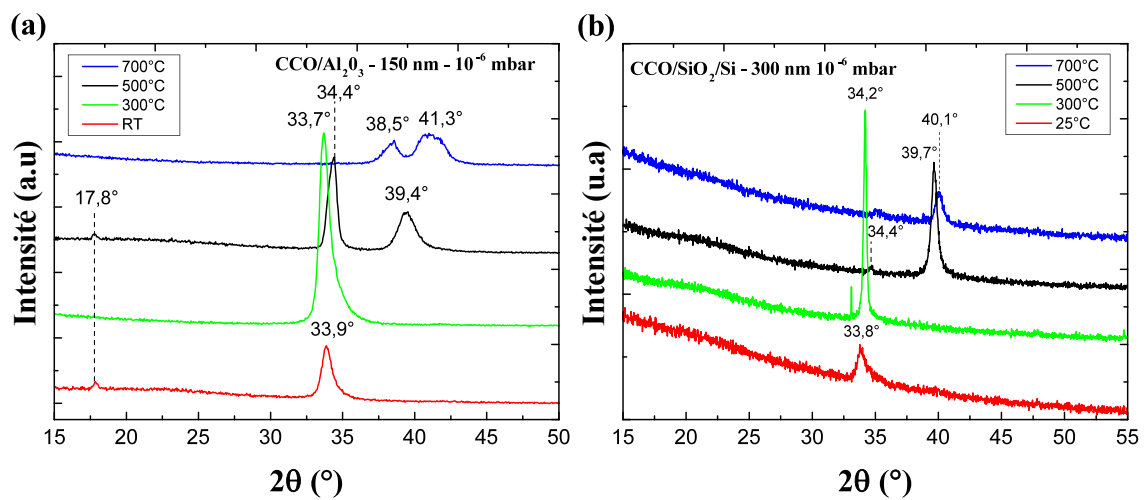


FIGURE 4.8 – DRX des films obtenus à 10^{-6} mbar, déposés sur des substrats (a) Al_2O_3 et (b) SiO_2/Si

Les diffractogrammes des couches réalisées sur substrat Al_2O_3 présentent un rapport signal sur bruit inférieur (absence de rayonnement de freinage) à ceux obtenus pour les couches déposées sur substrat SiO_2/Si . Cela pourrait être également dû à la diffusion plus importante des rayons X par le substrat SiO_2/Si qui traduit des films moins bien cristallisés. La présence du pic à $17,8^\circ$ permet de comparer les positions angulaires des pics du diffractogramme de la couche obtenue à $25^\circ C$ sur Al_2O_3 à ceux de la phase CCO326 dont les positions angulaires des pics sont données par la fiche JCPDS n°00-023-0111.

La fiche JCPDS n°00-023-0111 a été établie d'après les travaux de Woermann et al [134]. Dans leur article, Woermann et al étudient les phases d'équilibre des systèmes $3CaO - 2Co_2O_3$ (CCO349) et $3CaO - Co_2O_3$ (CCO326) obtenues par frittage à partir des poudres de $CaCO_3$ et de Co_3O_4 . D'après leurs travaux, les composés $3CaO - Co_2O_3$ (CCO326) et $3CaO - 2Co_2O_3$ (CCO349) sont stables en dessous de $926^\circ C$ et de $1026^\circ C$ respectivement. Par rapprochement avec les indexations qu'ils ont déduites pour ces différentes phases stabilisées, les diffractogrammes obtenus pour des températures de substrat $25 \leq T_s \leq 500^\circ C$ correspondraient à ceux des films constitués d'une ou du mélange des phase(s) $3CaO - 2Co_2O_3$ (CCO349) et $3CaO - Co_2O_3$ (CCO326) dont les pics d'intensité maximale sont localisés à $33,36^\circ$ et $34,23^\circ$ respectivement.

Les pics d'intensité maximale des couches obtenues à $25^\circ C$ et $300^\circ C$ centrées aux valeurs angulaires respectives de $33,9^\circ$ et $33,7^\circ$ pour les couches déposées sur substrat de saphir ne permettent pas de choisir l'une ou l'autre phase ; dans l'un des cas, il y aurait réduction de la distance inter-atomique, le phénomène inverse serait observé dans l'autre cas. Par contre, le pic localisé à la valeur angulaire $2\theta = 34,2^\circ$ de la couche déposée sur substrat SiO_2/Si à la température de $300^\circ C$, montre que le film cristallise suivant la phase $3CaO - Co_2O_3$ (CCO326) ; ce qui laisse penser que le pic situé à la valeur angulaire $2\theta = 33,8^\circ$ du film obtenu à une température de substrat de $25^\circ C$, serait un décalage vers les grandes valeurs angulaires du pic d'intensité maximale de la phase $3CaO - Co_2O_3$ (CCO326), provoqué par les contraintes exercées au niveau du substrat. Les diffractogrammes des couches obtenues à $500^\circ C$ mettent en évidence le mélange de phases car les pics localisés aux valeurs angulaires $2\theta = 39,4^\circ$ et $39,7^\circ$ correspondent à ceux de la phase $3CaO - 2Co_2O_3$ tandis que ceux localisés en $2\theta = 17,8^\circ$ et $33,4^\circ$ sont ceux de la phase $3CaO - Co_2O_3$. La présence des phases $3CaO - Co_2O_3$ (CCO326) et $3CaO - 2Co_2O_3$ (CCO349) met en évidence la probabilité élevée d'avoir des ions cobalt de valence voisine de 3. Cependant pour être en accord avec les valeurs de composition obtenues en RBS, il faudrait que la proportion de la phase $3CaO - Co_2O_3$ (CCO326) soit en moyenne le double de celle de la phase $3CaO - 2Co_2O_3$ (CCO349) ou, admettre qu'il existe des régions amorphes ou encore que dans certain cas, certains atomes seraient localisés en interstice.

L'inadéquation du diffractogramme de la couche obtenue à $700^\circ C$ avec les indexations de la fiche JCPDS n°00-023-0111 relative à la phase CCO326, montre que les phases précédemment citées ne sont pas stables pour de telles conditions expérimentales. Il y a plutôt ségrégation de phases et cette ségrégation ne se fait

pas de la même manière suivant que les couches soient déposées sur substrat de saphir ou SiO_2/Si . Les pics localisés en $38,5^\circ$ et $41,3^\circ$ (figure 4.8a) correspondraient à ceux du plan (102) de la phase Co_2O_3 (fiche JCPDS n°00-002-0770) et ceux d'une des phases Ca_xCoO_2 (CCOx12) non répertoriées ; il en est de même pour le pic situé à $40,1^\circ$ de la couche déposée sur substrat SiO_2/Si .

Woerman et al [134] n'ont cependant pas pu déterminer la structure cristalline dans laquelle cristallise les phases $3CaO - Co_2O_3$ (CCO326) et $3CaO - Co_2O_3$ (CCO349) car, ils n'ont pas pu reproduire les résultats. Toutefois notre étude montre que la température de stabilisation des phases rencontrées, évolue en fonction des conditions de croissance. Ces phases seraient stables en dessous d'une température de substrat limite comprise entre 500 et 700°C lorsque la croissance se fait à une pression partielle d'oxygène de 10^{-6} mbar.

4.4 Propriétés électriques

Les propriétés électriques ont été étudiées par des mesures d'effet Hall. Les plots de platine ou d'indium ont été réalisés aux 4 coins des échantillons de forme carrée. Les mesures par la méthode 4 pointes ont également été effectuées et comparées aux valeurs obtenues par Effet Hall.

4.4.1 Couches minces obtenues à 10^{-1} mbar ($Ca_{0.70}Co_{1.18}O_{2.00}$)

La figure 4.9 présente les propriétés électriques des couches CCO déposées à 10^{-1} mbar à des températures de substrat de 700°C ($Ca_{0.70}Co_{1.18}O_{2.00}$) (figure 4.9a et 4.9b) ; et 300°C ($Ca_{0.35}Co_{0.55}O_{2.00}$) (figure 4.9c et 4.9d). La décroissance de la résistivité avec l'augmentation de la température du film déposé à 700°C, montre un comportement semiconducteur ; le phénomène inverse est observé pour la couche déposée à 300°C ie la diminution de la conductivité électrique en fonction de l'augmentation de la température, montrent plutôt un comportement métallique. Le comportement semiconducteur du film obtenu à 700°C contraste avec les courbes de thermoconductivité de la phase CCO349 qui présentent plutôt un comportement métallique dans la plage de température étudiée [84].

En revanche, le fait que les couches de $Ca_{0.47}CoO_2$ obtenues par Miyazaki et al [83] aient un comportement semiconducteur valide les déductions faites par analyse RBS qui donnent des compositions de type CCOx12 pour la couche déposée à 700°C. Les résistivités plus élevées enregistrées dans notre cas sont dues à la différence de la concentration en cations entre notre film $Ca_{0.70}Co_{1.18}O_2$ et celui de $Ca_{0.47}CoO_2$, notamment de la concentration en atome Ca. La mobilité des porteurs de la couche déposée à 700°C augmente avec la température tandis que sa concentration en porteur décroît avec la température mais de façon plus lente, ce qui signifie que la contribution importante à l'augmentation de la conductivité électrique est l'agitation thermique des trous.

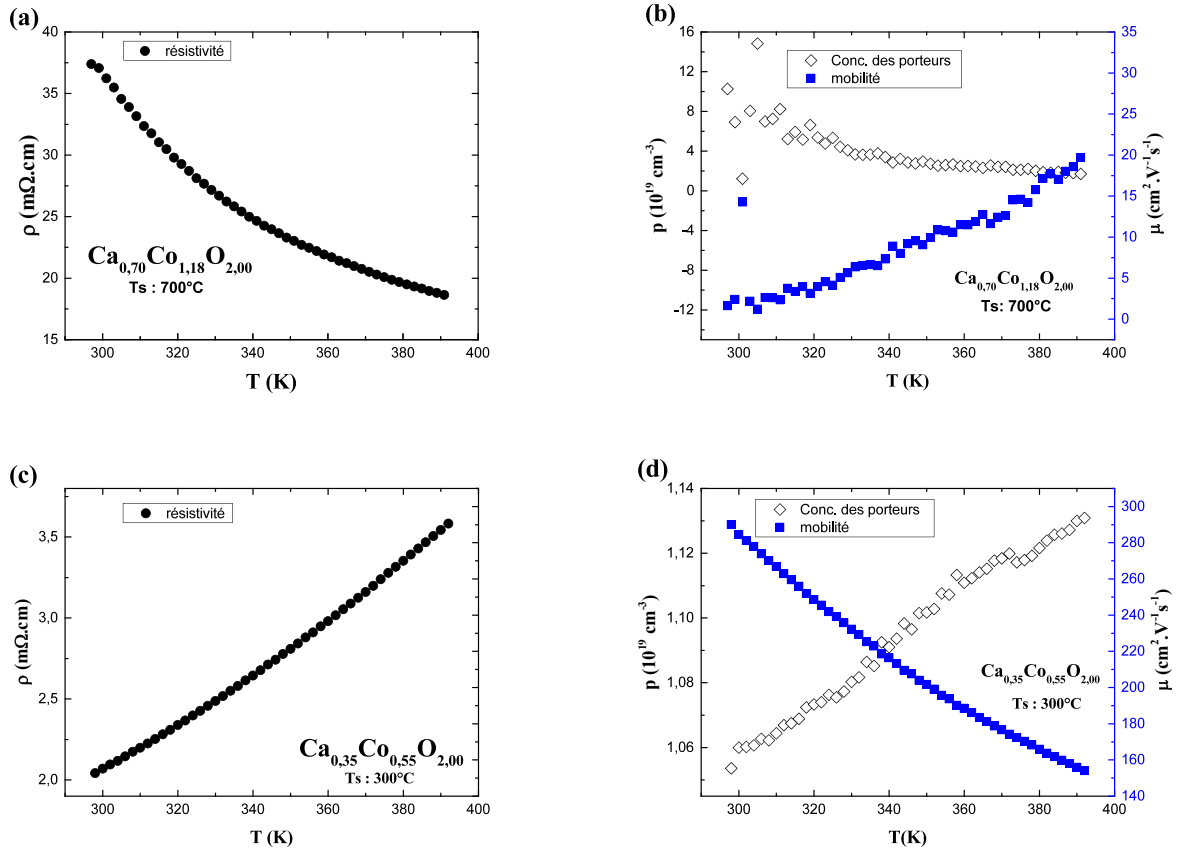


FIGURE 4.9 – Propriétés électriques des couches minces CCO déposées à 10^{-1} mbar sur SiO_2/Si à $700^\circ C$ (a),(b) et $300^\circ C$ (c),(d)

Le comportement métallique du film déposé à $300^\circ C$ (figure 4.9c) qui est également de type p (figure 4.9d) est identique à celui de la phase CCO349 dont le caractère métallique est attribué à la présence du liquide de Fermi dans lequel règne une forte corrélation entre électron [84]. Dans ce milieu, la résistivité est décrite par l'équation 1 dans lequel ρ_0 représente la résistivité due aux impuretés et A est un paramètre qui rend compte de la corrélation électronique.

$$\rho = \rho_0 + AT^2 \quad (4.1)$$

la valeur de A pour le film déposé à $300^\circ C$ est $2,40 \cdot 10^{-5} m\Omega \cdot cm \cdot K^{-2}$. Elle est légèrement supérieure mais du même ordre de grandeur que celles obtenues par Eng et al [85] ($1,02 - 1,27 \cdot 10^{-5} m\Omega \cdot cm \cdot K^{-2}$). Ceci prouve une forte corrélation électronique, cela explique également la baisse de la mobilité en fonction de la température.

4.4.2 Couches minces obtenues à 10^{-2} mbar ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{11}/\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_8$)

Les propriétés électriques des couches déposées à 10^{-2} mbar sont présentées en figure 4.10. Le film déposé à 700°C ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{11}/\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_8$) (figure 4.10a) présente un comportement semiconducteur. Comme dans le cas précédent, la nature semiconductrice du film confirme la présence de la phase CCOx12 et la contribution de cette phase à la conductivité électrique est dominante par rapport à celle de la phase CCO349 . Le film est en revanche plus résistif que les films déposés à 10^{-1} mbar. Cette distinction signifie que la concentration en cation de la phase CCOx12 présente dans le film, est plus importante que celle de la phase $\text{Ca}_{0,47}\text{CoO}_2$; cela peut être également dû aux joints de grains entre les différentes phases présentes dans le film qui piègent les porteurs de charges. Les valeurs de mobilité faibles enregistrées montrent l'importance de ces impuretés.

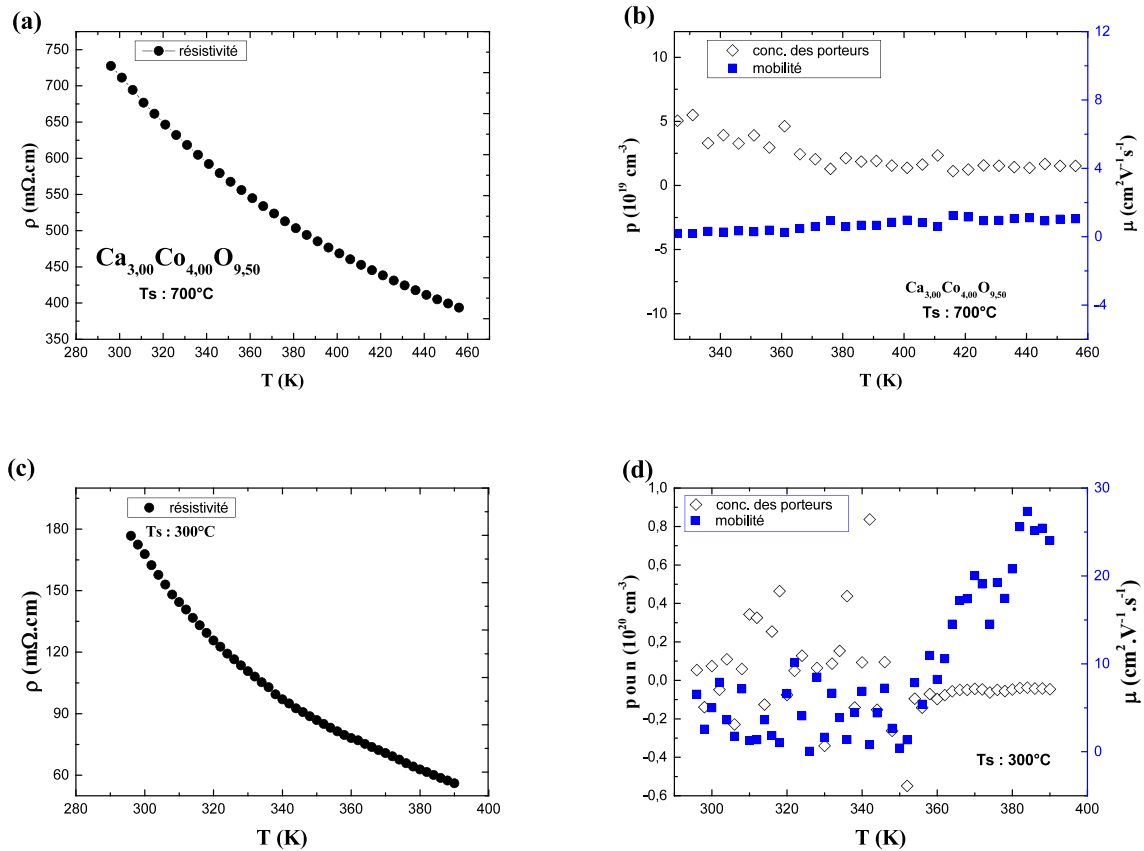


FIGURE 4.10 – Propriétés électriques des couches minces de CCO déposées à 10^{-2} mbar sur substrat SiO_2/Si à 700°C (a),(b) et 300°C (c),(d)

La couche déposée à 300°C (figure 4.10c) présente un comportement similaire à celui observé pour la couche déposée à 700°C excepté que le film est plus conducteur et que sa concentration en porteur (figure 4.10d) est quasiment constante sur toute la plage de mesure. La différence de résistivité montre une diminution de la concentration en cations de la phase CCOx12 du film.

Kang et al [135] ont également reporté un comportement semiconducteur pour les couches CCO349 déposées par pulvérisation radio-fréquence sur des substrats polycristallins Al_2O_3 . Les diffractogrammes qu'ils présentent, mettent en évidence les orientations (001) dont ils ne font pas le rapprochement avec la phase CCO_{x12} , leurs travaux ne nous permet pas d'arriver à une conclusion.

4.4.3 Couche mince de CCO obtenue à 10^{-6} mbar et à 300°C ($Ca_{3,00}Co_{4,20}O_{7,00}$)

La figure 4.11 présente les propriétés électriques de la couche mince CCO déposée à 10^{-6} mbar et à 300°C ($Ca_{3,00}Co_{4,20}O_{7,00}$). Cette couche présente un comportement métallique identique à celui de la couche $Ca_{0,35}Co_{0,55}O_2$ obtenue à 10^{-1} mbar excepté que les porteurs majoritaires sont des électrons. La différence entre les diffractogrammes de ces phases ne permet pas de faire un rapprochement du point de vue structural. La conductivité électrique du film peut correspondre à celle d'un liquide de Fermi (equation 1). La valeur de A déduite est de $3,58.10^{-4} \text{ m}\Omega.\text{cm}.K^{-2}$. Cette valeur correspond à celle d'un couplage fort entre électron [84, 85] mais la corrélation électronique est moins intense que celle des couches $Ca_{0,35}Co_{0,55}O_2$ ou CCO349 [85, 84], Cela peut être expliqué par la concentration en porteur qui est de 2 ordres de grandeur moins élevée.

La nature des porteurs type n du matériau est le résultat de la création de lacunes d'oxygène qui oblige la réduction de certains ions cobalt et fournit des électrons supplémentaires au réseau, il est alors possible que les films déposés dans ces conditions soient le siège de polarons.

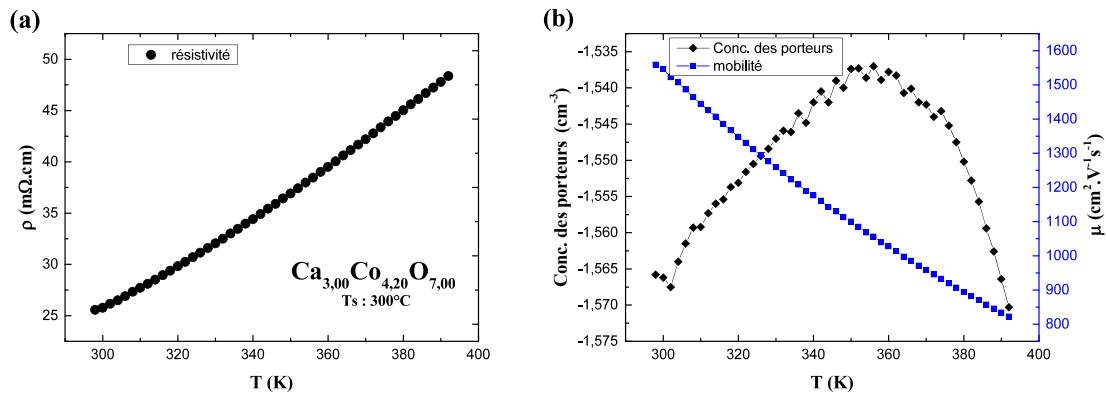


FIGURE 4.11 – Propriétés électriques de la couche mince de CCO déposée sur SiO_2/Si à 10^{-6} mbar et 300°C

4.5 Propriétés thermoélectriques

Dans cette section, les pouvoirs thermoélectriques ainsi que les conductivités électriques de quelques uns des échantillons seront présentés. L'originalité ici, est l'utilisation d'un dispositif nouveau (le ZT meter) pour la détermination de ces paramètres.

4.5.1 Couche mince déposée à 10^{-1} mbar et 700°C ($\text{Ca}_{0.70}\text{Co}_{1.18}\text{O}_{2.00}$)

Le pouvoir thermoélectrique de la couche mince déposée à 10^{-1} mbar et 700°C est de $600 \mu\text{V/K}$ et sa résistivité est de $36 \text{ m}\Omega.\text{cm}$ à 25°C . La résistivité est du même ordre de grandeur que celle donnée par effet Hall. Elle est plus élevée que la valeur attendue pour la couche $\text{Ca}_{0.47}\text{CoO}_2$ ($0,68 \text{ m}\Omega.\text{cm}$) [83]. Le coefficient de Seebeck "S" de cette couche est en revanche 4 fois plus grand. Cette maximisation de S et la minimisation de la conductivité électrique rend compte de la corrélation entre les 2 paramètres. L'évolution des propriétés du film est due à la teneur élevée d'atomes de cobalt et de calcium dans le film $\text{Ca}_{0.70}\text{Co}_{1.18}\text{O}_2$.

4.5.2 Couches minces déposées à 10^{-2} mbar

Les courbes de thermoconductivité (figure 4.12a) des films obtenus à 10^{-2} mbar présentent des comportements semiconducteurs et un écart de résistivité est observé pour les couches déposées à 300°C et 700°C comme c'était le cas pour les mesures effectuées par effet Hall (figure 4.10). Les observations faites dans le cas de l'étude des propriétés électriques de ces films sont également valables dans cette partie.

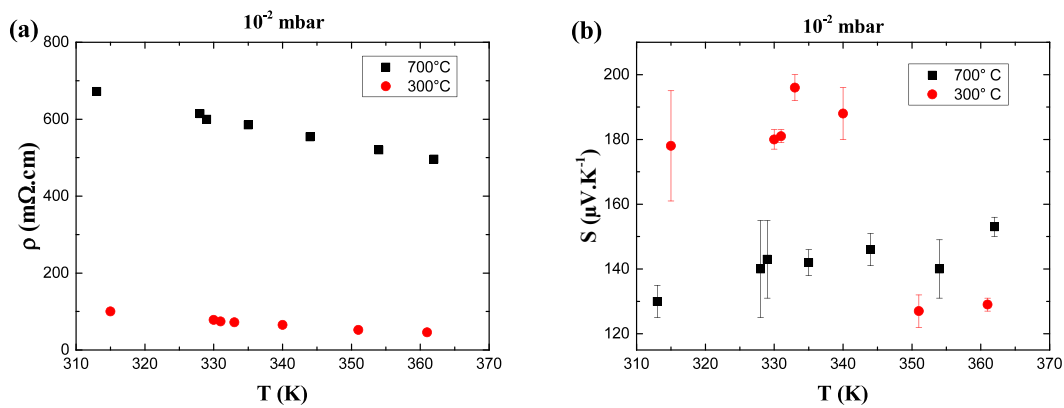


FIGURE 4.12 – Propriétés thermoélectriques des couches minces de CCO déposées à 10^{-2} mbar sur SiO_2/Si à 300°C et 700°C

Les valeurs de S enregistrées pour ces couches sont proches des valeurs de Seebeck données par Mizayaki et al [83]. Cette nouvelle similitude conforte l'hypothèse selon laquelle la phase Ca_xCoO_2 est majoritaire dans

le film CCO déposé à 10^{-2} mbar et à 700°C . Le pouvoir thermoélectrique de ces films est présenté à la figure 4.12b sur lequel on remarque que $S_{film-700\text{C}} < S_{film-300\text{C}}$ pour des valeurs de températures basses (300-345 K).

4.5.3 Couches minces obtenues à 10^{-6} mbar ($\text{Ca}_{3.00}\text{Co}_{4.00}\text{O}_{6.80}$)

Le tableau 4.3 récapitule les propriétés thermoélectriques des couches obtenues à 10^{-6} mbar pour des températures de substrat différentes.

PO_2	$T_S(\text{C})$	$\rho_{365\text{K}} (m\Omega.cm)$	$S_{365\text{K}} (\mu\text{V/K})$	PF ($m\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)
10^{-6}	25	3,8	1055 ± 40	30
	300	3,6	1075 ± 40	32
	500	3,6	1101 ± 20	34
	700	6	1035 ± 60	18

TABLE 4.3 – Propriétés thermoélectriques des couches minces de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{6,5-6,8}$ déposées sur substrat SiO_2/Si

Les pouvoirs thermoélectriques enregistrés sont très élevés, quasiment 7 fois ceux des couches stœchiométriques CCO349 ($125\mu\text{V/K}$) [75] tandis que les valeurs de résistivité sont les plus basses enregistrées pour les couches CCO349 ($8,6 m\Omega.cm$) [136]. Des valeurs élevées de S ont été enregistrées dans la littérature pour le $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (CCO326), cependant, elles n'ont jamais été aussi élevées, les meilleures valeurs de paramètres thermoélectriques sont obtenues à 1000 K où le pouvoir thermoélectrique et la résistivité sont de $160 \mu\text{V/K}$ et $8-17 m\Omega.cm$ [91, 89]. Des coefficients de Seebeck de $1000 \mu\text{V/K}$ ont été obtenus en dopant la couche de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ par du fer [82]. Les auteurs ont attribué l'augmentation du pouvoir thermoélectrique à la configuration d'état haut de spin de la plupart des ions Fe^{3+} insérés.

D'autres études montrent également que les pouvoirs thermoélectriques des couches CCO326 sont très élevés ($165 - 600 \mu\text{V/K}$ à 300 K [137, 91, 89, 82, 138]). Il y a de plus une différence entre le pouvoir thermoélectrique du monocristal et celui de la phase polycristalline pour le composé CCO326 ($S_{monocristal} < S_{polycristal}$). Cette différence est expliquée par le fait que la contribution suivant l'axe c du Sebeck est prédominante dans le cas du matériau polycristallin. Les valeurs de pouvoir thermoélectrique enregistrées pour nos couches sont bien plus élevées que les valeurs habituellement obtenues pour la phase CCO326, la probabilité que nos échantillons soient polycristallins est donc grande. Des investigations sur le dopage des couches CCO326 ont montré des possibilités d'améliorer les propriétés thermoélectriques de cette phase [91]. Mikami et al [91] ont montré l'effet de la substitution par Mn, Fe, Ni, Cu au ions Co et par Na aux ions Ca dans le composé CCO326. Ces auteurs ont observé que l'échantillon dopé Fe présentait le coefficient de Seebeck le plus élevé et que celui dopé Na avait la résistivité la plus basse. Ils ont particulièrement mis en évidence la possibilité d'existence de polarons au sein de la couche puisque d'après eux, cette présence est effective lorsque l'énergie d'activation déduite de la courbe S vs $1/T$ est plus petite que celle déduite de la courbe ρ vs T. Ils insistent sur le fait que

l'écart entre ces 2 valeurs, correspondrait à l'énergie de saut entre sites d'énergie équivalente. Par le calcul de la différence entre les valeurs qu'ils obtiennent, on a $E_{Ni} < E_{Cu} < E_{Na} < E_{Mn} < E_{Co} < E_{Fe}$; la relation d'ordre entre les rayons ioniques étant : $r_{Mn} < r_{Fe} < r_{Ni} < r_{Cu} < r_{Co} < r_{Na}$ et celle entre les numéros atomiques étant $Z_{Na} < Z_{Mn} < Z_{Fe} < Z_{Co} < Z_{Ni} < r_{Cu}$; La différence de rayon ionique entre ions ferreux et ions cobalt, explique la valeur élevée d'énergie de saut. Elle n'explique cependant pas le caractère plus résistif des films et surtout l'amélioration du Seebeck. Une explication du phénomène serait d'admettre que les ions ferreux insérés en lieu et place du cobalt sont de type Fe^{3+} contrairement aux autres ions qui sont des cations doublement positifs A^{2+} et qui entraînent une augmentation de la probabilité d'échange électronique entre ions A^{2+} et ions Co^{3+} . C'est le même effet qui se produit lorsque les ions Na^+ se substituent aux cations Ca^{2+} conduisant à une réduction de la résistivité électrique.

4.6 Conclusions

Nous avons fait croître par PLD des couches minces de cobaltite de calcium. L'objectif était de faire varier la concentration en lacunes d'oxygène dans ce matériau afin d'en étudier l'influence sur les propriétés structurales, morphologiques, électriques et thermoélectriques des films. Pour cela, nous avons fait varier la pression partielle d'oxygène dans l'enceinte d'ablation laser entre 10^{-6} et 10^{-1} mbar et pour chaque valeur de pression, des valeurs différentes (25, 300, 500, 700°C) de température de substrat ont été utilisées dans le but de modifier la nature des phases et la cristallinité.

Les propriétés des couches obtenues à 10^{-1} mbar se sont révélées être bien différentes de celle des couches CCO349 qui sont habituellement obtenues [79, 80] à cette valeur de pression d'oxygène. Les couches obtenues possèdent une composition moyenne de $Ca_{2,70}Co_{4,25}O_{9,70}$ et présentent un excédent d'atomes d'oxygène par rapport la formulation CCO349. Nous avons conclut d'après des analyses de DRX, qu'il s'agissait de la phase Ca_xCoO_2 . Les mesures thermoélectriques et électriques effectuées sur ces échantillons, ont confirmé cette interprétation du fait de leurs propriétés similaires à celle de la phase $Ca_{0,47}CoO_2$ répertoriée dans la littérature [83]. Cette affirmation n'étant pleinement valable que pour des films déposés à 500 et 700°C car les films déposés pour des températures de substrat inférieures sont amorphes du point de vue des analyses DRX.

Les analyses faites sur les couches de CCO obtenues à 10^{-2} mbar ont montré que le film déposé à 700°C avait une composition $Ca_3Co_4O_{11}/Ca_3Co_4O_8$. Le films correspondant présente des orientations suivant les plans (001) correspondant à celle de la phase CCO349, une analyse plus minutieuse a permis de constater qu'il s'agissait d'une superposition des plans (010) de la phase Ca_xCoO_2 et des plans (001) de la phase CCO349. Ce constat a été validé par le comportement semiconducteur observé pour cette couche qui est en opposition avec

le comportement métallique généralement observé pour la phase CCO349.

Le pouvoir thermoélectrique ($180 \mu\text{V/K}$ à 365K) de ce film est voisin de celui de la phase $\text{Ca}_{0,47}\text{CoO}_2$, l'écart de résistivité par rapport à celle de la couche $\text{Ca}_{0,47}\text{CoO}_2$ a confirmé l'effet négatif de la présence de la phase CCO349 qui contribue à la baisse de la mobilité des porteurs.

Les couches déposées à 10^{-6} mbar ont une formulation moyenne $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{6,5}$. Elles présentent une évolution de structure cristalline en fonction de la température du substrat. Elles cristallisent dans une structure qui est une variante de la structure CCO326. Cette variante propose la présence simultanée des phases CCO326 et CCO349 dans les films, le changement de structure entre les couches déposées à 25° , 300 et 500°C étant une conséquence de la variation en proportion de ces phases. Un décalage en position angulaire a été observé pour la couche déposée à 700°C dont certains pics de diffraction n'ont pas été indexés mais dont on est au moins certain de la présence de la phase Co_2O_3 dans les films. Les 4 échantillons présentent des propriétés électriques et thermoélectriques particulières ; les valeurs élevées ($\sim 1000\text{V/K}$) de pouvoir thermoélectrique est le résultat de la variation du rapport entre ions cobalt de valence mixte. Les valeurs basses de résistivité enregistrées sont dues à la présence de lacunes d'oxygène qui fournissent des électrons au réseau.

Bien que les résultats, surtout ceux des films très déficitaires en oxygène paraissent très prometteuses et cela même après la répétabilité des expériences, nous émettons des bémols sur l'ensemble des résultats obtenus, en raison du fait que le ZT meter est un dispositif nouveau, conçu récemment. La répétabilité de ces résultats par utilisation d'appareils de caractérisation autre que les nôtres, attesteraient la validité de nos résultats et confirmeront ou infirmeront nos interprétations.

Conclusions générales

Dans ce travail, les propriétés des couches minces d'oxyde sont étudiées pour des applications dans le domaine des microsources d'énergie. Les propriétés des couches minces d'oxyde de titane sont étudiées pour des applications en tant qu' électrode transparente conductrice pour la collecte des porteurs de charge en face avant des cellules PV ou, pour une utilisation en tant que couche de couplage optique à intercaler entre la couche absorbante et le métal réflecteur d'une cellule PV. Une seconde partie de ce manuscrit concerne la thermoélectricité et nous nous sommes appliqués à modifier les propriétés des cobaltites de calcium dans le but de générer de l'électricité pour des gradients de températures peu élevés (20°C) dont la température du côté froid est proche de l'ambiante. Notre stratégie consiste à élaborer des couches minces d'oxyde stœchiométriques ou déficitaires en oxygène, dopées ou non. L'ablation laser pulsé (PLD : Pulsed Laser Deposition) a été utilisée pour la croissance des couches minces ; l'expérience consiste à ablater des cibles de céramiques TiO_2 et $Ca_3Co_4O_9$ et à déposer la matière ablatée sur des substrats Al_2O_3 , Si et SiO_2/Si . La concentration en oxygène est contrôlée par le choix adéquat des conditions de croissance, notamment la pression partielle d'oxygène qui est contrôlée entre 10^{-6} mbar et 10^{-1} mbar. Ainsi, les couches TiO_x ($1,45 \leq x \leq 2,00$) et les phases polymorphes Ca_xCoO_2 (CCOx12), $Ca_3Co_4O_9$ (CCO349), et $Ca_3Co_4O_{6,4-6,8}$, ont été obtenues.

Dans le chapitre 3, nous avons étudié les propriétés optiques (transmission UV-Vis, photoluminescence) et électriques (effet hall, 4 pointes) des couches minces de TiO_x ($1,45 \leq x \leq 2,00$) dopées par Nb pour une amélioration de la conductivité électrique et par Nd pour la conversion des photons de grande énergie (domaine ultra-violet) en photons de faible énergie (domaine proche infrarouge). Le but est de réaliser des couches d'oxyde capable d'agir simultanément en tant qu'oxyde transparent conducteur et couche de conversion photonique. Les principaux résultats sont les suivants : Les couches quasi-stœchiométriques $TiO_{1,95-2,00}$ sont isolantes et possèdent une transmission optique $> 75 \%$ dans le visible et le proche infrarouge quelles que soient la nature et la concentration des dopants. L'opacité et la conductivité électrique des films augmentent avec la diminution de la valeur de x pour les films TiO_x ($1,75 \leq x < 2,00$) dopés 1%Nd-1%Nb et pour TiO_x ($1,45 \leq x \leq 1,60$), la transmission optique et la résistivité des couches sont très faibles ($\leq 20 \%$ et $1,3-3,3 \text{ m}\Omega.cm$ respectivement). L'ajout de dopant Nd et/ou Nb n'altère pas la transmission optique des films tandis que la présence de lacunes d'oxygène contribue à la diminution de la transparence des films, fournissent des électrons supplémentaires au réseau et contribuent à l'augmentation de la conductivité électrique. Les bandes interdites déduites du tracé de Tauc pour les couches quasi-stœchiométriques $TiO_{1,95-2,00}$ dopées, sont centrées autour de 3,4 eV. Cette valeur est celle de la bande interdite de l'anatase et les résultats obtenus pour les films quasi-stœchiométriques sont en concordance avec la prédominance de la phase anatase rencontrée dans ces films. Les valeurs de bande interdite pour les couches TiO_x ($1,75 \leq x \leq 2,00$) dopées 1%Nd-1%Nb calculées dans la considération de l'existence d'une transmission indirecte autorisée, décroissent de 3,45 à 3,25 eV avec la diminution de la valeur de x . Nous avons conclu que la diminution du gap était due à la formation de bande d'impuretés (lacunes d'oxygène, Ti^{3+}) à l'intérieur de la bande interdite. Ces bandes s'élargissent avec

la diminution de la valeur du ratio O/ Ti et finissent par chevaucher le minimum de la bande de conduction et/ou le maximum de la bande de valence de manière à favoriser l'effet Burstein Moss. C'est la raison pour laquelle les films très déficitaires en oxygène TiO_x ($1,45 \leq x \leq 1,60$) dopées ou non, présentent un blueshift du front d'absorption.

Les analyses de photoluminescence ont montré que les couches quasi-stœchiométriques $TiO_{1,95-2,00}$ co-dopées ou dopées contenant une concentration en Nd inférieure à 2 %, permettent effectivement d'assurer la conversion des photons du domaine UV vers le domaine proche infrarouge. Par contre, l'intensité de photoluminescence décroît avec l'augmentation de la concentration en Nb. L'intensité de photoluminescence diminue également avec l'augmentation de la concentration en lacunes d'oxygène pour les films TiO_x ($1,75 \leq x \leq 1,91$) dopés 1%Nd-1%Nb et le quenching de photoluminescence est observé pour les couches TiO_x ($1,45 \leq x \leq 1,80$). La formation des niveaux d'impuretés (lacunes d'oxygène, Ti^{3+}) est à l'origine de la perturbation de la photoluminescence. La variation de l'intensité de photoluminescence permet de localiser les niveaux d'impuretés. Les états fondamentaux de ces impuretés sont situés au même niveau que ceux des ions Nd^{3+} .

Pour résumer, les couches obtenues peuvent être utilisées comme couches isolantes transparentes, couches de conversion photonique ou couches absorbantes conductrices mais pas comme TCO optiquement actif. La couche absorbante conductrice peut être utilisée comme couche de couplage optique à intercaler entre la couche absorbante et le métal réflecteur d'une cellule PV. L'étude du mécanisme de transport des couches très déficitaires en oxygène TiO_x ($1,45 \leq x \leq 1,60$) montre que ces films sont constitués de polarons et/ou de bi-polarons. La présence de ces particules explique le saut de conductivité observé à 120 K pour la couche TiO_x ($1,45 \leq x \leq 1,60$), à 112 K pour les couches TiO_x ($1,45 \leq x \leq 1,60$) dopées Nb et l'absence de cette transition pour les couches contenant Nd.

Les propriétés thermoélectriques des cobaltites de calcium sont étudiées au chapitre 4. Les principaux résultats de cette partie sont l'obtention des phases polymorphes du CCO349 par le contrôle de la pression partielle d'oxygène pendant la croissance. Les phases CCOx12 ont été obtenues pour la pression partielle d'oxygène de 10^{-1} mbar. Pour cette valeur de pression la couche semi-conductrice de composition $Ca_{0,78}Co_{1,18}O_2$ obtenue pour la température de substrat de 700°C contraste avec la couche au comportement métallique de composition $Ca_{0,35}Co_{0,55}O_2$ obtenue à 300°C. Cette différence est attribuée à la variation des proportions en cations. Le pouvoir thermoélectrique élevé (600 $\mu V/K$) de la couche $Ca_{0,78}Co_{1,18}O_2$ montre une augmentation du rapport Co^{3+}/Co^{4+} lorsqu'il est comparé à celui des couches CCO349 dont le Seebeck est de 145-180 $\mu V/K$ à 25°C. La couche $Ca_{0,78}Co_{1,18}O_2$ rejoint la classe des bons matériaux thermoélectriques car sa résistivité (36 $m\Omega.cm$) est voisine de celle de la phase CCO349 (8-40 $m\Omega.cm$). La couche obtenue à 10^{-2} mbar et 700°C présente une structure cristalline constituée de cristallites de la phase CCOx12 et de la phase CCO349.

Le comportement semi-conducteur observé pour cette couche montre la contribution importante de la phase CCOx12. Les propriétés thermoélectriques obtenues ($130 \mu\text{V/K}$ et $700 \text{ m}\Omega.\text{cm}$) pour ce film qui contrastent avec celles de la phase CCO349, montrent la décroissance de la mobilité suite à la capture des porteurs par les joints de grains. Les propriétés thermoélectriques ($180 \mu\text{V/K}$ et $100 \text{ m}\Omega.\text{cm}$) obtenues pour la couche déposée à 300°C et 10^{-2} mbar montrent une amélioration de la structure cristalline. Les couches obtenues à 10^{-6} mbar de composition $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{6,4-6,8}$ présentent des propriétés thermoélectriques originales, les valeurs correspondantes sont rappelées dans le tableau 1 dans lequel la dernière colonne donne les valeurs de facteur de mérite ZT lorsque l'on prend pour valeur de conductivité thermique $\kappa = 1,15 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$, valeur obtenue d'après les premières analyses par la méthode de pyroreflectométrie pulsée. Les valeurs de ZT pour les couches correspondantes seraient comprises entre 6 et 11 à 365 K. Ces valeurs seraient 60 à 100 fois supérieures à celles de la phase CCO349 pour une température similaire.

$P\text{O}_2$	$T_S(\text{C})$	$\rho_{365\text{K}} (\text{m}\Omega.\text{cm})$	$S_{365\text{K}} (\mu\text{V/K})$	PF ($\text{mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$)	ZT (365K)
10^{-6}	25	3,8	1055 ± 40	30	9,52
	300	3,6	1075 ± 40	32	10,15
	500	3,6	1101 ± 20	34	10,79
	700	6	1035 ± 60	18	5,71

TABLE 4.4 – Propriétés thermoélectriques des couches minces de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{6,5-6,8}$ déposées sur substrat SiO_2/Si

Ces films cristallisent dans une structure variante de la phase $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ dans lequel l'environnement des cations, notamment le rapport entre ions cobalt de valence différente est modifié en raison de la présence de lacunes d'oxygène. Toutefois nous pensons qu'il est indispensable de refaire les caractérisations thermoélectriques dans un autre laboratoire afin de valider les résultats obtenus, d'infirmer ou de confirmer les interprétations relatives.

Comme perspective, nous prévoyons d'achever les caractérisations thermoélectriques (mesure de la conductivité thermique) et par la suite de réaliser des modules thermoélectriques dont le composant de type p est constitué des oxydes CCOx12, CCO349, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{6,4-6,8}$. Les travaux réalisés dans cette thèse concernant la thermoélectricité seront d'un grand appui pour la réalisation du Projet Regional METEO (MicrogEnerateur ThermoElectric à base d'Oxyde) dont l'objectif est de concevoir un démonstrateur thermoélectrique délivrant une puissance moyenne de 100 mW et constitué du $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ pour le matériau de type p et du SrTiO_3 pour le matériau de type n. Il faudra alors améliorer les propriétés de la phase CCO349 obtenue à 10^{-2} mbar par modification de la température de dépôt, de la vitesse de croissance, par insertion de dopant, afin que le matériau puisse répondre aux attentes.

Bibliographie

- [1] G. E. Moore, "Cramming more components onto integrated circuits, reprinted from electronics," *IEEE Solid-State Circuits Newl.*, vol. 38, no. 8, p. 114, 1965.
- [2] IEA, "Publication : Solar energy perspectives," *IEA*, 2016.
- [3] D. Lincot, S. Collin, J. Even, and J.-P. Kleider, "Silicium, couches minces, pérovskites, photonique : de nouvelles avancées de la recherche sur les cellules photovoltaïques. un bon signe pour la COP 21," *Photoniques*, no. 78, pp. 23–27, 2015.
- [4] T. Hitosugi, N. Yamada, S. N. Y. Hirose, and T. Hasegawa, "Properties of TiO₂ based transparent conducting oxides," *Phys. Status Solidi A*, vol. 207, no. 7, pp. 1529–1537, 2010.
- [5] E. L. Boulbar, E. Millon, J. Mathias, C. Boulmer-Leborgne, M. N. F. Gherendi, N. Sbaï, and J. Quoirin, "Pure and Nb-doped TiO_{1.5} films grown by pulsed-laser deposition for transparent p–n homojunctions," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 12, pp. 5380–5383, 2011.
- [6] X. Zhang and L.-D. Zhao, "Thermoelectric materials, energy conversion between heat and electricity," *Journal of Materiomics*, vol. 1, pp. 92–102, 2015.
- [7] J. W. Fergus, "Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, no. 3, pp. 525–540, 2012.
- [8] S. Walia, S. Balendhran, H. Nili, S. Zhuiykov, G. Rosengarten, Q. H. Wang, M. Bhaskaran, Sharath, M. S. Strano, and K. Kalanar-Zadeh, "Transition metal oxide - thermoelectric properties," *Progress in materials*, vol. 58, pp. 1443–1489, 2013.
- [9] R. G. Gordon, "Criteria for choosing transparent conductors," *MRS Bull*, vol. 25, no. 8, pp. 52–57, 2000.
- [10] K. Badeker, "•," in *ann. Phys.*, vol. 22, p. 746, Leipzig, 1907.
- [11] H. Sato, T. Minami, S. Takata, and T. Yamada, "Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 236, no. 2, pp. 27–31, 1993.
- [12] Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, A. F. Hebard, and A. G. Rinzler, "Transparent, conductive carbon nanotube films," *Science*, vol. 305, pp. 1273–1276, 2016.

- [13] S. De, P. J. King, M. Lotya, A. O'Neill, E. M. Doherty, Y. Hernandez, G. S. Duesberg, and J. N. Coleman, "Flexible, transparent, conducting films of randomly stacked graphene from surfactant-stabilized, oxide-free graphene dispersions," *small*, vol. 6, no. 3, pp. 458–464, 2010.
- [14] J. H. Kim, K. A. Jeon, G. H. Kim, and S. Y. Lee, "Electrical, structural, and optical properties of ITO thin films prepared at room temperature by pulsed laser deposition," *Applied Surface Science*, vol. 252, no. 13, pp. 4834–4837, 2006.
- [15] Q. Wan, E. N. Dattoli, W. Y. Fung, W. Guo, Y. Chen, X. Pan, , and W. Lu, "High-performance transparent conducting oxide nanowires," *Nano Letters*, vol. 6, no. 12, pp. 2909–2915, 2006.
- [16] J. Ni, X. Zhao, X. Zheng, J. Zhao, and B. Liu, "Electrical, structural, photoluminescence and optical properties of p-type conducting, antimony-doped SnO₂ thin films," *Acta Materialia*, vol. 57, pp. 278–285, 2009.
- [17] K. Bouras, G. Schmerber, H. Rinnert, D. Aureau, H. Park, G. Ferblantier, S. Colis, T. Fix, C. Park, and W. K. Kim, "Structural, optical and electrical properties of Nd-doped SnO₂ thin films fabricated by reactive magnetron sputtering for solar cell devices," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 145, pp. 134–141, 2016.
- [18] S. Jeong, J. Lee, S. Lee, and J. Boo, "Deposition of aluminum-doped zincoxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties," *Thin Solid Films*, vol. 435, pp. 78–82, 2003.
- [19] S.-Y. Kuo, W.-C. Chena, F.-I. Laic, C.-P. Cheng, H.-C. Kuo, S.-C. Wang, and W.-F. Hsieh, "Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films," *Journal of Crystal Growth*, vol. 287, pp. 78–84, 2006.
- [20] V. K. Jain and A. P. Kulshreshtha, "Indium-tin-oxide transparent conducting coatings on silicon solar cells and their 'figure of merit,'" *Sol. Energy Mater.*, vol. 4, no. 2, p. 151–158, 1981.
- [21] G. Haacke, "New figure of merit for transparent conductors," *J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 9, p. 4086, 1976.
- [22] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, and D. C. Paine, "Transparent conducting oxides for photovoltaics," *MRS Bull.*, vol. 32, no. 3, p. 242–247, 2011.
- [23] S. Calnan and A. N. Tiwari, "High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 7, pp. 1839–1849, 2010.
- [24] G. J. Exarhos and X.-D. Zhou, "Discovery based design of transparent conducting oxide films," *Thin Solids Films*, vol. 515, pp. 7025–7052, 2007.
- [25] J. Y. Kim, S. H. Kim, H.-H. Lee, W. Ma, X. Gong, and A. J. Heeger, "New architecture for high-efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide as an optical spacer," *Advanced Materials*, vol. 18, pp. 572–576, 2006.

- [26] H. Hansel, H. Zettl, G. Krauch, R. Kisselev, M. Thelakkat, and H.-W. Schmidt, "Optical and electronic contributions in double heterojunction organic thin film solar cells," *Advanced Materials*, vol. 24, pp. 2056–2060, 2003.
- [27] X. Yang, P. Zheng, Q. Bi, and K. Weber, "Silicon heterojunction solar cells with electron selective TiO_x contact," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 150, pp. 32–38, 2016.
- [28] A. Roy, S. H. Park, S. Cowan, M. H. Tong, S. Cho, K. Lee, and A. J. Heeger, "Titanium suboxide as an optical spacer in polymer solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 95, p. 013302, 2009.
- [29] J. Gilot, I. Barbu, M. M. Wienk, and R. A. J. Jansen, "The use of ZnO as optical spacer in polymer solar cells : Theoretical and experimental study," *Applied Physics Letters*, vol. 91, p. 113520, 2007.
- [30] B. S. Richards, "Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance," *Sol. Energy Mater. Sol.*, vol. 90, no. 9, pp. 1189–1207, 2006.
- [31] E. Klampaftis, D. Ross, K. R. McIntosh, and B. S. Richards, "Enhancing the performance of solar cells via luminescent downshifting of the incident spectrum : A review," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, pp. 1182–1194, 2009.
- [32] Y. Wang, X. Zhou, J. Shen, X. Zhao, B. Wu, S. Jiang, and L. Li, "Broadband near infrared down-shifting by Yb-O charge-transfer band in Yb³⁺ singly doped tellurite glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 9, pp. 1–6, 2015.
- [33] W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, and R. S. Rana, "A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 90, no. 7, pp. 3443–3457, 1989.
- [34] M. Nistor, L. Mihut, E. Millon, C. Cachoncinlle, C. Hébert, and J. Perrière, "Tailored electric and optical properties of Nd doped ZnO : from transparent conducting oxide to photon down-shifting thin films," *Royal Society of Chemistry Advances*, vol. 6, pp. 41565–41472, 2016.
- [35] T. Coutts, T. O. Mason, J. Perkins, and D. Ginley, "Transparent conducting oxides status and opportunities in basic," *Electrochemical Society Proceedings*, vol. 11, pp. 274–290, 1999.
- [36] K. Hashimoto, H. Irie, and A. Fujishima, "TiO₂ photocatalysis : A historical overview and future prospects," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 44, p. 8269, 2005.
- [37] E. Boulbar, *Croissance par ablation laser pulsé de nouvelles phases d'oxyde de titane pour l'électronique transparente et la conversion de photons*. PhD thesis, Université d'Orléans, Novembre 2010.
- [38] J. M. Dijk and M. F. H. Schuurmans, ".,," *J. Chem. Phys.*, vol. 78, pp. 5317–5323, 1983.
- [39] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," *Surface Science Reports*, vol. 48, pp. 53–229, 2003.
- [40] M. Matsui, M. A. Strano, and K. Kalanar-Zadeh, "Molecular dynamics simulation of the structural and physical properties of the four polymorphs of TiO₂," *Mol. Simul.*, vol. 6, no. 4-6, pp. 239–244, 1991.

- [41] D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell, "Review of the anatase to rutile phase transformation," *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 4, pp. 855–874, 2011.
- [42] N. Sbaï, J. Perrière, W. Seiler, and E. Millon, "Epitaxial growth of titanium oxide thin films on c-cut and alpha-cut sapphire substrates," *Surface Science*, vol. 601, no. 23, p. 5649–5658, 2007.
- [43] N. Sbaï, J. Perrière, B. Gallas, E. Millon, W. Seiler, and M. C. Bernard, "Structural, optical, and electrical properties of epitaxial titanium oxide thin films on LaAlO₃ substrate," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, p. 033529, 2008.
- [44] F. Walsh and R. G. A. Wills, "The continuing developement of magnéli phase titanium sub-oxides and ebonex electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 55, pp. 6342–6351, 2010.
- [45] T. Leichtweiss, R. A. Henning, J. Koettgen, R. M. Schmidt, B. Holländer, M. Martin, M. Wuttig, and J. Janek, "Amorphous and highly nonstoichiometric titania (TiO_x) thin films close to metal-like conductivity," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 18, pp. 6631–6640, 2014.
- [46] A. Ali, E. Yassitepe, I. Ruzybayev, A. Karim, S. I. Shah, and A. S. Bhatti, "Phase transformations in the pulsed laser deposition grown TiO₂ thin films as a consequence of O₂ partial pressure and Nd doping," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 21, pp. 11578–11587, 2015.
- [47] D. Kurita, S. Ohta, K. Sugiura, H. Ohta, and K. Koumoto, "Carrier generation and transport properties of heavily Nb-doped anatase TiO₂ epitaxial films at high temperatures," *Journal of Applied Physics*, vol. 100, p. 096105, 2006.
- [48] R. Pandiyan, V. Micheli, D. Ristic, R. Bartali, G. Pepponi, M. Barozzi, G. Gottardi, M. Ferrari, and N. Laidani, "Structural and near-infra red luminescence properties of Nd-doped TiO₂ films deposited by rf sputtering," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 42, pp. 22424–22432, 2012.
- [49] V. V. Brus, Z. D. Kovalyuk, O. A. Parfenyuk, and N. D. Vakhnyak, "Comparison of optical properties of TiO₂ thin films prepared by reactive magnetron sputtering and electron-beam evaporation techniques," *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.*, vol. 14, no. 4, pp. 427–431, 2011.
- [50] R. Pandiyan, R. Bartali, V. Micheli, G. Gottardi, I. Luciu, D. Ristic, G. A. Goget, M. Ferrari, and N. Laidani, "Influence of Nd³⁺ doping on structural and near IR photoluminescence properties of nanostuctured TiO₂ films," *Energy Procedia*, vol. 10, pp. 167–171, 2011.
- [51] D. M. Tobaldi, A. S. Škapin, R. C. Pullar, M. P. Seabra, and J. A. Labrincha, "Titanium dioxide modified with transition metals and rare earth elements : Phase composition, optical properties, and photocatalytic activity," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 3, pp. 2619–2629, 2013.
- [52] E. L. Boulbar, E. Millon, C. Boulmer-Leborgne, C. Cachoncinle, B. Hakim, and E. Ntsoenzok, "Optical properties of rare earth-doped TiO₂ anatase and rutile thin films grown by pulsed laser deposition," *Physical Review B*, vol. 553, pp. 13–16, 2014.

- [53] G. Balakrishnan, V. R. Bandi, S. M. Rajeswari, N. Balamurugan, R. V. Babu, and J. I. Song, "Effect of oxygen partial pressure on microstructural and optical properties of titanium oxide thin films prepared by pulsed laser deposition," *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 11, pp. 4901–4906, 2013.
- [54] K. Tonooka, T.-W. Chiu, and N. Kikuchi, "Preparation of transparent conductive TiO₂:Nb thin films by pulsed laser deposition," *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 24, p. 9695–9698, 2009.
- [55] Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa, "A transparent metal : Nb-doped anatase TiO₂," *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 25, p. 252101, 2005.
- [56] M. S. Dabney, M. F. van Hest, C. W. Teplin, S. P. Arenkiel, J. D. Perkins, and D. S. Ginle, "Pulsed laser deposited Nb doped TiO₂ as a transparent conducting oxide," *Thin Solid Films*, vol. 516, p. 4133–4138, 2008.
- [57] W. Li, Y. Wang, H. Lin, S. I. Shah, C. P. Huang, and D. J. Doren, "Band gap tailoring of Nd³⁺-doped TiO₂ nanoparticles," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 20, pp. 4143–4145, 2003.
- [58] D. Zhao, T. Peng, J. Xiao, C. Yan, and X. Ke, "Preparation, characterization and photocatalytic performance of Nd³⁺-doped titania nanoparticles with mesostructure," *Materials Letters*, vol. 61, no. 1, p. 105–110, 2007.
- [59] E. L. Boulbar, E. Millon, E. Ntsoenzok, B. Hakim, W. Seiler, C. Boulmer-Leborgne, and J. Perrière, "UV to NIR photon conversion in Nd-doped rutile and anatase titanium dioxide films for silicon solar cell application," *Optical Materials*, vol. 34, no. 42, p. 1419–1425, 2012.
- [60] N. Serpone, "Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion-and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts?," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 48, pp. 24287–24293, 2006.
- [61] J. Friedel, "Structure des centres colores," *Journal de Physique Colloques*, vol. 28, no. C4, pp. C43–C49, 1967.
- [62] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, and M. Batzill, "Why is anatase a better photocatalyst than rutile - model studies on epitaxial TiO₂ films.," *Scientific Reports*, vol. 4, no. 40-43, pp. 855–874, 2014.
- [63] A. Yildiz, S. Lisesivdin, M. Kasap, and D. Mardare, "Electrical properties of TiO₂ thin films," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, no. 45-46, pp. 4944–4947, 2008.
- [64] A. Yildiz, S. Lisesivdin, M. Kasap, and D. Mardare, "Non-adiabatic small polaron hopping conduction in Nb-doped TiO₂ thin film," *Physica B : Condensed Matter*, vol. 404, no. 8-11, pp. 1423–1426, 2009.
- [65] S. Heluani, D. Comedi, M. Villafuerte, and G. Juárez, "Polaron variable range hopping in thin films," *Physica B : Condensed Matter*, vol. 398, no. 2, pp. 305–308, 2007.

- [66] C. Schlenker, S. Ahmed, R. Buder, and M. Gourmala, "Metal-insulator transitions and phase diagram of $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_4\text{O}_7$: electrical, calorimetric, magnetic and epr studies," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, pp. 3503–3521, 1999.
- [67] A. Chernatynskiy, D. R. Clarke, and S. R. Phillpot, *Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology*, ch. 19, p. 1093. CRC Press Taylor and Francis Group, 3 ed., 2012.
- [68] X. Shi, J. Yang, J. R. Salvador, M. Chi, J. Y. Cho, H. Wang, S. Bai, J. Yang, W. Zhang, and L. Chen, "Multiple filled skutterudites : High thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transports," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, pp. 7837–7846, 2011.
- [69] B. B. Iversen, A. E. C. Palqvist, D. E. Cox, G. S. N. an Galen D. Stucky, N. P. Blake, and H. Metiu, "Why are clathrates good candidates for thermoelectric materials," *Journal of Solids State Chemistry*, vol. 149, pp. 455–458, 2000.
- [70] G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack, and S. B. Schujman, "Semiconducting Ge clathrates : Promising candidates for thermoelectric applications," *Applied Physics Letters*, vol. 73, no. 2, pp. 178–180, 1998.
- [71] A. D. LaLonde, Y. Pei, H. Wang, and G. J. Snyder, "Lead telluride alloy thermoelectrics," *Materials Today*, vol. 14, no. 11, pp. 526–532, 2011.
- [72] A. Maignan, E. Guilmeau, F. Gascoin, Y. Bréard, and V. Hardy, "Revisiting some chalcogéneide for thermoelectricity," *National Institute for Matrials Science*, vol. 13, no. 5, pp. 855–874, 2012.
- [73] G. C. Tewari, T. S. Triathi, and A. K. Rastogi, "Thermoelectric properties of layer-antiferromagnet Cu-CrS_2 ," *Journals of Electronics matériaux*, vol. 39, no. 8, pp. 1133–1139, 2010.
- [74] D. Moser, M. T. Lassi Karvonen, Sascha Populoh, and A. Weidenkaff, "Influence of the oxygen content on thermoelectric properties of $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9-d}$ system," *Solid State Science*, vol. 13, pp. 2160–2164, 2011.
- [75] A. C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, and J. Hejtmanek, "Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance : $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$," *Phys Rev B*, vol. 62, pp. 166–175, 2000.
- [76] B. Raveau and M. Seikh, *Cobalt oxides : From Crystal Chemistry to Physics*. WILEY VCH, 2012.
- [77] R. Moubah, S. Colis, G. Schmerber, J. Petersen, and A. Dinia, "Optical and electronic properties of one-dimensional $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ thin films : Influence of the oxygen pressure," *Applied Physics Letters*, vol. 94, p. 141907, 2009.
- [78] R. Moubah, S. Colis, G. Schmerber, J. Petersen, and A. Dinia, "Defects analysis at the nanometric scale in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$," *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 041902, 2010.
- [79] T. Sun, H. Hng, Q. Yan, and J. Ma, "Effects of pulsed laser deposition conditions on the microstructure of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thin films," *J. Electron. Mater.*, vol. 39, no. 9, pp. 1611–1615, 2010.

- [80] T. Sun, J. Ma, Q. Y. Yan, Y. Z. Huang, J. L. Wang, and H. H. Hng, "Influence of pulsed laser deposition rate on the microstructure and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thin films," *J. Cryst. Growth.*, vol. 311, no. 16, p. 4123–4128, 2009.
- [81] H. X. Yang, Y. G. Shi, X. Liu, R. J. Xiao, H. F. Tian, and J. Q. Li, "Structural properties and cation ordering in layered hexagonal Ca_xCoO_2 ," *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 014109, Jan 2006.
- [82] J. Takahashi, M. Shimada, and H. Yamane, "Thermoelectric properties of Fe-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ single crystals with a pseudo-one-dimensional structure," *phys. stat. sol. (a)*, vol. 203, no. 11, pp. 2836–2840, 2006.
- [83] Y. Miyazaki, X. Huang, T. Kajiwara, H. Yamane, and T. Kajitani, "Synthesis, crystal structure and physical properties of layered cobalt oxide Ca_xCoO_2 ($x=0.47$)," *Journal of the Ceramic Society*, vol. 117, no. 1, pp. 42–46, 2009.
- [84] P. Limette, V. Hardy, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, D. Flahaut, S. Hébert, R. Frésard, C. Simon, J. Noudem, and A. Maignan, "Strongly correlated properties of thermoelectric cobalt oxide $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$," *Physical Review B*, vol. 71, no. 23, p. 233108, 2005.
- [85] H. W. Eng, P. Limette, W. Prellier, C. Simon, and R. Frésard, "Unconventional hall effect in oriented $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thin films," *Physical Review B*, vol. 73, no. 3, p. 033403, 2006.
- [86] Y. Wang, Y. Sui, J. Cheng, X. Wang, and W. Su, "The thermal transport properties of the $\text{Ca}_{3-x}\text{Ag}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ system," *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 19, p. 356216, 2007.
- [87] Y. Huang, B. Zhao, J. Fang, R. Hang, and Y. Sun, "Tuning of microstructure and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics by high-magnetic-field sintering," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, p. 123713, 2011.
- [88] I. Terasaki, "High temperature oxide thermoelectrics," *Phys. Rev. B*, vol. 110, no. 5, p. 6869–6872, 2011.
- [89] J. Takahashi, M. Shimada, K. Iwasaki, and H. Yaname, "Thermoelectric properties of Bi and Cu co-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ single crystals," *J Electroceram*, vol. 17, pp. 95–98, 2006.
- [90] W. Koshibae, K. Tsutsui, and S. Maekawa, "Thermopower in cobalt oxides," *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 11, p. 6869–6872, 2000.
- [91] M. Mikami and R. Funahash, "The effect of element substitution on high-temperature thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ compounds," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, no. 5, pp. 1670–1674, 2005.
- [92] M. Karppinen, H. Fjellvag, T. Konno, Y. Morita, T. Motohashi, and H. Yamauchi, "Evidence for oxygen vacancies in misfit-layered calcium cobalt oxide," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 14, p. 2790–2793, 2004.
- [93] Y. Morita, J. Poulsen, K. Sakai, T. Motohashi, T. Fujii, I. Terasaki, H. Yamauchi, and M. Karppinen, "Oxygen nonstoichiometry and cobalt valence in misfit-layered cobalt oxides," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, no. 9, pp. 3149–3155, 2004.

- [94] M. Schrade, S. Casolo, P. J. Graham, C. Ulrich, O.-M. L. S. Li, T. G. Finstad, and T. Norby, "Oxygen nonstoichiometry in $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0.62}(\text{CoO}_2)$: A combined experimental and computational study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 33, p. 18899–18907, 2014.
- [95] M. Schrade, H. Fjeld, T. G. Finstad, and T. Norby, "Electronic transport properties of $[\text{Ca}_3\text{CoO}_3\text{-d}]\text{q}[\text{CoO}_2]$," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, pp. 2908–2918, 2014.
- [96] J.-I. Shimoyama, S. Horii, K. Otzsch, and K. Kishio, "Oxygen nonstoichiometry of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_y$," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 42, no. 2B, p. L194, 2003.
- [97] D. C. Ling, K. Aivazian, S. Schmid, and P. Jensen, "Structural investigation of oxygen non-stoichiometry and cation doping in misfit-layered thermoelectric $(\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-x})(\text{CoO}_2)_d$," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 180, no. 4, pp. 1446–1455, 2007.
- [98] J. Alvarez-Quintana, "Impact of the substrate on the efficiency of thin film thermoelectric technology," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 84, pp. 206–210, 2015.
- [99] H. M. Smith and A. F. Turner, "Vacuum deposited thin films using a ruby laser," *Appl. Opt.*, vol. 4, 1965.
- [100] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean, and M. Croft, "Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material," *Applied Physics Letters*, vol. 51, no. 8, pp. 619–621, 1987.
- [101] D. Chrisey and G. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. Wiley, New York, 1994.
- [102] N. Chaoui, *Ablation laser d'oxydes : Apport de la spectroscopie de masse à la compréhension des mécanismes d'élaboration de couches minces*. PhD thesis, Université de Metz, 1998.
- [103] M. N. R. Ashfold, F. Claeysens, G. M. Fuge, and S. J. Henley, "Pulsed laser ablation and deposition of thin films," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 33, pp. 23–31, 2004.
- [104] Y. Davila, A. Petitmangin, C. Hebert, J. Perrière, and W. Seiler, "Oxygen deficiency in oxide films grown by PLD," *Applied Surface Science*, vol. 257, p. 5354–5357, 2011.
- [105] R. Eason, *Pulsed Laser Deposition of thin films applications-LED growth of functional materials*. Wiley, 2007.
- [106] R. Swanepoel, "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon," *Journal of Physics E : Scientific Instruments*, vol. 16, no. 12, p. 1214, 1983.
- [107] J. Gonzalo, R. G. S. Roman, J. Perrière, C. Afonso, and R. P. Casero, "Pressure effects during pulsed-laser deposition of bariumtitanate thin film," *Applied Physics A : Materials Science and Processing*, vol. 66, no. 5, p. 487–491, 1998.
- [108] A. Ali, E. Yassitepe, I. Ruzybayev, S. I. Shah, and A. S. Bhatti, "Improvement of (004) texturing by slow growth of Nd doped TiO_2 films," *Journal of Applied Physics*, vol. 112, no. 11, p. 093911, 2012.
- [109] W. Zhaoyang and H. Lizhong, "Effect of oxygen pressure on the structural and optical properties of ZnO thin films on si (111) by PLD," *Vacuum*, vol. 83, p. 906–909, 2009.

- [110] D. Hasko, J. Bruncko, A. Vincze, and F. Uherek, "Comparative study of ZnO layers prepared by PLD from different targets at various oxygen pressure levels," *Open Phys*, vol. 7, p. 345–349, 2009.
- [111] S. Choopun, R. D. Vispute, A. B. W. Noch, R. P. Sharma, A. I. T. Venkatesan, and D. C. Look, "Oxygen pressure-tuned epitaxy and optoelectronic properties of laser-deposited ZnO films on sapphire," *Journal of Physics C : Solid State Physics*, vol. 12, p. 3947, 1999.
- [112] C. D. Valentin, G. Pacchioni, and A. Selloni, "Reduced and n-type doped TiO₂ : Nature of Ti³⁺ species," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 48, p. 20543–20552, 2009.
- [113] M. Al-Kuhaili, S. Durrani, I. Bakhtiari, and A. Al-Shukri, "Optical constants and thermocoloration of pulsed laser deposited molybdenum oxide thin films," *Optics Communications*, vol. 283, p. 2857–2862, 2010.
- [114] E. Burstein, "Anomalous optical absorption limit in InSb," *Physical Review*, vol. 93, no. 3, pp. 37–46, 1954.
- [115] V. R. Paiverneker, A. N. Petelin, F. J. Crowne, and D. C. Nagle, "Color-center-induced band-gap shift in yttria-stabilized zirconia," *Physical Review B*, vol. 40, no. 12, pp. 8555–8557, 1989.
- [116] B. E. S. K.-F. Berggren and L. Engström, "Band gap widening in heavily Sn-doped InO₃," *Physical Review B*, vol. 30, no. 6, pp. 3240–3249, 1984.
- [117] J. Tauc, "Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si," *Materials Research Bulletin*, vol. 3, no. 1, pp. 37–46, 1968.
- [118] A. V. Emeline, Y. Furubayashi, X. Zhang, M. Jin, T. Murakami, and A. Fujishima, "Photoelectrochemical behavior of Nb-doped TiO₂ electrodes," *The journal of physical chemistry. B*, vol. 109, no. 51, p. 24441–24444, 2005.
- [119] A. P. Roth, J. B. Webb, and D. F. Williams, "Band-gap narrowing in heavily defect-doped ZnO," *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 25, no. 12, pp. 7836–7839, 1982.
- [120] A. P. Roth, J. B. Webb, and D. F. Williams, "Absorption edge shift in ZnO thin films at high carrier densities," *Solid State Communications*, vol. 39, no. 12, pp. 1269–1271, 1981.
- [121] H. Sedghi-Ghamchi, A. Hassanzadeh, M. Talebian, and H. Mahmoodi-Chenaria, "Thickness influence on optical and electrochemical properties of dititanium trioxide (Ti₂O₃) films deposited on glass substrates by electron beam gun evaporation," *Physica B : Condensed Matter*, vol. 389, no. 2, p. 329–334, 2007.
- [122] J.-M. Wu, H. C. Shih, W.-T. Wu, Y.-K. Tseng, and I.-C. Chen, "Thermal evaporation growth and the luminescence property of TiO₂ nanowires, journal of crystal growth," *Journal of Crystal Growth*, vol. 281, pp. 384–390, 2005.
- [123] P. Dorenbos, "Valence stability of lanthanide ions in inorganic compounds," *Chemistry of Materials*, vol. 17, no. 25, pp. 6452–6456, 2007.

- [124] D. Mardare and G. I. Rusu, "Electrical conduction mechanism in polycrystalline titanium oxide thin films," *Journal of Non Crystalline Solids*, vol. 356, no. 28-30, pp. 1395–1399, 2010.
- [125] E. Hendry, F. Wang, J. Shan, T. F. Heinz, and M. Bonn, "Electron transport in TiO₂ probed by the time-domain spectroscopy," *Physical Review B*, vol. 69, p. 081101, 2004.
- [126] Q. He, Q. Hao, G. Chen, B. Poudel, X. Wang, D. Wang, and Z. Ren, "Thermoelectric property studies on bulk TiO_x with x from 1 to 2," *Applied Physics Letters*, vol. 91, p. 052505, 2007.
- [127] R. F. Bartholomew and D. R. Frankl, "Electrical properties of some titanium oxides," *Physical Review*, vol. 187, no. 3, p. 052505, 1969.
- [128] E. J. W. Verwey and P. W. Haayman, "Electronic conductivity and transition point of magnetite (Fe₃O₄)," *Physica*, vol. 8, no. 9, p. 979–987, 1941.
- [129] F. Walz, "The verwey transition - a topical review," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 14, no. 12, p. R285–R340, 2002.
- [130] N. F. Mott, "Conduction in glass containing transition metal ions," *Journal of Non Crystalline Solids*, vol. 1, pp. 1–17, 1968.
- [131] C. A. Triana, C. G. Granqvist, and G. A. Niklasson, "Optical absorption and small-polaron hopping in oxygen deficient and lithium-ion-intercalated amorphous titanium oxide films," *Journal of Applied Physics*, vol. 119, no. 1, p. 015701, 2016.
- [132] Z. Kakol, J. Sabol, J. Stickler, and J. M. Honig, "Effect of low-level titanium(IV) doping on the resistivity of magnetite near the verwey transition," *Phys. Rev. B*, vol. 46, p. 1975–1978, Jul 1992.
- [133] K. Kobayashi, T. Susaki, A. Fujimori, T. Tonogai, and H. Takagi, "Disorder effects in the bipolaron system Ti₄O₇ studied by photoemission spectroscopy," *Europhysics Letters*, vol. 59, pp. 868–874, 2002.
- [134] E. Woermann and A. Muan, "Phase equilibria in the system CaO-cobalt oxide in air," *J. inorg. nucl. Chem.*, vol. 32, pp. 1455–1459, 1970.
- [135] M.-G. Kang, K.-H. Cho, S.-M. Oh, J.-S. Kim, C. Y. Kang, S. Nahm, and S.-J. Yoon, "High-temperature thermoelectric properties of nanostructured Ca₃Co₄O₉ thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 14, p. 5354–5357, 2011.
- [136] H. P. An, C. H. Zhu, W. W. Ge, Z. Z. Li, and G. D. Tang, "Growth and thermoelectric properties of Ca₃Co₄O₉ thin films with c-axis parallel to Si substrate surface," *Thin Solid Films*, vol. 545, pp. 229–233, 2013.
- [137] M. Mikami, R. Funahashi, M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki, "High-temperature thermoelectric properties of single-crystal Ca₃Co₂O₆," *Journals of Applied Physics*, vol. 94, pp. 6579–6582, 2003.
- [138] K. Iwasaki, H. Yamane, S. Kubota, J. Takahashi, and M. Shimada, "Power factors of Ca₃Co₂O₆ and Ca₃Co₂O₆-based solid solutions," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 358, no. 1-2, pp. 210–215, 2003.

Annexe A : Fiches JCPDS de quelques cobaltites de calcium

Status Primary **QM:** Low-Precision (O) **Pressure/Temperature:** Ambient **Chemical Formula:** Ca₉ Co₁₂ O₂₈
Empirical Formula: Ca₉ Co₁₂ O₂₈ **Weight %:** Ca23.80 Co46.65 O29.55 **Atomic %:** Ca18.37 Co24.49 O57.14
Compound Name: Calcium Cobalt Oxide

Radiation: CoK α : 1.7902Å **Filter:** Fe Beta **Intensity:** Diffractometer

Molecular Weight: 1515.90 **Crystal Data [XtlCell Vol:** 0.00Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfile(s): Primary Pattern, Inorganic **Last Modification Date:** 01/14/2012

References:

Type	Reference
Primary Reference	Brisi, Rolando. Ann. Chim. (Rome) 58, 676 (1968).

Database Comments: Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (26) - 00-021-0139 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*
8.2564	10.700000	50					37.3279	2.407000	55					53.1101	1.723000	14				
16.4941	5.370000	100					38.5407	2.334000	4					54.9707	1.669000	6				
24.8501	3.580000	40					39.5632	2.276000	40					55.5850	1.652000	8				
29.0622	3.070000	25					40.4903	2.226000	10					55.6950	1.649000	8				
30.3775	2.940000	35					42.1110	2.144000	10					59.0940	1.562000	6				
33.3684	2.683000	65					43.4935	2.079000	35					61.2088	1.513000	8				
35.1356	2.552000	12					48.6503	1.870000	30					62.0728	1.494000	6				
36.3573	2.469000	6					50.9763	1.790000	4					64.3757	1.446000	6				
36.9459	2.431000	8					52.6490	1.737000	8											

Status Deleted **QM:** Low-Precision (O) **Pressure/Temperature:** Ambient **Chemical Formula:** Ca₃Co₂O₆
Structural Formula: 3 Ca O · Co₂ O₃ **Empirical Formula:** Ca₃Co₂O₆ **Weight %:** Ca35.99 Co35.28 O28.73
Atomic %: Ca27.27 Co18.18 O54.55 **Compound Name:** Calcium Cobalt Oxide

Intensity: Visual

Molecular Weight: 334.10 **Crystal Data [XtlCell Vol: 0.00Å³]**

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfile(s): Deleted Pattern, Inorganic **Last Modification Date:** 01/14/2012
Cross-Ref PDF #s: 00-051-0311 (Primary)

References:

Type	Reference
Primary Reference	Woermann, Muan. J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 1455 (1970).

Database Comments: Deleted Or Rejected By: Deleted by 00-051-0311, unindexed pattern, LCA 8/00. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (30) - 00-023-0111 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*
17.7599	4.990000	40					46.4582	1.953000	80					61.2986	1.511000	40				
19.5803	4.530000	80					47.9141	1.897000	80					62.6790	1.481000	60				
20.4942	4.330000	60					52.8785	1.730000	40					64.4257	1.445000	40				
29.4545	3.030000	20					53.3438	1.716000	40					69.9369	1.344000	40				
30.9600	2.886000	60					53.7837	1.703000	40					72.0304	1.310000	60				
32.5569	2.748000	80					54.9707	1.669000	60					73.9952	1.280000	20				
34.2356	2.617000	100					56.9348	1.616000	20					75.5127	1.258000	40				
41.7238	2.163000	60					60.1102	1.538000	40					76.8800	1.239000	20				
42.3594	2.132000	60					60.2398	1.535000	40					77.3977	1.232000	40				
45.1144	2.008000	60					61.2088	1.513000	40					80.6758	1.190000	40				

Status Deleted **QM:** Low-Precision (O) **Pressure/Temperature:** Ambient **Chemical Formula:** Ca₃ Co₄ O₉
Structural Formula: 3 Ca O · 2 Co₂ O₃ **Empirical Formula:** Ca₃ Co₄ O₉ **Weight %:** Ca24.05 Co47.15 O28.80
Atomic %: Ca18.75 Co25.00 O56.25 **Compound Name:** Calcium Cobalt Oxide

Intensity: Visual

Molecular Weight: 499.97 **Crystal Data [XtlCell Vol: 0.00Å³]**

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfile(s): Deleted Pattern, Inorganic **Last Modification Date:** 01/14/2012
Cross-Ref PDF #s: 00-058-0661 (Primary)

References:

Type	Reference
Primary Reference	Woermann, Muan. J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 1455 (1970).

Database Comments: Deleted Or Rejected By: Deleted by 00-058-0661, indexed, more complete, not a mixture, LRB 3/07.
Reason O Quality Was Assigned: O assigned because unindexed. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (14) - 00-023-0110 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*
8.1799	10.800000	80					30.1674	2.960000	40					43.4496	2.081000	40				
14.8766	5.950000	40					33.3301	2.686000	80					48.5950	1.872000	40				
16.4324	5.390000	100					37.2797	2.410000	40					50.9458	1.791000	20				
24.8501	3.580000	40					39.5813	2.275000	40					69.2291	1.356000	40				
28.9658	3.080000	20					42.0084	2.149000	40											

Status Primary QM: Star (S) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Ca0.47 (Co O2)
 Empirical Formula: Ca0.47 Co O2 Weight %: Ca17.16 Co53.69 O29.15 Atomic %: Ca13.54 Co28.82 O57.64
 ANX: AB2X4 Compound Name: Calcium Cobalt Oxide

Radiation: CuKá1 : 1.5406Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/c: 3.48

SYS: Anorthic SPGR: P1 (1)

Author's Cell [AuthCell a: 4.924(2)Å AuthCell b: 5.683(3)Å AuthCell c: 5.685(3)Å AuthCell : 75.400(9)°
 AuthCell : 89.974(9)° AuthCell : 81.261(9)° AuthCell Vol: 152.04Å³ AuthCell Z: 4.00
 AuthCell MolVol: 38.01] Author's Cell Axial Ratio [c/a: 1.155 a/b: 0.866 c/b: 1.000]
 Dcalc: 4.795g/cm³ Dstruc: 4.79g/cm³ SS/FOM: F(30) = 152.7(0.0047, 42)

Space Group: P1 (1) Molecular Weight: 109.77

Crystal Data [XtlCell a: 5.683Å XtlCell b: 5.685Å XtlCell c: 4.924Å XtlCell : 90.03° XtlCell : 98.74°
 XtlCell : 75.40° XtlCell Vol: 152.04Å³ XtlCell Z: 4.00]

Crystal Data Axial Ratio [c/a: 0.866 a/b: 1.000 c/b: 0.866]

Reduced Cell [RedCell a: 4.924Å RedCell b: 5.683Å RedCell c: 5.685Å RedCell : 75.40°
 RedCell : 89.97° RedCell : 81.26° RedCell Vol: 152.04Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Non-centrosymmetric, Enantiomorphic, Optical Activity, Pyro / Piezo (p), Piezo (2nd Harm.)

Pearson: aP13.88 Subfile(s): ICSD Pattern, Primary Pattern, Inorganic Entry Date: 10/04/2011
 Last Modification Date: 01/19/2012

References:

Type Reference

Primary Reference Calculated from ICSD using POWD-12++.

Structure

"Synthesis, crystal structure and physical properties of layered cobalt oxide Cax Co O2 (x ca. 0.47)". Miyazaki, Y., Huang Xiang Yang, Kajiura, T., Yamane, H., Kajitani, T. J. Ceram. Soc. Jpn. 117, 42 (2009).

Database Comments: ANX: AB2X4. Analysis: Ca0.47 Co1 O2. Formula from original source: Ca0.47 (Co O2). ICSD Collection Code: 168787 FIZ168787. Temperature of Data Collection: 293 K. Wyckoff Sequence: a16 (P1). Unit Cell Data Source: Single Crystal.

d-Spacings (198) - 01-079-6652 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	l	h	k	l	*	2	d(Å)	l	h	k	l	*	2	d(Å)	l	h	k	l	*
16.3064	5.431390	999	0	1	0		50.3597	1.810460	3	0	3	0		62.7795	1.478870	1	-3	1	1	
18.2275	4.863020	14	1	0	0		51.0858	1.786420	4m	2	0	2		63.3514	1.466890	1	1	3	3	
19.8185	4.476070	1	0	1	1		51.0858	1.786420	m	-2	1	2		63.7738	1.458190	2m	1	-3	1	
22.5279	3.943490	9	1	1	0		51.5381	1.771800	2	-2	-2	1		63.7738	1.458190	m	2	2	3	
23.9267	3.716020	24	-1	0	1		51.6454	1.768370	3	1	1	3		64.6091	1.441340	1	-2	-3	1	
24.9006	3.572850	27	1	0	1		52.1634	1.752020	3	-1	1	3		64.8630	1.436310	1	2	0	3	
25.6867	3.465260	28	1	1	1		52.6320	1.737520	3m	0	2	3		65.6362	1.421250	170m	0	1	4	
26.4274	3.369800	11	-1	1	0		52.6320	1.737520	m	-1	0	3		65.6362	1.421250	m	-3	0	2	
28.3566	3.144770	14	-1	1	1		52.7920	1.732630	4	2	2	2		66.2459	1.409640	1	-3	-2	1	
29.8111	2.994560	15	-1	-1	1		52.8650	1.730410	4	-2	-1	2		66.3665	1.407370	2	1	4	1	
32.5174	2.751250	36m	0	0	2		52.9517	1.727780	5	0	3	2		66.6839	1.401440	1	3	-1	1	
32.5174	2.751250	m	0	1	2		53.0619	1.724450	4	0	-2	2		66.7901	1.399470	1	-2	-1	3	
32.9551	2.715700	179	0	2	0		54.0147	1.696260	60	1	3	2		67.3555	1.389090	1	-1	3	3	
33.6487	2.661290	14	1	-1	1		54.1269	1.693010	62m	1	0	3		67.5900	1.384840	1	-2	3	1	
35.2032	2.547250	2	1	2	0		54.1269	1.693010	m	-1	-2	2		68.0418	1.376740	21m	0	2	4	
35.4262	2.531730	12	1	2	1		54.4088	1.684900	65	-2	2	0		68.0418	1.376740	m	-3	-1	2	
36.9379	2.431510	147m	2	0	0		54.9179	1.670480	2	1	2	3		68.1804	1.374280	19m	0	0	4	
36.9379	2.431510	m	-1	0	2		55.2118	1.662280	1	-1	3	1		68.1804	1.374280	m	-2	2	3	
38.0703	2.361750	126	2	1	0		56.6012	1.624730	3	3	1	0		68.2589	1.372890	25m	3	0	2	
38.2129	2.353260	251m	1	0	2		56.7428	1.621010	3	3	0	0		68.2589	1.372890	m	-3	1	2	
38.2129	2.353260	m	-1	1	2		56.9413	1.615830	2m	0	-1	3		68.8615	1.362340	33m	0	4	2	
39.9109	2.256970	4	-2	0	1		56.9413	1.615830	m	-1	3	0		68.8615	1.362340	m	1	4	2	
40.0484	2.249540	7	-1	2	1		57.3548	1.605160	2	-1	2	3		68.9967	1.360000	34m	0	-3	2	
40.2630	2.238040	14	0	2	2		57.5649	1.599800	1	2	3	1		68.9967	1.360000	m	-1	-3	2	
40.3448	2.233690	15	0	-1	2		57.7564	1.594950	3	-1	-3	1		69.1214	1.357850	32	0	4	0	
41.1497	2.191840	3	2	0	1		58.5446	1.575340	29m	2	3	0		69.3489	1.353950	27m	-1	-2	3	
42.1985	2.139760	4	-1	-2	1		58.5446	1.575340	m	3	1	1		69.3489	1.353950	m	-2	3	0	
42.7709	2.112440	19m	1	2	2		58.6676	1.572330	9m	2	-1	2		70.3129	1.337730	1	1	2	4	
42.7709	2.112440	m	-2	-1	1		58.6676	1.572330	m	-1	-1	3		70.3933	1.336400	1	-1	0	4	
42.8526	2.108600	18	-1	-1	2		58.8658	1.567510	35	-1	3	2		70.7472	1.330580	1m	2	3	3	
43.0409	2.099810	11	-2	1	0		58.9653	1.565100	35	1	-2	2		70.7472	1.330580	m	2	-2	2	
44.0371	2.054590	3	-2	1	1		59.9031	1.542820	1	-3	-1	1		71.0809	1.325150	1	3	3	1	
45.9909	1.971750	235	2	2	0		60.0933	1.538390	1	3	0	1		71.7455	1.314500	1m	3	3	0	
46.2322	1.962020	259	-1	2	2		60.3192	1.533170	1	2	-2	1		71.7455	1.314500	m	-3	2	1	
46.3016	1.959240	254	1	-1	2		61.8310	1.499260	4m	2	3	2		72.0941	1.309000	1m	1	0	4	
47.3585	1.917950	3	1	-2	1		61.8310	1.499260	m	3	2	0		72.0941	1.309000	m	-1	2	4	
48.1526	1.888160	1	0	1	3		61.9181	1.497360	3m	1	-1	3		72.3673	1.304730	1m	2	4	1	
48.3708	1.880150	3	2	-1	1		61.9181	1.497360	m	-2	-2	2		72.3673	1.304730	m	-3	2	0	
48.7383	1.866830	1	0	3	1		62.2329	1.490540	3m	-2	0	3		72.8344	1.297510	1m	2	-1	3	
48.9545	1.859090	7m	2	1	2		62.2329	1.490540	m	-3	1	0		72.8344	1.297510	m	-1	4	1	
48.9545	1.859090	m	-2	0	2		62.4322	1.486260	1	3	2	1		74.0282	1.279510	1	1	-2	3	
49.6016	1.836340	3	1	3	1		62.6569	1.481470	1	-2	1	3		74.4283	1.273620	11	2	4	0	

Status Primary **QM:** Low-Precision (O) **Pressure/Temperature:** Ambient **Chemical Formula:** Co₂ O₃
Empirical Formula: Co₂ O₃ **Weight %:** Co71.06 O28.94 **Atomic %:** Co40.00 O60.00
Compound Name: Cobalt Oxide

Radiation: FeK α : 1.9373Å **Intensity:** Visual

SYS: Hexagonal **SPGR:** P

Author's Cell [AuthCell a: 4.64Å **AuthCell c:** 5.75Å **AuthCell Vol:** 107.21Å³ **AuthCell Z:** 2.00
AuthCell MolVol: 53.60] **Author's Cell Axial Ratio [c/a:** 1.239] **Dcalc:** 5.138g/cm³ **Dmeas:** 5.18g/cm³
SS/FOM: F(3) = 1.0(0.170, 18)

Space Group: P **Molecular Weight:** 165.86

Crystal Data [XtlCell a: 4.640Å **XtlCell b:** 4.640Å **XtlCell c:** 5.750Å **XtlCell :** 90.00° **XtlCell :** 90.00°

XtlCell : 120.00° **XtlCell Vol:** 107.21Å³ **XtlCell Z:** 2.00]

Crystal Data Axial Ratio [c/a: 1.239 **a/b:** 1.000 **c/b:** 1.239]

Reduced Cell [RedCell a: 4.640Å **RedCell b:** 4.640Å **RedCell c:** 5.750Å **RedCell :** 90.00°

RedCell : 90.00° **RedCell :** 120.00° **RedCell Vol:** 107.21Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: hP10.00 **Subfile(s):** Metals & Alloys, Primary Pattern, Inorganic **Last Modification Date:** 01/14/2012

References:

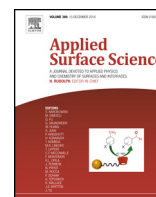
Type	Reference
Primary Reference	Natta, Strada. Gazz. Chim. Ital. 58, 422 (1928).
Color	Data on Chem. for Cer. Use, Natl. Res. Council Bull. 107.
Color	Handbook of Chemistry and Physics.
Density measured	Data on Chem. for Cer. Use, Natl. Res. Council Bull. 107.
Density measured	Handbook of Chemistry and Physics.

Database Comments: Color: Gray. General Comments: Decomposed temperature 895°. Reason O Quality Was Assigned: O assigned because average Å2 θ is 0.170. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (7) - 00-002-0770 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*
27.7687	3.210000	90					51.2833	1.780000	100					67.3055	1.390000	90	2	0	3	
31.1370	2.870000	100	0	0	2		56.4018	1.630000	90											
38.6095	2.330000	100	1	0	2		58.7632	1.570000	50											

Annexe B : Publication



IR emission and electrical conductivity of Nd/Nb-codoped TiO_x ($1.5 < x < 2$) thin films grown by pulsed-laser deposition



C. Tchiffo-Tameko^a, C. Cachoncinlle^a, J. Perriere^{b,c}, M. Nistor^d, A. Petit^a, O. Aubry^a, R. Pérez Casero^e, E. Millon^{a,*}

^a GREMI, UMR 7344 CNRS-Université Orléans, 45067 Orléans Cedex 2, France

^b Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 06, UMR 7588, INSP, 75005 Paris, France

^c CNRS, UMR 7588, INSP, 75005 Paris, France

^d NILPRP, L 22 P.O. Box MG-36, 77125 Bucharest-Magurele, Romania

^e Departamento de Física Aplicada, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 May 2016

Received in revised form 21 June 2016

Accepted 21 July 2016

Available online 29 July 2016

ABSTRACT

The effect of the co-doping with Nd and Nb on electrical and optical properties of TiO_x films is reported. The role of oxygen vacancies on the physical properties is also evidenced. The films are grown by pulsed-laser deposition onto (001) sapphire and (100) silicon substrates. The substrate temperature was fixed at 700 °C. To obtain either stoichiometric (TiO_2) or highly oxygen deficient (TiO_x with $x < 1.6$) thin films, the oxygen partial pressure was adjusted at 10^{-1} and 10^{-6} mbar, respectively. 1%Nd-1%Nb, 1%Nd-5%Nb and 5%Nd-1%Nb co-doped TiO_2 were used as bulk ceramic target. Composition, structural and morphological properties of films determined by Rutherford backscattering spectroscopy, X-ray diffraction and scanning electron microscopy, are correlated to their optical (UV–vis transmission and photoluminescence) and electrical properties (resistivity at room temperature). The most intense Nd^{3+} emission in the IR domain is obtained for stoichiometric films. Codoping Nd- TiO_x films by Nb^{5+} ions is found to decrease the photoluminescence efficiency. The oxygen pressure during the growth allows to tune the optical and electrical properties: insulating and highly transparent (80% in the visible range) Nd/Nb codoped TiO_2 films are obtained at high oxygen pressure, while conductive and absorbent films are grown under low oxygen pressure (10^{-6} mbar).

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Transparent conductive oxides (TCO) are fundamental materials in optoelectronic devices: photovoltaic cells, flat panel displays, gas sensing [1]. Indium tin oxide (ITO) is actually the most widespread TCO as it offers more than 90% UV–vis transmission and low resistivity ($\sim 10^{-5} \Omega \text{ cm}$) at room temperature (RT) [2]. Due to the high cost of indium and its low content as natural resource, lot of works is devoted toward other oxides. Titanium oxide is found to be a promising candidate as it presents good transparency, and high refractive index ($n \sim 2.5$) [3]. Oxygen deficiency has been found to affect both optical and electrical properties [4]. The lack of oxygen induces an increase of carrier concentration and consequently an improvement of electrical conductivity [5]. The creation of oxygen vacancies in TiO_x with $1.5 < x < 2$ leads to n-type behavior [6].

The electrical conductivity of stoichiometric TiO_2 can be increased by doping with metal element and becomes comparable to ITO's one. Doping by niobium affects the structural and physical properties of TiO_x [3,6,7]. The dopants are generally incorporated in the TiO_x network by substitution of titanium atoms. While such doping by Nb^{5+} ions may induce distortion of the TiO_6 octahedral sites in the crystal network [8], Nb^{5+} have been however found to act as shallows donors [9] that allows the decrease of resistivity [10]. Such Nb-doped TiO_2 films remain optically transparent [3,11] and appear therefore as a promising passive TCO as they are also conductive.

The increase of conversion yield in photovoltaic cells is a key point of solar cell technology development. Down-shifting and down-conversion are one of the promising alternatives. In that frame, TiO_2 films doped with rare earth (RE) elements (Nd, Eu, Yb. ...) have been widely studied [12,13]. For example, it has been demonstrated that Nd-doped TiO_2 films show an intense emission in the IR spectral domain under UV excitation [14,15]. Optical properties, especially the photoluminescence (PL), are strongly correlated to Nd concentration and its surrounding in the crys-

* Corresponding author.

E-mail address: eric.millon@univ-orleans.fr (E. Millon).

tal network. As a result, it has been shown that PL emission is much intense in rutile-based films than in anatase ones [14] and the most efficient energy transfer is obtained with a Nd doping concentration of around 1 at.% [15,16]. If such Nd-doped stoichiometric titanium oxide films are transparent, no data concerning their electrical resistivity may be found in the literature. Compared with ZnO which is a largely studied TCO, the doping with around 1%Nd does not play a role on electrical transport properties since similar resistivity values is obtained depending on the growth conditions: 6×10^{-4} to $4 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ [17,18]. Obviously, these values remain higher than the ITO's one ($10^{-5} \Omega \text{ cm}$). As a consequence, codoping TiO_x by both Nd (for IR emission), and Nb (to decrease the resistivity) could lead to an interesting material showing downshifting photonic conversion in addition to the basic electrical (high conductivity) and optical (high transparency) of a TCO.

In this paper, we study electrical and optical properties of titanium oxide films codoped by Nb and Nd in the aim to evidence whether codoping may enhance photonic conversion while keeping optimal transparency and electrical conductivity. The effect of codoping is evidenced in stoichiometric TiO_2 films and in highly oxygen deficient $\text{TiO}_{1.5}$ films as well. The growth of these films is performed by pulsed-laser deposition (PLD) which is a well-known method to obtain high quality oxide films and a precise control of the composition (metal and oxygen concentrations) [19].

2. Experimental

Thin films were grown by PLD in an experimental device described elsewhere using a Lambda Physics Compex 205 KrF excimer laser at 248 nm with a pulse duration of 27 ns, and a repetition rate of 10 Hz. The laser beam was focused using optical system toward the vacuum PLD chamber wherein the Nd and/or Nb doped TiO_2 target was fixed. The laser beam irradiated the target under an incidence angle of 45° . The distance between target and substrate was kept at 5 cm. As it has already been demonstrated, the oxygen pressure during the growth plays a major role on the oxygen content in oxide PLD film [20]. The film growth was therefore performed under controlled oxygen atmosphere at two values of pressure: 10^{-1} mbar and 10^{-6} mbar. These two pressures lead to nearly stoichiometric or highly oxygen deficient films, respectively [21].

The ceramic targets were prepared by conventional sintering. TiO_2 , Nb_2O_5 and Nd_2O_3 powders were ground at the desired composition, and inserted into a pellet mold that was pressed under 100 kn for 15 min. The pellet of 20 mm in diameter was then introduced in an oven for two successive annealings in air atmosphere: 600°C for 6 h and 1000°C for 10 h. This process allowed to get dense and homogeneous targets with the different following doping and codoping contents: 1% Nd, 1% Nb, 1%Nd-1%Nb, 1%Nd-5%Nb and 5%Nd-1%Nb. The doping and codoping rates were selected from literature [11,16] which demonstrated that the concentration of dopant has to be lower than around 5% in order to limit segregation phenomenon in the crystal network and to avoid quenching of R.E. (Nd) luminescence. C-cut sapphire (001) Al_2O_3 (single or double sides polished) and (100) Si substrates were used for growth: sapphire substrate leads to well-crystallized and epitaxial TiO_x film and films deposited onto silicon substrate are used as reference samples for characterization studies (composition and morphology). The laser fluency was kept at 4 J/cm^2 . The substrate temperature was fixed at 700°C in order to improve the crystallinity of films [21].

Rutherford backscattering spectrometry using 2.3 MeV $^4\text{He}^+$ beam from a Van de Graaf accelerator was used to determine the composition of films. Such measurements allow an accuracy of 1% on the Nd, Nb and Ti concentrations while the accuracy of oxy-

gen content is 4%. Scanning electron microscopy (SEM) images of films in top and cross section views were obtained with a Zeiss Supra 40 microscope at low voltage (2 kV) with an in-lens detector. The nature of the crystalline phases in the films was investigated by X-ray diffraction (XRD) using an X'Pert Panalytical 4 circles diffractometer with the Cu $K\alpha$ radiation in the Bragg Brentano geometry. Photoluminescence (PL) spectra were recorded using an UV LED emitting at $368 \pm 5 \text{ nm}$, and a 512 NIRquest spectrometer (900–1700 nm with a resolution of 3 nm). As excitation source, the LED was preferred to a tripled or quadrupled Nd:YAG laser emitting at 355 or 266 nm, since the emission of Nd^{3+} ions in films is expected at around 1064 nm; the corresponding PL band could be therefore superimposed to the fundamental residual mode (1064 nm) of the NdYAG laser source. The spectrometer is coupled to the sample by an optical fiber and a focusing optic. UV-vis transmission experiments were carried out using a Cary 60 UV-vis spectrometer (Agilent Technologies). The room temperature electrical resistivities were measured using standard four probes method.

3. Results and discussion

Typical RBS spectra of Nd/Nb-codoped TiO_x films grown under 0.1 mbar (Fig. 1a) and 10^{-6} mbar (Fig. 1b) show that dopants are

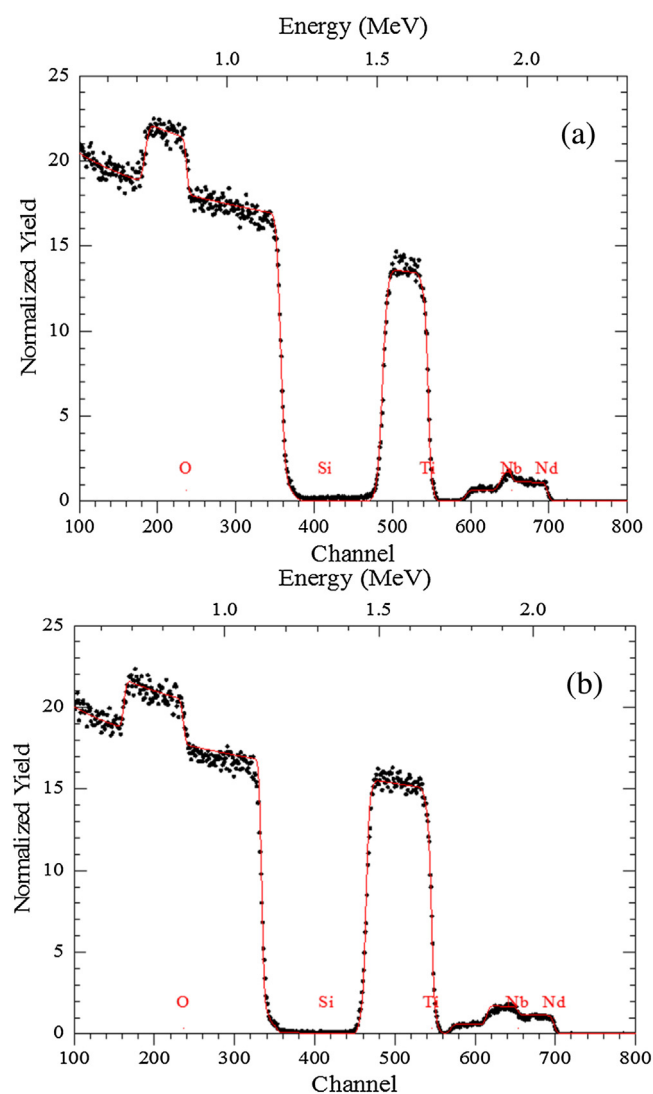


Fig. 1. RBS spectra of a 1%Nd/1%Nb-codoped TiO_x film grown under 10^{-1} mbar (a) and 10^{-6} mbar (b).

Table 1
Composition, dopant concentration and resistivity of films grown at 700 °C.

% dopant in target	Oxygen pressure (mbar)	% dopant in films	O/Ti ratio	ρ (Ω cm) room temperature
1%Nd	10^{-1}	1%Nd	1.95	insulating
	10^{-6}	1%Nd	1.50	3.3×10^{-3}
1%Nb	10^{-1}	1%Nb	2.00	insulating
	10^{-6}	1%Nb	1.50	1.3×10^{-3} [6]
1%Nd–1%Nb	10^{-1}	1%Nd–1.5%Nb	1.95	insulating
	10^{-6}	1%Nd–1%Nb	1.45	0.80×10^{-3}
1%Nd–5%Nb	10^{-1}	1.5%Nd–7%Nb	2.00	insulating
	10^{-6}	1%Nd–5%Nb	1.55	1.40×10^{-3}
5%Nd–1%Nb	10^{-1}	6%Nd–2.5%Nb	2.00	insulating
	10^{-6}	3.5%Nd–1.5%Nb	1.55	1.00×10^{-3}

uniformly distributed in the thickness of films. The agreement between the experimental data (dots on the spectrum on Fig. 1) and the fits made with the RUMP simulation program (continuous line) reveal that the interface between film and substrate is well defined (no interdiffusion process) and/or that the surface of films is rather smooth without significant particles or droplets. For films grown at 10^{-1} mbar, a higher relative amount of dopant is observed in respect with the target composition. One explanation could be the smaller angular aperture in the plasma plume of the heavy (Nb, Nd) elements, which occurs preferentially at high pressures [22]. This phenomenon would lead to larger amount of heavy elements in the central part of the sample.

The different compositions of films determined by RBS according to the growth conditions are given in Table 1. For films grown at 10^{-1} mbar, the O/Ti ratios (x value in TiO_x) are around 2 meaning that films are nearly stoichiometric. Under 10^{-6} mbar, the films are highly oxygen deficient since the O/Ti ratio mainly ranges from 1.45 to 1.55 indicating the presence of oxygen vacancies. These O/Ti ratios are similar to those obtained for undoped TiO_x films grown by PLD with the same experimental parameters [6,21] meaning

that the incorporation of dopants does not significantly change the oxygen concentration in films.

The thickness of films measured by SEM cross section is ranging from 250 to 290 nm. The films obtained under 10^{-1} mbar are rougher and present small crystallites around 20–30 nm large (Fig. 2a), and display a clearly defined columnar structure (cross section image Fig. 2b). On the opposite, the oxygen deficient films grown at 10^{-6} mbar are smooth and dense (top view image Fig. 2c) and are constituted by the staking of grains more or less coalesced (cross section image Fig. 2d) while the nearly stoichiometric films. The increase of roughness at high oxygen pressure is a general feature observed on oxide films grown by PLD which is the result of high nucleation density leading to irregular grain with different sizes [23–25].

Fig. 3 shows XRD diagrams of co-doped films grown on sapphire substrate at 700 °C under 0.1 mbar (Fig. 3a) or 10^{-6} mbar (Fig. 3b) in oxygen pressure. The intensity of diffraction lines has been normalized with respect to film thickness. In the explored 2θ range (20 – 40°) only one or two diffraction peaks are observed meaning that films are characterized with a preferred orientation of crystallites. Rather broad peaks are characteristic of films with a small crystallite size. The corresponding FWHMs are around 0.6° and 0.8° for the films grown under 10^{-1} and 10^{-6} mbar, respectively. From the Scherrer formulae, it comes average values of crystallite size around 15 and 10 nm, respectively. The peaks centered at around $2\theta = 37.8^\circ$ and 38.6° are attributed to the anatase (labelled “A”) structure following the (004) and (112) planes, respectively, as referred in the JCPDS file # 21-1272. The peak located at 39.3° corresponds to the (002) family planes of the rutile (labelled “R”) phase (JCPDS file # 21-1276). These diffraction peaks are observed on nearly stoichiometric films (TiO_x with $1.95 < x < 2$) obtained at 0.1 mbar (Fig. 3a). According to previous works on undoped TiO_x , films grown in the same experimental conditions, a mixture of nearly stoichiometric anatase and rutile phases is actually observed under 0.1 mbar in oxygen pressure [21]. The incorporation of either Nd or Nb in the TiO_2 crystal network at a doping rate less than 1at.% does not lead to noticeable change in the formed phases and their orientation, as evidenced in our previous works [6,14].

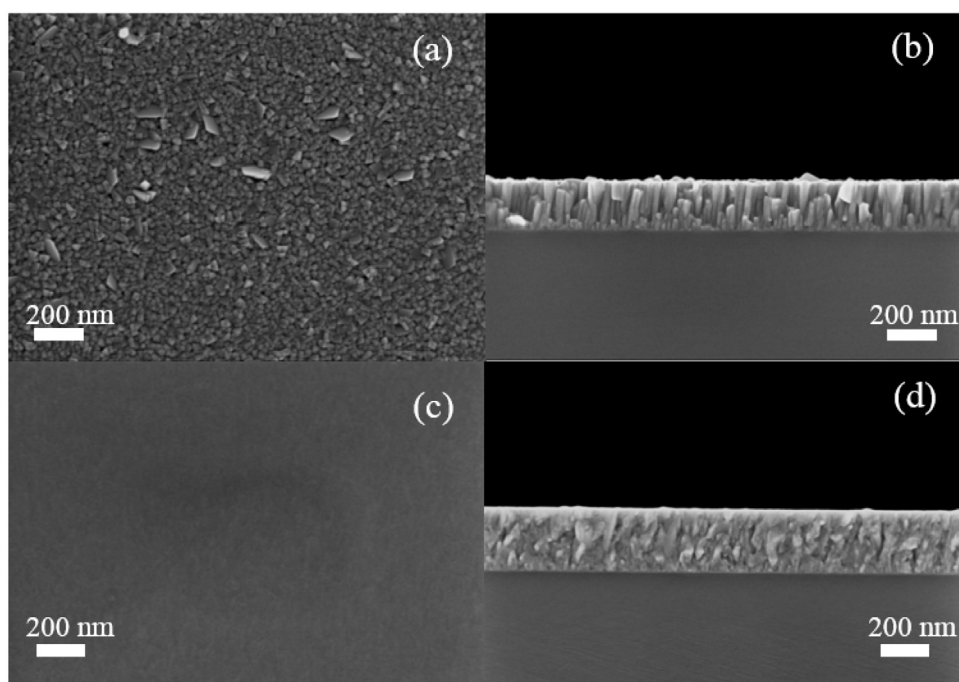


Fig. 2. Top view and cross section SEM images of a 1%Nd/1%Nb-codoped TiO_x film grown under 10^{-1} mbar (a) (b) and 10^{-6} mbar (c) (d) at 700 °C.

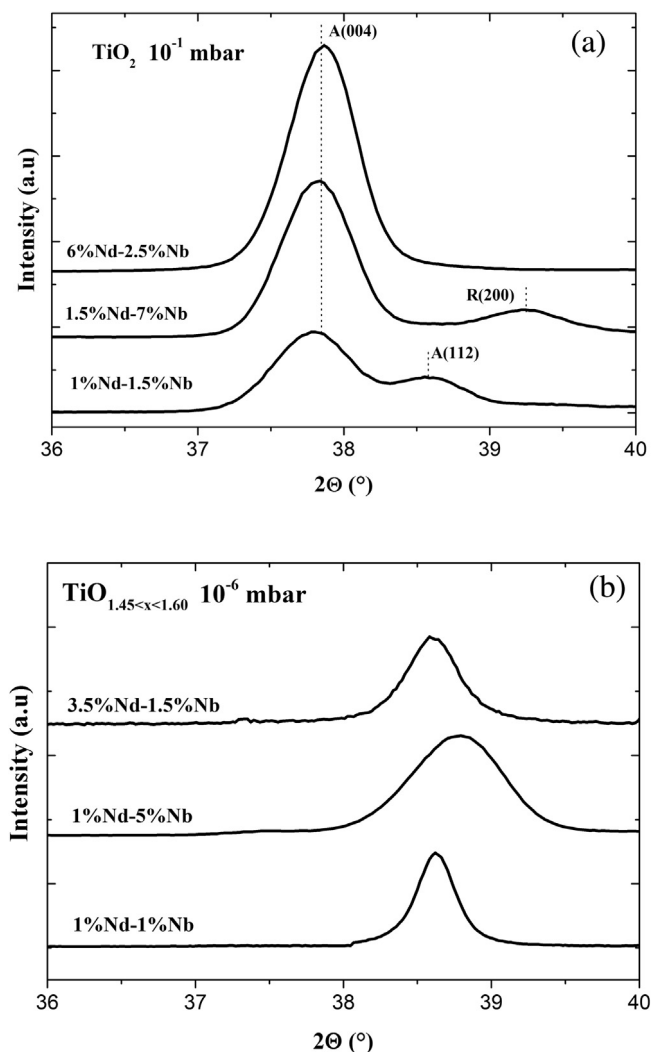


Fig. 3. Typical $\theta/2\theta$ XRD diagrams of Nd/Nb-codoped TiO_x films: nearly stoichiometric film ($x = 1.95\text{--}2$) (a) and oxygen deficient film ($x < 1.6$) (b).

Nevertheless, the codoping by Nd^{3+} and Nb^{5+} ions induces remarkable changes in the structural properties of films: the formation of anatase phase is favored and a preferred oriented anatase polycrystalline structure may be obtained at relatively high doping rate (6%Nd–2.5%Nb). It can be noticed that this (004) preferred orientation of anatase film is also observed in Nd-doped TiO_2 film grown by magnetron sputtering [15,16]. As sputtering process is known to produce species with lower kinetic energy than in PLD method, this feature tends to indicate that heavy atoms such Nd or Nb induce energetic loss by collision during the transfer of the ablated species in the plume. The species impinging the surface substrate during PLD at high pressure possess energy, and therefore surface mobility, in the same range of that involved in sputtering. That leads to a growth with similar phase and orientation in the both cases.

At low oxygen pressure (10^{-6} mbar), the XRD patterns of highly oxygen deficient codoped TiO_x films ($x < 1.6$) are characterized by a diffraction line located at $2\theta = 38.6 \pm 0.2^\circ$ (Fig. 3b). The angular position of this single peak would be consistent with the (112) plane of anatase (38.6°). Nevertheless, such film texturation is rather unusual in such films but it cannot be excluded regarding solely the XRD diagrams. Another possibility, already suggested in a previous work, is the formation of a phase that cannot be attributed to a known thermodynamically stable Ti–O compound. Such a feature has already been observed on undoped and Nb-doped $\text{TiO}_{1.5}$ films

prepared by PLD in the same conditions of pressure and temperature [6]. At this step of study, it can be therefore deduced that the peak located around $38.6 \pm 0.2^\circ$ for the codoped TiO_x ($x < 1.6$) films (Fig. 3b) would correspond to a textured anatase phase, a textured unidentified phase or a mixture of both. The structural properties and the microstructure of highly nonstoichiometric TiO_x ($x < 1.6$) films are still under debate since no proof of an identified Ti–O phase may be provided. Recently, Leichtweiss et al. [26] pointed out similar particularities. These authors prepared films by PLD at room temperature with an average composition of $\text{TiO}_{1.6}$. These films were found to be metastable, and inhomogeneous as a unique known Ti–O phase was not revealed. In fact, they were constituted by grains of the cubic $\gamma\text{-TiO}_{1.04}$ phase (JCPDS file #43-1296) embedded in an amorphous $\text{TiO}_{1.77}$ matrix. This microstructure has been supported by transmission electron microscopy observations while XRD experiments were unsuccessful to draw conclusion. Finally, regarding the specific structural properties of undoped highly oxygen deficient films, it has to be noticed that the presence of doping elements does not hinder the formation of particular phase(s) in the highly oxygen deficient films since the same XRD peak at $38.6 \pm 0.2^\circ$ is observed for the codoped TiO_x films grown under 10^{-6} mbar (Fig. 3b). The simultaneous insertion of metallic and RE elements does not change significantly the crystallographic structure of films compared with Nd or Nb singled doping TiO_x [6,13]. Such films are poorly crystallized as the intensity of the XRD peaks is low. In addition, the intensity of this peak decreases when increasing the doping rate. The rather poor crystallinity of these films, even for low doping rate (1%Nd, 1%Nb) is probably due to the incorporation in the lattice of species with larger ionic radii (0.108 nm for Nd^{3+} and 0.070 nm for Nb^{5+}) compared with Ti^{4+} and Ti^{3+} (0.061 nm and 0.067 nm, respectively). In addition, the large number of oxygen vacancies ($x < 1.6$) induces strong distortion and stresses in the network. For higher doping concentration (5at.%), Nd and Nb cations might segregate at the grain boundaries without further substitution of titanium ions. This phenomenon limits the growth of crystallites and leads therefore to poorly crystalline doped film.

The electrical resistivity of codoped TiO_x films have been measured at room temperature (Table 1). The resistivity of films grown at high oxygen pressure (0.1 mbar) was too high to be measurable with the four probes equipment meaning that stoichiometric titanium oxide films are insulator. On the contrary, the oxygen deficient films obtained at 10^{-6} mbar are conductive since room temperature resistivities are found in the $0.8\text{--}3.3 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ range. This conductivity is not solely depending on the doping or codoping of the titanium oxide matrix, but also it has already been demonstrated [27] that the resistivity of undoped TiO_x films decreases with x in the range 1.5–2, the value of x being controlled by the oxygen pressure during the growth. This fact is attributed to the oxygen vacancies which act as electron suppliers making such undoped TiO_x films a n-type semiconductor [28]. The doping of titanium oxide by a metallic element (Nb) is performed to increase the conductivity and several groups have obtained low resistivity value on Nb-doped TiO_x PLD films: $3 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ [3], $6.7 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ [7], and $2\text{--}3 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ [11]. Nevertheless, the possible presence of oxygen vacancies in these films is not discussed but cannot be excluded, the oxygen pressures during the growth being fixed at $1.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ (1.3×10^{-5} mbar) [3,11] or at 0.013–0.13 Pa [7]. In the latter pressure, the PLD growth was followed with an annealing in vacuum ($<10^{-5} \text{ Pa}$). According to these experimental conditions, the improvement of the conductivity of TiO_x films may be due to the Nb doping since the Nb^{5+} ions act as shallow donors but also to the oxygen vacancies. Regarding our previous work, a resistivity of $1.3 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ has been found for a $\text{TiO}_{1.5}$ film doped with 3at.% Nb. This value is around 10 times higher than those reported elsewhere because of the lowest mobility of charge carriers in the films [6].

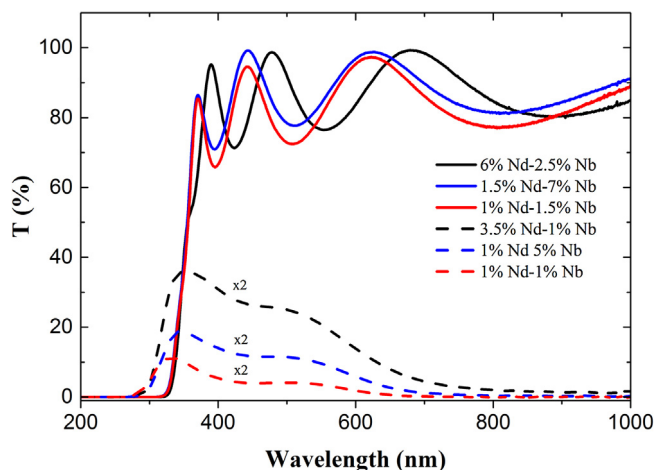


Fig. 4. UV-vis transmission of Nd/Nb-codoped TiO_2 films (solid lines) and oxygen deficient Nd/Nb-codoped $\text{TiO}_{1.5}$ films (dashed lines). For a better view, the values of transmittance for oxygen deficient films are twice.

The room temperature resistivity of $\text{TiO}_{1.5}$ film doped with 1%at. Nd is $3.3 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ (Table 1). The RE incorporation does not modify the electrical resistivity of highly oxygen deficient films ($x = 1.5$). It is worth noticing that neodymium would be incorporated in the oxide as Nd^{3+} ions which leads to supply additional oxygen vacancies accompanied by a reduction of Ti^{4+} in Ti^{3+} in the network [29]. This confirms the major role of the oxygen vacancies to supply electrons for the n-type conductivity of such oxides. In the same way, when non-stoichiometric TiO_x films are codoped by Nd and Nb, the resistivity remains rather similar to the single doped oxide's one (Table 1). In summary, the codoping of (nearly) stoichiometric $\text{TiO}_{1.95-2}$ both by a metal and a RE element does not allow to make the film conductive. For highly oxygen deficient film ($\text{TiO}_{1.45-1.55}$) the codoping does not change significantly their electrical resistivity.

The second main property requested to a TCO is the high transparency in the visible domain. The transmission curves in the 200–1000 nm spectral domain of the different co-doped TiO_x films are presented in Fig. 4. The data are corrected by the intrinsic transmission of the sapphire substrate. The nearly stoichiometric films (solid lines, Fig. 4) are optically transparent from the visible up to the NIR domain with an optical transmittance better than 75%. On the contrary, the oxygen deficient films are strongly absorbent (dashed lines, Fig. 4) with a transmittance less than 20%. The decrease of transparency of undoped TiO_x films which is induced by an increase of the oxygen vacancies concentration, is already known [4,27]. It has been shown that the insertion of [14] or Nb [7] in stoichiometric TiO_2 at rather low doping rate (<5at.%), does not modify significantly the transparency of films whereas the effect of oxygen deficiency has not been studied in doped films to our knowledge. The transmittance curves of oxygen deficient undoped $\text{TiO}_{1.5}$, Nd-doped $\text{TiO}_{1.5}$, and Nb-doped $\text{TiO}_{1.5}$ films (not shown here) show a loss of transparency due to the formation of oxygen vacancies. According to Fig. 4, the major role of the oxygen vacancies is evidenced in this work for the codoped Nd/Nb titanium oxide films: the stoichiometric films are transparent while the oxygen deficient ones are absorbent. One can also note that the interference structure observed for the stoichiometric films, which is related to the film thickness, is damped in the case of oxygen deficient ones. This is probably due to a large concentration of defects in the oxygen deficient films that leads to light scattering and consequently a loss of transparency. For these films, the transmittance drops to 0% in NIR (700–1000 nm) domain. It corresponds to absorption due to transitions from the shallow donor states to

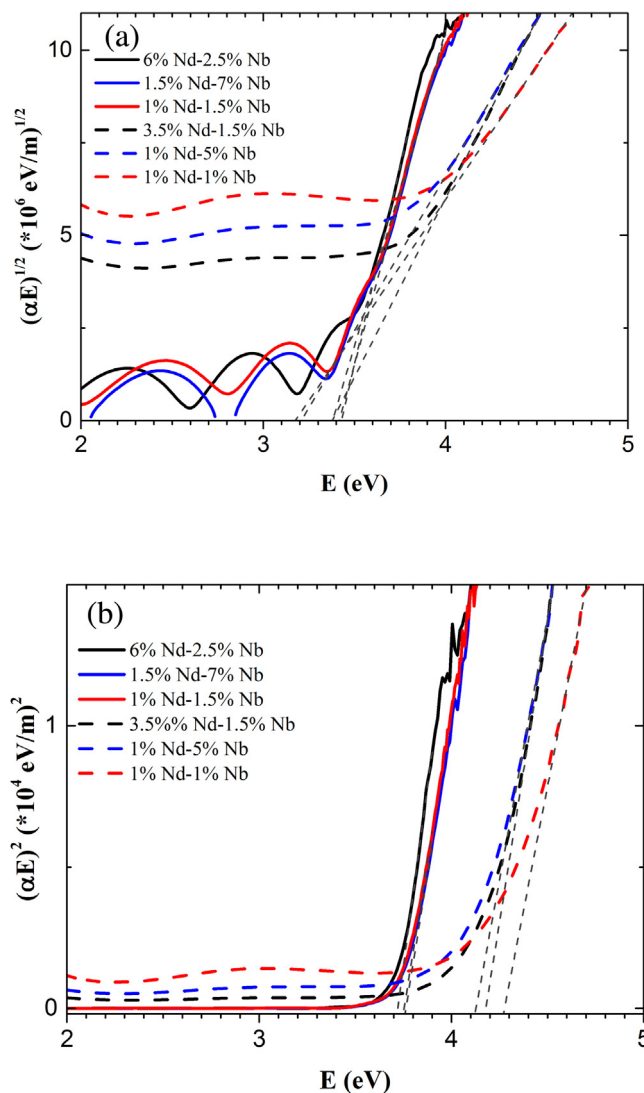


Fig. 5. Tauc's plots of Nd/Nb-codoped TiO_x films assuming an indirect transition (a) or a direct transition (b). Solid lines and dashed lines refer to stoichiometric ($x = 1.95-2$) and oxygen deficient ($x = 1.45-1.55$) films, respectively.

the conduction band efficiently [30]. This is fully consistent with the large amount of free carriers in these oxygen deficient films. The absorption curves deduced from transmittance (Fig. 4) exhibit a blueshift of the absorption edge compared with the stoichiometric ones which can be related to the Burstein Moss effect as discussed hereafter. Let us finally note that the intrinsic transmittance in the visible range of stoichiometric titanium dioxide is preserved while doping and codoping TiO_2 at the level we used in this study.

From the experimental transmission curves, the optical band gap E_g of thin films were calculated by Tauc's equation:

$$(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g)$$

where α is the absorption coefficient, $h\nu$ is the incident photon energy, A is a constant, the exponent m is characteristic of the optical transition process: $m = 0.5$ for indirect allowed transition and $m = 2$ for a direct allowed one. The Tauc's plots of codoped TiO_2 films are given in Fig. 5, according to the two allowed modes of optical transition (indirect: Fig. 5a; direct: Fig. 5b). The experimental values of E_g for the different nearly stoichiometric codoped- $\text{TiO}_{1.95-2}$ are found in the range 3.35–3.45 eV and 3.70–3.80 eV assuming indirect ($m = 0.5$) allowed and direct ($m = 2$) allowed transitions, respectively (Table 2). It is admitted that the optical bandgaps of

Table 2Band gap of the Nd/Nb codoped TiO_x films depending on the optical allowed transition.

Sample	$\text{TiO}_{1.95}$ 1%Nd 1.5%Nb	$\text{TiO}_{1.45}$ 1%Nd 1%Nb	$\text{TiO}_{2.00}$ 1.5%Nd 7%Nb	$\text{TiO}_{1.55}$ 1%Nd 5%Nb	$\text{TiO}_{2.00}$ 6%Nd 2.5%Nb	$\text{TiO}_{1.55}$ 3.5%Nd 1.5%Nb
Indirect allowed transition (eV)	3.45	3.20	3.45	3.25	3.35	3.40
Direct allowed transition (eV)	3.80	4.30	3.80	4.15	3.70	4.20

undoped TiO_2 anatase and rutile films are 3.4 and 3.3 eV, respectively [31], and result from indirect allowed transition. The optical bandgap value around 3.4 eV resulting from an indirect transition is therefore consistent with the anatase based structure of our films. According to the different codoping levels, no significant dependence on the optical bandgap value has been noticed. This result could appear surprising if we compare the absorption-edge of these codoped films with single doping of TiO_2 with Nd or Nb. Indeed, red-shift in the bandgap has been observed in TiO_2 nanoparticles doped by Nd [32,33], such bandgap narrowing being attributed to unoccupied electron states due to the substitutional Nd^{3+} ions below the conduction band. On the contrary, it has been shown that Nb-doped TiO_2 (with Nb < 2%at.) films were characterized by a blueshift of optical bandgap [7,34]. The observed blueshift is attributed to the Burstein Moss effect: the extra charge carriers provided by Nb^{5+} ions are supposed to fill the bottom of the conduction band preventing electrons to occupy the lowest energetic state in the conduction band. Regarding our codoped TiO_2 films, the antagonist effect of the Nd and Nb ions explains the measured rather constant values of the optical bandgap. Such competition between the bandgap shrinkage and the Burstein-Moss shift has been already evidenced in heavily-doped ZnO films [35].

As seen above, for the oxygen deficient $\text{TiO}_{1.45-1.55}$ films, the presence of oxygen vacancies that supply additional electrons, makes the film highly absorbent and the structural properties of the phase(s) constituting the codoped films is under debate. In Fig. 5, are given the Tauc's plots of the different codoped $\text{TiO}_{1.45-1.55}$ films in the cases of indirect (Fig. 5a) and direct (Fig. 5b) allowed transitions. Table 2 gathers the measured values of the optical bandgaps. However, the obtained values must result from the extrapolation of the Tauc's curves to $\alpha = 0$ and it has to be noticed that the absorption of films in the visible range remains very high as a low transmittance (<20%, Fig. 4) is observed. The graphical determination of bandgap following the Tauc's method should therefore be used cautiously. The bandgap values of the codoped oxygen deficient films are given in Table 2: 3.15–3.45 eV or 4.10–4.30 eV assuming indirect or direct transitions, respectively. It is difficult at this step of study to conclude about the nature of the optical transition involved in such films and their corresponding bandgaps.

To investigate the luminescence properties induced by Nd^{3+} ions in codoped titanium oxide films and to evidence the role of oxygen vacancies on the IR emission of such films, PL spectra were recorded at room temperature under broad band excitation source at 368 nm (± 5 nm at FWHM), i.e. with a photon energy around 3.37 ± 0.05 eV. Due to the large spectral range of the LED used, the most energetic photons can be absorbed by the oxide matrix. Regarding Fig. 4, the transmittance of stoichiometric films is around 70% at 363 nm, and the corresponding absorption is supposed to be effective. According to previous works [15], an energy transfer from the titanium oxide matrix to Nd^{3+} ions is expected. Fig. 6 shows the IR PL bands observed on stoichiometric doped TiO_2 films obtained at 0.1 mbar, whereas the IR emission was too weak to be measured for oxygen deficient films grown under 10^{-6} mbar. For the stoichiometric films, the bands are experimentally centered around 910, 1090, and 1360 nm that are characteristic of the emission of Nd^{3+} ions from $^4\text{F}_{3/2}$ excited level to $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, and $^4\text{I}_{13/2}$ ground states. The PL bands are rather broad and do not present the theoretical spectral peaks of the high resolved electronic structure (i.e. five spectral

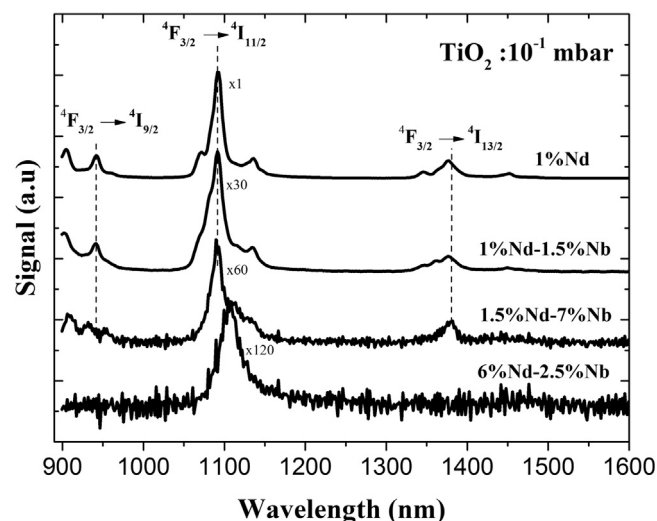


Fig. 6. PL spectra of nearly stoichiometric Nd-doped or Nd/Nb-codoped TiO_2 films. The PL spectrum of 1%Nd-doped TiO_2 film refers to results published previously [14].

peaks are expected for the $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ transition). In agreement with the structural properties evidenced by XRD, the crystalline environment of the Nd^{3+} ions in the TiO_2 network is not well-ordered. In Fig. 6, the PL spectrum of the 1%Nd-doped TiO_2 film is provided as reference for high intensity PL emission and has been already published [14]. The energy transfer in such anatase-based Nd-doped TiO_2 films has been proposed between two competitive processes. On one hand, a direct non-radiative transfer from the TiO_2 conduction band to the energy levels of Nd^{3+} ions may take place. On the other hand, a multiphonon relaxation may occur from the TiO_2 conduction band to the self-trapped exciton (STE) defects and is then followed by the non-radiative energy transfer from STE to Nd^{3+} ions.

Regarding the PL spectra of the codoped TiO_2 films, one can note that the intensities of the $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ transition are much lower than those observed for the 1%Nd- TiO_2 reference film. For low Nd doping rates (1% or 1.5%) the insertion of Nb leads to a lower IR emission than for the 1%Nd-doped TiO_2 reference sample. Indeed, as depicted on Fig. 6, for codoping with 1.5%Nd–7%Nb and 1%Nd–1.5%Nb, the intensities of PL bands are 30 and 60 times lower than for the 1%Nd-doped reference film, respectively. In these samples, the Nd doping level is weak enough to avoid quenching of luminescence that may occur from 2%Nd doping rate [36]. The presence of Nb codopant is found to reduce the IR emission. Several mechanisms may explain this decrease of PL. This could be due to the change of structural environment and electronic surrounding of Nd^{3+} emitters. As pointed out before, the structural defects induced by the Nb^{5+} insertion lead to additional electronic states (4d, 5s orbitals) below the conduction band. Furthermore, the substitutional Nb^{5+} ions on Ti^{4+} sites would modify chemical bonding with oxygen ions and the crystalline field in the network that could affect the electronic structure of Nd^{3+} . As a consequence, the related radiative emissions are quenched. Finally, electron exchange between Nd^{3+} and Nb^{5+} ions might occur leading to the formation of Nd^{2+} ions, the electrons trapped by Nd^{3+} being

supplied by the substitutional Nb^{5+} on Ti^{4+} sites. Such process is theoretically supported by the electronic structure of lanthanide ions in inorganic matrix [37]. As recently observed in Nd-doped ZnO films, the formation of Nd^{2+} ions is found to decrease the PL efficiency [38].

For heavy codoped TiO_2 films (6%Nd–2.5%Nb), the PL band at around 1110 nm does not correspond to the $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ transition of Nd^{3+} but is related to the residual 3rd order of the excitation LED source that delivers photons at 368 nm. In such codoped film, no emission occurs. The quenching of PL due to high Nd doping rate coupled with an energy transfer between the TiO_2 matrix and the IR emitters disturbed by the Nb doping, prevent the IR emission.

In summary, the most intense IR emission by Nd^{3+} ions is observed for stoichiometric TiO_2 films without codoping by Nb. Nevertheless, PL can be observed in codoped films if the doping rates remain low (<3%). However, the use of highly oxygen deficient TiO_x films as host matrix hinders the luminescence of IR emitters. This is due to the electrons supplied by oxygen vacancies that screen the radiative energy transfer and make the oxide matrix highly absorbent according to the transmittance curves shown in Fig. 4.

4. Conclusion

Nd/Nb-codoped titanium oxide thin films have been prepared by pulsed-laser deposition under oxygen partial pressures of 10^{-1} and 10^{-6} mbar that allow controlling the oxygen composition of films. The electrical and optical properties of nearly stoichiometric $\text{TiO}_{1.95-2}$ films and highly oxygen deficient $\text{TiO}_{1.45-1.55}$ were studied for different codoping rates by Nd^{3+} and Nb^{5+} . Whatever the codopant, the TiO_2 -based films are insulating and show an optical transparency better than 75% from the visible up to the NIR domain. On the contrary, the codoped oxygen deficient TiO_x ($x < 1.5$) films are conductive with a resistivity values in the $0.8\text{--}3.3 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ range and are strongly absorbent with a transmittance less than 20% in the visible range. The incorporation of dopants does not modify significantly the electrical conductivity and the transparency of films whereas the formation of oxygen deficiency plays a major role: the electrons supplied by oxygen vacancies, make the titanium oxide film conductive and optically absorbent. The optical bandgaps calculated from the Tauc's plots of the transmittance curves, are around 3.4 eV and close to the bulk value for the stoichiometric codoped TiO_2 films while a blueshift is observed for oxygen deficient codoped films. Nevertheless, more detailed studies are necessary to understand the role of charge carriers induced by Nd/Nb codoping and oxygen deficiencies on the bandgap shrinkage or the Burstein Moss effect.

Photoluminescence results show that the insulating and transparent TiO_2 films doped with less than 2% Nd^{3+} could be used for down-shifting conversion in solar cells as an IR emission of Nd^{3+} is evidenced. The increase of Nd doping rate leads to a quenching of luminescence and the codoping by Nb^{5+} leads to a decrease of the IR emission by Nd^{3+} ions. Nb-doping is supposed to disturb the energy transfer between the TiO_2 matrix and the IR emitters. The IR emission of Nd^{3+} in conductive and absorbent oxygen deficient films does not exist anymore and this has to be related to the high level of oxygen vacancies in films that modifies the crystalline field in the TiO_x network.

In summary, PLD is a useful growth method to tune the physical properties of complex oxide films. Nd/Nb-codoped TiO_x ($1.5 < x < 2$)

films can be used as either transparent insulator and down shifting emitter or as absorbent conductor without photonic conversion. The incorporation of Nb in Nd-doped TiO_2 films prevents the IR emission of Nd^{3+} and does not allow increasing the electrical conductivity making possible the use of such codoped films as both active TCOs and energy converters.

References

- [1] K. Ali, S.A. Khan, M.Z. Mat Jafri, Sol. Energy 101 (2014) 1–7.
- [2] J.H. Kim, K.A. Jeon, G.H. Kim, S.Y. Lee, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 4834–4837.
- [3] M.S. Dabney, M.F.A.M. van Hest, C.W. Teplin, S.P. Arenkiel, J.D. Perkins, D.S. Ginley, Thin Solid Films 516 (2008) 4133–4138.
- [4] G. Balakrishnan, V.R. Bandi, S.M. Rajeswari, N. Balamurugan, R.V. Babu, J.I. Song, Mater. Res. Bull. 48 (2013) 4901–4906.
- [5] E. Millon, Appl. Surf. Sci. 278 (2013) 2–6.
- [6] E. Le Boulbar, E. Millon, J. Mathias, C. Boulmer-Leborgne, M. Nistor, F. Gherendi, N. Sbaï, J.B. Quoirin, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 5380–5383.
- [7] K. Tonooka, T.-W. Chiu, N. Kikuchi, Appl. Surf. Sci. 255 (2009) 9695–9698.
- [8] S.X. Zhang, S. Dhar, W. Yu, H. Xu, S.B. Ogale, T. Venkatesan, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 112113.
- [9] D. Kurita, S. Ohta, K. Sugiura, H. Ohta, K. Koumoto, J. Appl. Phys. 100 (2006) 096105.
- [10] S.X. Zhang, D.C. Kundaliya, W. Yu, S. Dhar, S.Y. Young, L.G. Salamanca-Riba, S.B. Ogale, R.D. Vispute, T. Venkatesan, J. Appl. Phys. 102 (2007) 013701.
- [11] Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada, T. Hasegawa, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 252101.
- [12] B.S. Richards, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 90 (2006) 1189–1207.
- [13] E. Le Boulbar, E. Millon, C. Boulmer-Leborgne, C. Cachoncinlle, B. Hakim, E. Ntsoenzok, Thin Solid Films 553 (2014) 13–16.
- [14] E. Le Boulbar, E. Millon, E. Ntsoenzok, B. Hakim, W. Seiler, C. Boulmer-Leborgne, J. Perrière, Opt. Mater. 34 (2012) 1419–1425.
- [15] R. Pandiyan, V. Micheli, D. Ristic, R. Bartali, G. Pepponi, M. Barozzi, G. Gottardi, M. Ferrari, N. Laidani, J. Mater. Chem. 22 (2012) 22424.
- [16] A. Ali, E. Yassitepe, I. Ruzybayev, S. Ismat Shah, A.S. Bhatti, J. Appl. Phys. 112 (2012) 093911.
- [17] M. Nistor, E. Millon, C. Cachoncinlle, W. Seiler, N. Jedrecy, C. Hebert, J. Perrière, J. Phys. D Appl. Phys. 48 (2015) 195103.
- [18] A. Douayay, P. Prieto, G. Schmerber, K. Nouneh, R. Diaz, I. Chaki, S. Colis, A. El Fakir, N. Hassanain, A. Belayachi, Z. Sekkat, A. Slaoui, A. Dinia, M. Abd-Lefdil, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 61 (2013) 10304.
- [19] R. Eason (Ed.), Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials, Wiley-Interscience Hoboken, NJ, 2007.
- [20] N. Chaoui, E. Millon, J. Muller, P. Ecker, W. Bieck, H.N. Migeon, Appl. Surf. 138 (1999) 256–260.
- [21] N. Sbaï, J. Perrière, W. Seiler, E. Millon, Surf. Sci. 601 (2007) 5649–5658.
- [22] J. Gonzalo, R. Gómez San Román, J. Perrière, C.N. Afonso, R. Pérez Casero, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 66 (1998) 487–491.
- [23] W. Zhaoyang, H. Lizhong, Vacuum 83 (2009) 906–909.
- [24] S. Choopun, R.D. Vispute, W. Noch, A. Balsamo, R.P. Sharma, T. Venkatesan, A. Iliadis, D.C. Look, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 3947–3949.
- [25] D. Hasko, J. Bruncko, A. Vincze, F. Uherek, Cent. Eur. J. Phys. 7 (2009) 345–349.
- [26] T. Leichtweiss, R.A. Henning, J. Koettgen, R.M. Schmidt, B. Holländer, M. Martin, M. Wuttig, J. Janek, J. Mater. Chem. A 2 (2014) 6631–6640.
- [27] N. Sbaï, J. Perrière, B. Gallas, E. Millon, W. Seiler, M.C. Bernard, J. Appl. Phys. 104 (2008) 033529.
- [28] A. Rothschild, Y. Komem, A. Levakov, N. Ashkenasy, Y. Shapira, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 574–576.
- [29] A. Ali, I. Ruzybayev, E. Yassitepe, A. Karim, S.I. Shah, A.S. Bhatti, J. Phys. Chem. C 119 (2015) 11578.
- [30] T.U. Ito, W. Higemoto, T.D. Matsuda, A. Koda, K. Shimomura, Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 042905.
- [31] G.E. Jellison, L.A. Boatner, J.D. Budai, B.-S. Jeong, D.P. Norton, J. Appl. Phys. 93 (2003) 9537–9541.
- [32] D. Zhao, T. Peng, J. Xiao, C. Yan, X. Ke, Mater. Lett. 61 (2007) 105–110.
- [33] W. Li, Y. Wang, H. Lin, S. Ismat Shah, C.P. Huang, D.J. Doren, S.A. Rykov, J.G. Chen, M.A. Barteau, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 4143–4145.
- [34] A.V. Emeline, Y. Furubayashi, X. Zhang, M. Jin, T. Murakami, A. Fujishima, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 24441.
- [35] A.P. Roth, J.B. Webb, D.F. Williams, Phys. Rev. B 25 (1982) 7836–7839.
- [36] G. Lakshminarayana, H. Yang, S. Ye, Y. Liu, J. Qiu, J. Phys. D 41 (2008) 175111.
- [37] P. Dorenbos, Chem. Mater. 17 (2005) 6452–6456.
- [38] M. Nistor, L. Mihut, E. Millon, C. Cachoncinlle, C. Hebert, J. Perrière, RSC Adv. 6 (2016) 41465–41472.

Cyril TCHIFFO TAMEKO

Croissance et propriétés de couches minces d'oxydes pour microsources d'énergie

Résumé:

Cette thèse concerne la réalisation des films minces d'oxydes et l'étude de leur propriétés physiques pour les cellules photovoltaïques (PV) et les modules thermoélectriques. Dans une première partie, les propriétés de l'oxyde de titane TiO_x ($1,45 < x < 2$) sont mises en évidence pour une utilisation en tant qu'oxyde transparent conducteur optiquement actif à disposer en face avant des cellules PV ou, comme couche de couplage optique à intercaler entre le métal réflecteur et la couche absorbante d'une cellule PV. Les couches sont déposées par ablation laser pulsé (PLD). Cette méthode permet d'obtenir des couches stœchiométriques ou déficitaires en oxygène grâce au contrôle de la pression d'oxygène pendant le dépôt. Les couches sont dopées par Nb pour un gain en conductivité électrique et/ou par Nd pour la conversion des photons UV en photons du Proche IR. Les films d'une part, isolants, transparents et luminescents ou d'autre part, conducteurs et absorbants ont été obtenus. La présence de polarons et/ou de bipolarons dans les couches $\text{TiO}_{1,45-1,60}$ explique la discontinuité observée sur leurs courbes de thermoconductivité. Une seconde partie du manuscrit concerne la thermoélectricité où il est question de modifier les propriétés des cobaltites de calcium pour la conversion en énergie électrique des gradients de température faibles, centrés autour de 300-365 K. Le contrôle de la concentration en oxygène des films a permis d'obtenir les phases polymorphes Ca_xCoO_2 , $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, et $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{6,4-6,8}$ présentant des comportements semiconducteurs ou métalliques en fonction de la température de dépôt. Les films $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{6,4-6,8}$ montrent de faibles résistivités (3,8-6 mΩ.cm) et des coefficients de Seebeck élevés ($S \geq 1000 \mu\text{V/K}$) qui doivent être confirmés pour que de tels films soient utilisés dans les thermogénérateurs.

Mots clés : Oxyde de titane, oxyde transparent conducteur, ablation laser pulsé, lacunes d'oxygène, dopage, niobium, néodyme, conversion de photon, couches minces, thermoélectricité, cobaltites de calcium, coefficient de Seebeck, polaron, bipolaron.

Growth and properties of oxide thin films for energy microdevices

Abstract:

This thesis concerns the realization of oxide thin films and the study of their properties for photovoltaic or thermoelectric devices. In the first part, the TiO_x properties are studied for use as an optically active transparent conductive oxide to put in front of the PV cells or, as optical coupling layer to interpose between the metal reflector and the absorbent layer of a PV cell. The layers are deposited by pulsed laser deposition (PLD). This method allows to get stoichiometric or oxygen deficient layers by controlling the oxygen partial pressure during the growth. The layers are doped with Nb to enhance electrical conductivity and/or with Nd for the conversion of Ultra-Violet photons to Near Infra-Red photons. Insulating and transparent layers, luminescent layers or conducting and absorbent layers are obtained. The $\text{TiO}_{1,45-1,60}$ films show polaronic or bipolaronic conductivity and exhibited the jump of electrical conductivity with jump height and temperature depending on the nature of the dopants. A second part of the manuscript concerns thermoelectricity in which the properties of cobalt calcium oxide are modulated for an efficient conversion of low temperature gradients centered at 300-365K. The control of the oxygen concentration of films allows to obtain the polymorphic phases Ca_xCoO_2 , $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{6,4-6,8}$ having metallic or semiconducting behavior depending on the deposition temperature. The $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{6,4-6,8}$ films show high Seebeck coefficients ($S \geq 1000 \mu\text{V/K}$) and low electrical resistivity (3.8 to 6 mΩ.cm). Such interesting values have to be confirmed by additional experiments in order to be used as thermoelectric films.

Keywords : Titanium oxide, transparent conductive oxide, pulsed-laser deposition, oxygen vacancies, doping, niobium, neodymium, photon conversion, thin films, thermoelectricity, cobalt calcium oxide, Seebeck coefficient, polaron, bipolaron.



GREMI – UMR 7344 CNRS/ Université d'Orléans

14 rue d'Issoudun, 45067 ORLEANS Cedex 2

