

Habilitation à Diriger des Recherches

Université de Strasbourg

MATERIAUX AVANCES POUR L'ELECTRONIQUE ET L'OPTOELECTRONIQUE

Thomas FIX

Docteur en Physique de l'Université de Strasbourg

Chargé de recherche au CNRS

Laboratoire ICube

Présentée et soutenue publiquement le 02/02/2018

Composition du jury :

Garant	M. Abdelilah SLAOUI	Directeur de Recherche, CNRS Directeur Adjoint Scientifique, CNRS
Rapporteurs	M. Marcel PASQUINELLI	Professeur des Universités Université d'Aix-Marseille, IM2NP
	M. Wilfrid PRELLIER	Directeur de Recherche, CNRS Directeur de Laboratoire, CRISMAT
	M. Christian SEASSAL	Directeur de Recherche, CNRS Directeur de Laboratoire, INL
Examineurs	M. Mustapha LEMITI	Professeur des Universités INSA de Lyon, INL-PV
	M. Eric MILLON	Professeur des Universités Université d'Orléans, GREMI

©2017, Thomas Fix – Université de Strasbourg et CNRS, tous droits réservés

« On n'a pas inventé l'électricité en cherchant à améliorer la bougie »

Georges Wolinski, dessinateur de presse, auteur de bande dessinée, journaliste assassiné lors de l'attentat contre Charlie Hebdo le 7 janvier 2015.

« Mais par ce que selon les dire du Sage Salomon, Sapience n'entre point en âme malveillante, et science sans conscience n'est que ruine de l'âme, il te conviens servir, aimer et craindre Dieu, et en lui remettre toutes tes pensées et tout ton espoir ; et par une foi charitable, lui être fidèle, en sorte que jamais tu ne t'en écarter par péché. »

Pantagruel (1542), Rabelais, éd. Gallimard, 1964, chap. VIII, « Comment Pantagruel, estant à Paris, recueillit lettres de son père Gargantua, et la copie d'icelles », p. 137

Je remercie chaleureusement les excellents scientifiques, enseignants, ingénieurs, techniciens, administratifs, et étudiants, qui par leurs expériences, fructueuses ou infructueuses, ont contribué à former le scientifique et enseignant que je suis, ainsi qu'à obtenir les résultats présentés dans ce mémoire.

Je remercie les membres du jury pour le temps consacré à évaluer ce manuscrit, et en particulier M. Abdelilah Slaoui pour sa confiance.

Table des matières

Partie I : parcours académique.....	11
1.1 Curriculum	12
1.2 Résumé du parcours professionnel.....	14
1.3 Principales collaborations passées et actuelles	14
1.4 Activités de recherche	15
1.5 Financements	15
Partie II : activités scientifiques.....	17
2.1 Contexte	18
2.2 Ferroélectricité et couplage magnétoélectrique.....	19
2.3 Conversion de photons de type down pour le photovoltaïque	21
2.4 Plasmonique pour le photovoltaïque	28
2.5 Absorbeurs à base d'oxydes pour le photovoltaïque.....	35
2.6 Sélection de travaux significatifs	44
Partie III : projet de recherche	45
3.1 Objectifs de recherche	46
3.2 Cellules solaires tout oxyde.....	46
3.3 Etude de la downconversion dans des systèmes hybrides	48
3.4 Silicium exotique : clathrates de silicium	48
3.5 Positionnement au sein de l'unité de recherche	51
Conclusions.....	53
Production scientifique	57
Notes	69

Table des illustrations

Figure 1 : chronologie du parcours professionnel	14
Figure 2 : coupe en section transverse de microscopie électronique en transmission (recolorée) de nanostructures LcmO (violet) – ZnO (jaune), dans l'axe de zone [100] du substrat de SrTiO ₃ (001).....	19
Figure 3 : schémas expliquant le phénomène de downshifting ou de downconversion	21
Figure 4 : Image MET en haute resolution montrant des nps de Nd _{0.004} Ce _{0.996} O _{2-y}	22
Figure 5 : Absorptance d'échantillons de EVA:Tb _{0.002} Yb _{0.004} Ce _{0.994} O _{2-y} en variant la quantité de Tb,Yb-CeO ₂ dispersée dans l'EVA (rapports de masse solide dans la légende).....	22
Figure 6 : PL à température ambiante avec une excitation de 355 nm pour des films de EVA:Nd _{0.004} Ce _{0.996} O _{2-y} , EVA:Tb _{0.002} Yb _{0.004} Ce _{0.994} O _{2-y} et des films d'EVA pur sur des substrats d'Al. Insert: évolution de l'intensité de PL intégrée de 825 à 1000 nm en fonction de x dans EVA:NdxCe _{1-x} O _{2-y}	23
Figure 7 : Schéma des mécanismes de transfert d'énergie identifiés dans EVA:Tb,Yb-CeO ₂ . Les mécanismes inconnus sont annotés par un point d'interrogation.	23
Figure 8 : Cellule Si Cz n+p	24
Figure 9 : EQE et IQE pour des cellules c-Si avec antirélecteur de SiN, et après encapsulation par de l'EVA pur et du EVA:Tb _{0.002} Yb _{0.004} Ce _{0.994} O _{2-y} (ratios de masse solide dans la légende).	24
Figure 10 : complexe Eu(tta) ₃ (tppo) ₂	25
Figure 11 : cellule CIGS recouverte d'EVA fonctionnalisés, éclairé sous lumière visible ou sous 350 nm.	25
Figure 12 : transmission d'un film d'EVA- Eu(tta) ₃ (tppo) ₂	25
Figure 13 : photoluminescence (PL) (excitation 360 nm) et excitation de PL (détection 610 nm) d'un film EVA-Eu(tta) ₃ (tppo) ₂	25
Figure 14 : réponse spectrale de la cellule CIGS avec et sans encapsulant fonctionnalisés.....	26
Figure 15 : caractéristique courant-tension de la cellule CIGS avec et sans encapsulant fonctionnalisés	26
Figure 16 : deux possibles applications de nanoparticules plasmoniques dans des cellules solaires. a) améliorer le piégeage de la lumière par diffusion et diffraction de la lumière incidente en face arrière. b) utiliser l'exacerbation du champ électromagnétique autour de la nanoparticule pour augmenter des processus non linéaires comme l'upconversion. [1].....	28
Figure 17 : fraction du spectre solaire AM1.5 absorbé en une seule passe à travers des couches de c-Si d'épaisseur variable. [2]	28
Figure 18 : a) Section efficace d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour une nanoparticule d'Ag sphérique de taille 10 nm dans un milieu d'indice de réfraction de 1,7, 1,8 et 1,9. b) Longueur d'onde de résonance d'une nanoparticule d'Ag de taille 5 nm en fonction de l'indice de réfraction du milieu.	29
Figure 19 : longueur d'onde de résonance plasmonique, efficacité d'extinction et efficacité de diffusion pour la résonance dominante en fonction du diamètre de la nanoparticule d'Ag dans un milieu n=1,9.	29
Figure 20 : structure des échantillons obtenus par implantation ionique.....	30
Figure 21 : comparaison des profils d'Ag simulés (Ag) et mesurés (RBS) dans SiON. La ligne bleue verticale montre l'interface avec le substrat de Si.	30

Figure 22 : coupe en section transverse TEM dans l'axe de zone Si [100] en basse et haute résolution, montrant un film de SiON sur Si (001) après implantation d'Ag.	30
Figure 23 : réflectance hémisphérique de la référence et d'échantillons implantés. La lumière entre par le côté SiON.	31
Figure 24 : photoluminescence de SiON riche en Si après recuit, avant et après implantation, sous excitation à 355 nm. L'implantation d'Ag dans SiON conduit à la perte totale de photoluminescence.	31
Figure 25 : schéma des échantillons étudiés.	31
Figure 26 : observations en microscopie électronique à balayage de SiON riche en Si après exposition à HF – AgNO ₃ pendant a) 2 min 30 s, b) 4 min, c) 6 min et d) 10 min 17 s.	32
Figure 27 : réflectance hémisphérique d'une couche de SiON avec et sans nanoparticules d'Ag pour un temps d'exposition de 2 min 30 s, 4 min, 6 min et 10 min.	33
Figure 28 : schéma des échantillons réalisés par la technique de nanoimprint.	33
Figure 29 : images de microscopie à force atomique de nanoparticules d'Ag hexagonales sur SiON (7 nm) // Si obtenues par nanoimprint.	33
Figure 30 : transmittance, réflectance hémisphérique et gain en absorptance entre l'échantillon nanostructuré et la référence.	34
Figure 31 : diffractogramme (XRD) de couches de LaVO ₃ (après réduction) sur quartz obtenues par pulvérisation cathodique. Source Cu K _{α1}	36
Figure 32 : diffractogramme (XRD) de couches de LaVO ₃ sur SrTiO ₃ (001) obtenues par ablation laser. Source Cu K _{α1}	37
Figure 33 : diffractogramme (XRD) de couches de LaVO ₃ (après réduction) sur quartz obtenues par dépôt en solution. Source Cu K _{α1}	37
Figure 34 : coefficients d'absorption de LaVO ₃ réalisé sur quartz par pulvérisation cathodique, pour différentes puissances sur la cathode de V.	39
Figure 35 : coefficients d'absorption de LaVO ₃ réalisé par ablation laser.	39
Figure 36 : caractéristiques courant-tension avec et sans illumination AM1.5G pour a) LaVO ₃ sur c-Si (n) par pulvérisation cathodique (115 W pour V) b) LaVO ₃ déposé par ablation laser sous vide sur Nb:SrTiO ₃ (001) c) ZnO / LaVO ₃ déposé sur quartz par pulvérisation cathodique (115 W pour V).	40
Figure 37 : caractéristiques de cellules solaires p-LaVO ₃ /ZnO simulées avec AFORS-HET, a) en variant l'épaisseur de LaVO ₃ pour une densité de porteurs de 10 ¹⁹ cm ⁻³ et une affinité électronique faible (4,7 eV), b) en variant la densité de porteurs de LaVO ₃ pour une épaisseur de 100 nm et une affinité électronique faible (4,7 eV).	40
Figure 38 : évolution des caractéristiques de cellules solaires p-LaVO ₃ /ZnO avec une densité de porteurs de 10 ¹⁸ cm ⁻³ pour LaVO ₃ (100 nm) en fonction de son affinité électronique.	41
Figure 39: diagramme de niveaux d'énergie pour p-LaVO ₃ /ZnO avec une densité de porteur de 10 ¹⁸ cm ⁻³ et une affinité électronique ≥ 4.8 eV pour LaVO ₃	41
Figure 40 : schémas d'empilements possibles pour des cellules solaires ferroélectriques basées sur BiMnO ₃	47
Figure 41 : clathrates de silicium de type I (a) et II (b), composés d'une structure covalente de silicium (gris) entourant un ion Na isolé (orange). Source : [14].	49

Partie I : parcours académique

1.1 Curriculum

Nom :	Fix
Prénom :	Thomas, Vincent
Né le :	29 novembre 1980 à Schitligheim (67)
Nationalité :	Française
Adresse professionnelle :	Laboratoire ICube, BP20 CR, 23 rue du Loess, F-67037 Strasbourg Cedex 2, France
Téléphone :	+33 (0)388106334
Mèl :	thomas.fix@unistra.fr

CURSUS ACADEMIQUE

Master of Science, Photovoltaics Université de Fribourg et Fraunhofer ISE, DE	2013
Doctorat de Physique, IPCMS, Université de Strasbourg « Couches minces de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ élaborées par ablation laser pour des jonctions tunnel magnétiques ». Comité : A. Dinia (ECPM), G. Pourroy (CNRS), W. Weber (IPCMS), A. Barthélémy (CNRS-Thalès), M. Coey (Trinity College Dublin)	2006
DEA Physique de la Matière Condensée, Université de Strasbourg	2003
Diplôme d'Ingénieur, ENSPS (Télécom Physique Strasbourg)	2003
Classe préparatoire (Physique-Chimie) Lycée Kléber, Strasbourg	1998-2000

EXPERIENCE PROFESSIONNELLE

Chargé de recherche au CNRS (CR1) Laboratoire ICube	2016-
Chercheur invité Fraunhofer ISE, DE (6 mois à mi-temps)	2013
Chargé de recherche au CNRS (CR2) Laboratoire ICube	2012
Tenured Research Associate University of Cambridge (UK), Department of Materials Science	2006-2012
Doctorat de Physique IPCMS, Strasbourg	2003-2006
Stage de Master Couches minces magnétiques, IPCMS, Strasbourg	2003
Stage en entreprise Couches minces magnétiques, SIEMENS GMBH, Erlangen, DE	2002
Stage de première année Département risques majeurs, Conseil de l'Europe, Strasbourg	2001

Résumé de la Production Scientifique

- 41 publications dans des revues internationales avec comité de lecture (h-index = 14, ISI Web of Science 08/11/2016)
- 3 actes de congrès avec comité de lecture
- 27 communications orales dans des conférences ou écoles internationales (8 invitées)
- 4 communications orales dans des conférences nationales
- 15 séminaires invités dans des laboratoires

Activités d'Enseignement et d'Encadrement

Cours

Electromagnétisme INSA de Strasbourg, BAC+2 et BAC+3	14h CM 24h TD	2015-
Science des Matériaux University of Cambridge, BAC+1	78h TD	2008-2010
Electrons et photons dans le solide University of Cambridge, BAC+4	6h TD	2008-2009
Physique quantique de la matière condensée University of Cambridge, BAC+3	8h TD	2008-2009
Physique thermique et statistique University of Cambridge, BAC+3	8h TD	2008-2009
Electronique, optique, mécanique INSA de Strasbourg, BAC+2	30h TP	2005-2006
Electrocinétique INSA de Strasbourg, BAC+1	16h TD	2005-2006
Electronique, traitement numérique du signal, optique IUT Louis Pasteur de Schiltigheim, BAC+1	160h TP	2003-2005

Encadrement

Encadrement du doctorat de A. Quattropani (50%) <i>Synthèse de matériaux à base d'oxyde pour la conversion photovoltaïque</i>	2015-
Encadrement du postdoctorat de A. Gavriluta (100%) <i>Conversion photonique pour le photovoltaïque</i>	2015-2017
Encadrement de 5 stagiaires de Master (70%) Y. Lei, M2, downshifting pour les cellules solaires Si Y. Lei, M1, plasmonique pour le photovoltaïque M. Jellite, M2, cellules photovoltaïques oxyde Q. Min, M2, plasmonique pour le photovoltaïque J. Tan, M1, plasmonique pour le photovoltaïque	2013-2016
Encadrement du doctorat de B. Prasad (50%) <i>Perovskite spin filters</i>	2011-2015
Encadrement du doctorat de F. Schoofs (50%) <i>Defect-induced magnetism and transport phenomena in epitaxial oxides</i>	2008-2012
Suivi de deux stagiaires de DEA M. Trassin, M2, couches minces ferromagnétiques C. Sauvet, M1, couches minces antiferromagnétiques	2005-2006

Responsabilités Administratives et Scientifiques

Expert pour le DOE (US)	2016
Session chair du congrès SEFERR	2016
Guest Editor dans Journal of Nanomaterials	2015
Examineur des concours d'entrée aux Grandes Ecoles (TIPE)	2015-
Expert pour l'Observatoire des Micro et Nanotechnologies (OMNT)	2014-
Expert pour la Commission Européenne (projet FET)	2013-
Expert pour l'EPSRC (UK)	2013-
Administrateur du site web de l'équipe	2012-
Session chair MRS	2011
Rapporteur dans plus de 20 revues internationales	2005-
Représentant des doctorants et membre du conseil de laboratoire de l'IPCMS	2004

Trésorier et membre du bureau d'associations étudiantes	2001-2007
---	-----------

Diffusion de la Culture Scientifique

Formation au photovoltaïque à destination de professeurs d'écoles primaires et de collègues dans le cadre de la Maison pour la Science en Alsace	2013
Participation au European Summer Campus, Energy on all scales (Strasbourg)	2013
Participation au European Photovoltaics Summer School (Cracovie, Pologne)	2012
Démonstrateur au Cambridge Science Festival	2007 et 2008
Animateur/enseignant en colonie scientifique	2003

Mobilité

Chercheur invité à Tokyo University of Science (Japon, 2 semaines), apport : mise en place de collaborations dans le domaine du PV en couches minces	2016
Invité à King Abdullah University of Science and Technology, Thuwal, Arabie Saoudite (1 semaine)	2015
Chercheur invité à Fraunhofer ISE (Allemagne, 60 jours), apport : 2 publications internationales, collaboration dans le domaine de la plasmonique pour le PV, apprentissage de la technique de lithographie « nanoimprint »	2014
Invité à Franco-Indonesia Workshop on Renewable Energy, Bandung, Indonésie (1 semaine)	2013
Réorientation thématique vers le domaine du photovoltaïque, facilitée par le suivi et l'obtention du Master Photovoltaïque de l'Université de Fribourg (Allemagne)	2011-2013

1.2 Résumé du parcours professionnel

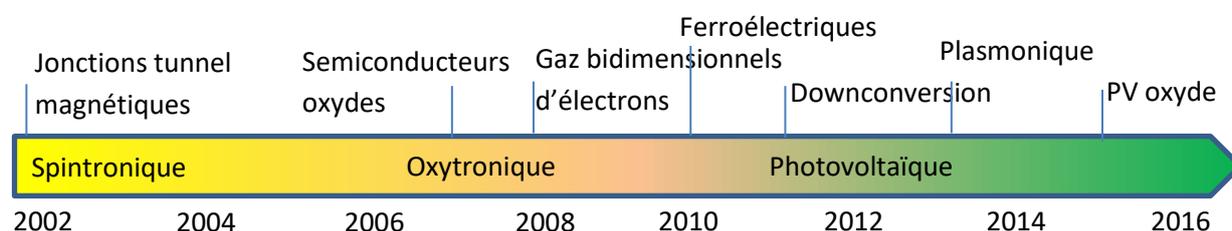


Figure 1 : chronologie du parcours professionnel

1.3 Principales collaborations passées et actuelles

Pays	Laboratoire	Personnes	Publications communes
France	IPCMS, Strasbourg	J.L. Rehspringer, A. Dinia, S. Colis, G. Schmerber, G. Versini, D. Stoeffler	13
	IJL, Nancy	H. Rinnert	5
	IPVF/IRDEP, Paris	J.F. Guillemoles	2
	IPHC, Strasbourg	A. Nonat, L. Charbonnière	2
	CNRS/Thalès, Palaiseau	V. Garcia, A. Barthélémy	2
	ICMPE, Thiais	S. Bastide	1
Royaume-Uni	Dept of Materials Science, University of Cambridge	J.L. Driscoll, M. Blamire	24
	Dept of Earth Sciences, University of Cambridge	E. Artacho	2
	Rutherford Appleton Laboratory, Didcot	S. Langridge, C. Kinane	2

	Diamond Light Source, Didcot	S. Dhesi	1
Etats-Unis	Texas A&M University, College Station	H. Wang	7
	Brookhaven National Laboratory, Upton	D. Arena	2
	Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley	E. Arenholz	1
Allemagne	Fraunhofer ISE, Freiburg	B. Bläsi, H. Hauser	2
	SIEMENS GMBH, Erlangen	L. Bär, J. Wecker	1
Luxembourg	CRP Henri Tudor, Luxembourg	C. Becker	1
Belgique	EMAT, Anvers	G. Bertoni, G. Van Tendeloo	1
Italie	Université de Bologne, Bologne	D. Cavalcoli	
Japon	Tokyo University of Science, Tokyo	M. Sugiyama	

1.4 Activités de recherche

Les activités de recherche menées depuis 2002 concernent les matériaux et concepts émergents pour l'électronique et le photovoltaïque. Ils sont basés généralement sur des multicouches, dans lesquelles l'une d'entre elles au moins est à base d'oxyde, ou sur des polymères fonctionnalisés. Ainsi sont étudiés notamment, dans le domaine de l'électronique de spin pour les capteurs et mémoires magnétiques, les systèmes oxydes de type demi-métal avec polarisation en spin proche de 100% pour utilisation dans des jonctions tunnel magnétiques, et dans le domaine photovoltaïque, les concepts avancés permettant de dépasser les limites de conversion d'énergie actuelles, tels que la conversion de type down, la plasmonique, et les oxydes absorbants. Pour la plupart de ces thèmes, l'ensemble du processus est développé, de l'obtention du matériau massif, du dépôt en couche mince, des caractérisations (structurales, optiques, de surface et de transport), de la structuration à l'échelle micro- ou nanométrique, à la caractérisation des dispositifs obtenus.

1.5 Financements

Depuis 2012, treize demandes de financement ont été soumises en tant que coordinateur, dont 3 ANR, 1 projet européen FET et un projet européen ERC Consolidator Grant.

Les sources de financement acquises sont :

- Au niveau international

2006-2009 Projet européen STREP "NANOXIDE" (coord. D. Maré):
Novel Nanoscale Devices based on functional Oxide Interfaces.

Type	Date début	Date fin	Responsable	Partenaires	Objet
ERC AdG	2010	2012	J. Driscoll	Univ. Cambridge	Perfectly interfaced nanomaterials for next generation oxide electronics
Leverhulme Trust	2009	2010	M. Blamire	Univ. Cambridge	Magnetic thin films
EU STREP	2006	2009	M. Blamire	Univ. Cambridge + 10	Novel Nanoscale Devices based on functional Oxide

				partenaires		Interfaces
--	--	--	--	-------------	--	------------

- Au niveau national

Type	Date début	Date fin	Responsable	Partenaires	Montant total contrat €	Objet
PEPS ENERGIE INSIS	01/01/15	31/12/15	T. FIX	IPCMS	13 000	Perovskites inorganiques novatrices pour le photovoltaïque
PEPS ENERGIE INSIS	17/06/13	31/12/14	T. FIX	IPCMS	15 000	COConversion de type « Down » à base de PolymERes pour PV
ANR JCJC	01/10/16	01/10/19	T. FIX	-	115 560	Ferroelectrics based photovoltaics (FERROPV)

- Au niveau local

Type	Date début	Date fin	Responsable	Partenaires	Montant total contrat €	Objet
AP-Interne ICube	01/03/14	31/12/15	T. FIX	IPP (ICube)	10 000	Résonance de plasmons dans un lit de nanoparticules métalliques : application aux cellules PV

- Participation à des programmes d'investissement d'avenir

Société	Date début	Date fin	Responsable de lot	Partenaires	Total €	Objet
IPVF	01/11/2015	31/10/2016	T. FIX	IPHC	1 post-doctorant 18 mois + 14 786	Concepts avancés pour un PV compétitif

Partie II : activités scientifiques

2.1 Contexte

Après avoir soutenu mon doctorat portant sur des matériaux novateurs pour l'électronique de spin, et en particulier les oxydes demi-métalliques, je me suis orienté vers l'oxytronique en travaillant sur le dopage d'oxydes semiconducteurs, sur les semiconducteurs magnétiques dilués, les gaz d'électrons bidimensionnels, et les matériaux ferroélectriques. En 2011, j'ai effectué une reconversion thématique, validée par l'obtention du Master en photovoltaïque de l'Université de Fribourg / Fraunhofer ISE, parallèlement à mon emploi principal. Je poursuis dans cette voie jusqu'à ce jour en explorant des matériaux et concepts avancés pour l'électronique et l'optoélectronique, et en particulier le photovoltaïque.

Depuis mon intégration au laboratoire ICube en 2012, j'ai développé principalement **trois thématiques** : tout d'abord la **conversion de photons pour le photovoltaïque (PV)**, thème principal pour lequel j'ai été recruté au CNRS, puis la **plasmonique pour le photovoltaïque**, et enfin des **matériaux oxydes novateurs** en vue de l'élaboration de cellules solaires tout oxyde.

Pour le premier thème, il s'agit d'augmenter le rendement des cellules solaires grâce à la conversion d'un photon ultraviolet en un photon (downshifting) ou deux photons (downconversion) visibles ou proche infrarouges. Pour cela des matériaux convertisseurs (par photoluminescence) sont placés au-dessus de cellules solaires c-Si ou CIGS. Deux voies ont été explorées, la voie couche mince utilisant des oxydes dopés avec des éléments de terre rare permettant la photoluminescence, et la voie polymère utilisant des additifs comme des nanoparticules ou des complexes de coordination contenant des éléments de terre rare. A ce jour nous détenons le record mondial d'augmentation de densité de courant de court-circuit (+0.55 mA/cm²) et de rendement quantique externe dans l'ultraviolet (+56% absolus) de cellules solaires CIGS grâce à la conversion de photons. Cette thématique est financée dans le cadre des investissements d'avenir avec l'Institut Photovoltaïque d'Ile-de-France (IPVF). Nous travaillons à l'amélioration du gain en courant, afin que nos procédés puissent devenir financièrement intéressants pour l'industrie.

Pour le second thème, nous avons fabriqué des particules d'argent dans un revêtement antiréflexion de SiON par trois techniques : l'implantation ionique grâce à notre plateforme (taille 6 nm), la technique nanoimprint (taille 200 nm), et la chimie electroless (taille 5-200 nm). Nous avons mis en évidence les effets plasmoniques présents dans ces systèmes et évalué l'impact de ces particules pour les performances photovoltaïques. Dans le cas de la technique nanoimprint, nous avons obtenu une augmentation de 25 % absolus de l'absorption de wafers de Si à 1200 nm, ce qui à terme pourrait permettre la réduction de l'épaisseur des wafers sans pertes d'absorption dans l'infrarouge.

Le dernier thème, plus récent, est consacré à l'obtention de cellules photovoltaïques tout oxyde. Nous nous sommes intéressés aux isolants de Mott et en particulier à LaVO₃ qui possède des propriétés intéressantes pour jouer le rôle d'absorbeur dans les cellules solaires, notamment grâce à sa faible largeur de bande interdite (1,1 eV), propriété assez rare dans les oxydes. Des couches minces de ce matériau ont été élaborées par PVD (physical vapor deposition), par PLD (pulsed laser deposition), ou par technique sol-gel. Nous avons ensuite réalisé des jonctions *pn* tout oxyde et nous mettons en application des techniques de caractérisation assez novatrices pour ce type de matériaux, notamment les techniques de SPV (surface photovoltage) et TRPL (photoluminescence résolue en temps).

2.2 Ferroélectricité et couplage magnétoélectrique

Recherche de nouveaux matériaux multiferroïques

Inous nous sommes intéressés à des matériaux pouvant présenter à la fois du ferromagnétisme et de la ferroélectricité à température ambiante. Ces matériaux ont un potentiel pour de futures applications en spintronique et dans le domaine des mémoires. Nous avons travaillé sur le composé $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, qui présente du ferromagnétisme jusqu'à 600 K et de la ferroélectricité à température ambiante. Une grande partie du travail a consisté à réaliser des campagnes de XMCD (x-ray magnetic circular dichroism) au Brookhaven National Laboratory ainsi que de la PNR (Spin polarized neutron reflectivity) au Rutherford Appleton Laboratory, afin de comprendre les propriétés magnétiques de ce matériau [1,2].

Formation de composites autoassemblés

Dans les mémoires MRAM (magnetic random access memory) actuelles, l'état magnétique est contrôlé par l'application de champ magnétiques locaux ou de courants suffisamment larges pour induire un basculement par couple de transfert de spin, qui génèrent beaucoup de dissipations thermiques. Remplacer les champs magnétiques par des champs électriques permettrait de réduire la consommation d'énergie et de miniaturiser les dispositifs, tandis que de nouveaux concepts tels que les mémoires à quatre états deviennent possibles. Ici nous nous intéressons donc au couplage magnéto-électrique, c'est-à-dire un changement d'aimantation induit par un champ électrique appliqué ou un changement de polarisation induit par un champ magnétique appliqué. Les couches minces nanocomposites hétéroépitaxiées autoassemblées permettent de combiner les fonctionnalités avantageuses des différents systèmes à l'état isolé, avec une possibilité de couplage à leur interface. Dans le cas de composites $\text{La}_2\text{CoMnO}_6 - \text{ZnO}$ (Figure 2), nous montrons qu'à 120 K un champ électrique appliqué verticalement de chaque côté du film modifie de manière irréversible les propriétés magnétiques de $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$. Ceci est la première application d'un nanocomposite ferroélectrique – piézoélectrique [3], après avoir été proposé théoriquement par Van Suchtelen en 1972 (J. Philips Res. Rep. 1972, 27, 28). D'autres systèmes ont été proposés, tels que des nanocomposites antiferromagnétique ferroélectrique BiFeO_3 couplés au ferrimagnétique Fe_3O_4 [4].

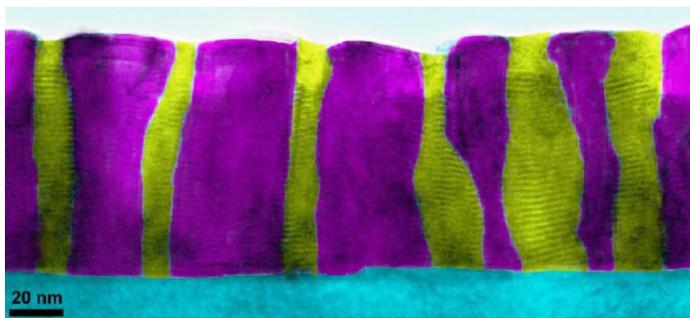


Figure 2 : coupe en section transverse de microscopie électronique en transmission (recolorée) de nanostructures LcmO (violet) – ZnO (jaune), dans l'axe de zone [100] du substrat de SrTiO_3 (001).

Références

- [1] Interface Coupled BiFeO₃/BiMnO₃ Superlattices with Magnetic Transition Temperature up to 410 K, E.-M. Choi, J. E. Kleibecker, **T. Fix**, J. Xiong, C. J. Kinane, D. Arena, S. Langridge, A. Chen, Z. Bi, J. H. Lee, H. Wang, Q. Jia, M. G. Blamire and J. L. MacManus-Driscoll, *Advanced Materials Interfaces* **3**, 1500597 (2016)
- [2] Room temperature Ferrimagnetism and Ferroelectricity in Strained, Thin Films of BiFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃, E.-M. Choi, **T. Fix**, A. Kursumovic, C. J. Kinane, D. Arena, S.-L. Sahonta, Z. Bi, J. Xiong, L. Yan, J.-S. Lee, H. Wang, S. Langridge, Y.-M. Kim, A. Y. Borisevich, I. MacLaren, Q. M. Ramasse, M. G. Blamire, Q. Jia, and J. L. MacManus-Driscoll, *Adv. Funct. Mater.* **24**, 7478 (2014)
- [3] Electric-Field Control of Ferromagnetism in a Nanocomposite via a ZnO Phase, **T. Fix**, E.-M. Choi, J.W.A. Robinson, S.B. Lee, A. Chen, B. Prasad, H. Wang, M.G. Blamire, and J.L. MacManus-Driscoll, *Nano Lett.* **13**, 5886 (2013)
- [4] Strong room temperature exchange bias in self-assembled BiFeO₃-Fe₃O₄ nanocomposite heteroepitaxial films, E.M. Choi, E. Weal, Z. Bi, H. Wang, A. Kursumovic, **T. Fix**, M.G. Blamire, and J.L. MacManus-Driscoll, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 012905 (2013)

2.3 Conversion de photons de type down pour le photovoltaïque

L'objectif du projet est d'étudier la fonctionnalisation des polymères utilisés comme encapsulants dans les cellules photovoltaïques. Cette fonctionnalisation doit permettre de convertir des photons ultraviolets en photons visibles ou infrarouges afin de mieux exploiter le spectre solaire en vue d'un meilleur rendement de conversion dans les cellules solaires. Le polymère étudié est l'EVA (éthylène vinyl acetate) qui est le plus utilisé comme encapsulant dans l'industrie du photovoltaïque. Il est associé soit à des éléments photoluminescents tels que Tb et Yb sous forme de dopant insérés dans une matrice d'oxyde nanométrique, soit à des complexes de coordination basés sur Eu. Dans le premier cas, l'utilisation de deux éléments de terre rare pourrait permettre l'obtention du processus appelé « downconversion », la production de deux photons infrarouge à partir d'un seul photon ultraviolet. Dans le second cas, seul le « downshifting » est possible, c'est-à-dire la production d'un seul photon visible ou proche infrarouge à partir d'un photon ultraviolet (Figure 3).

Ce projet innovant présente un double intérêt à savoir la compréhension de notions fondamentales de la conversion et une application évidente possible en remplacement de l'EVA actuel dans les modules PV par un nouveau matériau fonctionnel.

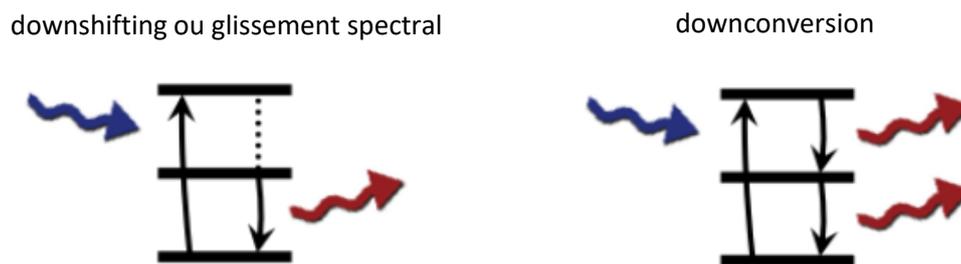


Figure 3 : schémas expliquant le phénomène de downshifting ou de downconversion

Polymères dopés par des oxydes nanométriques

Nous avons choisi d'utiliser une matrice de nanoparticules (nps) de CeO_2 servant d'hôte aux éléments de terre rare (ETR) [1]. Un choix adéquat des ETR permet d'obtenir une photoluminescence (PL) dans la gamme requise pour l'application aux cellules solaires. Ici nous considérons les ETR suivants : Nd, Tb et Yb, ce qui sera discuté plus loin. Cette matrice est ensuite dispersée dans le polymère d'encapsulation EVA. CeO_2 a été choisi car il offre une largeur de bande interdite de 3,2 eV et une absorption importante dans l'ultraviolet (UV) proche du fait de transfert de charge de O^{2-} vers Ce^{4+} .

Après une méthode de synthèse relativement simple basée sur les acétates, l'existence des nps et sa cristallinité ont été vérifiés par diffraction des rayons x et par microscopie électronique en transmission (MET). La Figure 4 montre que des nps sont bien obtenues, avec des tailles de nps en-dessous de 20 nm et des franges qui montrent la cristallinité.

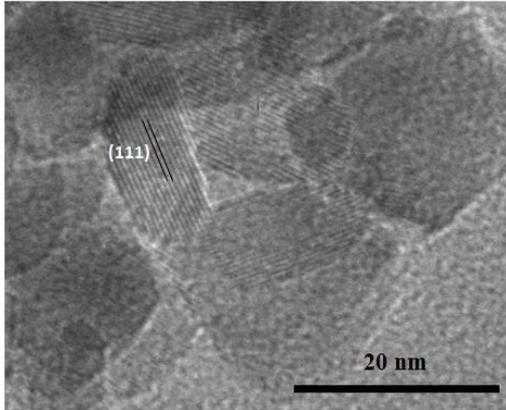


Figure 4 : Image MET en haute resolution montrant des nps de $Nd_{0.004}Ce_{0.996}O_{2-y}$

Les nps sont ensuite dispersées dans de l'EVA dissout dans du chloroforme et le polymère fonctionnalisé est déposé sur des substrats (Al, Si, SiO_2) en utilisant une tournette. Les films sont ensuite recuits pendant une heure à $80^\circ C$. Les films sont d'une épaisseur de l'ordre de $5 \mu m$. Il a été primordial de vérifier que l'EVA fonctionnalisé absorbe dans la bonne longueur d'onde, à savoir l'UV-visible, et qu'il n'absorbe pas dans le visible et proche infrarouge, comme indiqué dans la Figure 5. La concentration d'oxydes dopés a été optimisée afin d'éviter la formation d'agrégats tout en maximisant le signal de photoluminescence.

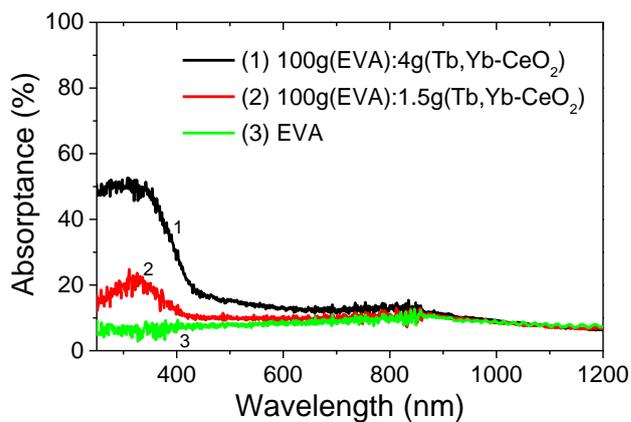


Figure 5 : Absorbance d'échantillons de EVA:Tb0.002Yb0.004Ce0.994O2-y en variant la quantité de Tb,Yb-CeO2 dispersée dans l'EVA (rapports de masse solide dans la légende).

L'étape suivante a été de vérifier que l'EVA fonctionnalisé fournit bien une PL dans la gamme attendue. La Figure 9 montre que cela est bien le cas, avec une PL à environ 902 nm pour le dopage au Nd et à 967 nm pour l'Yb. Des étapes d'optimisation des quantités de dopants ont été nécessaires pour obtenir une PL la plus intense possible, comme indiqué dans l'insert de la Figure 6. Des échantillons combinant un dopage au Nd concomitant avec un dopage au Tb et l'Yb ont également été obtenus, donnant lieu à une quasi-superposition des deux courbes de la Figure 6 (non représenté).

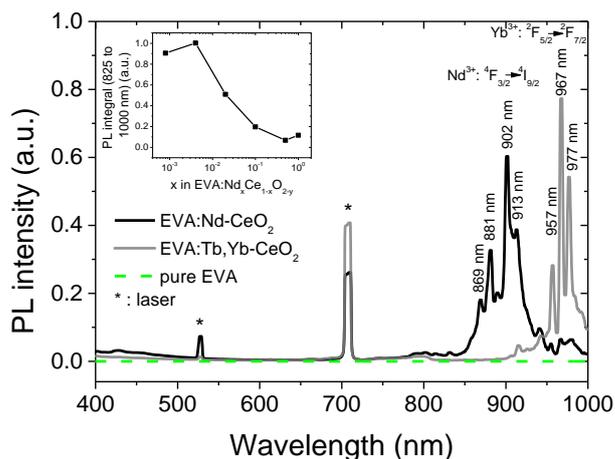


Figure 6 : PL à température ambiante avec une excitation de 355 nm pour des films de EVA:Nd0.004Ce0.996O2-y, EVA:Tb0.002Yb0.004Ce0.994O2-y et des films d'EVA pur sur des substrats d'Al. Insert: évolution de l'intensité de PL intégrée de 825 à 1000 nm en fonction de x dans EVA:NdxCe1-xO2-y.

Nous avons ensuite analysé les mécanismes de transfert d'énergie mis en jeu, grâce à des mesures en excitation de photoluminescence et en puissance d'excitation. Dans le cas du dopage au Nd, tout d'abord des photons ultraviolets sont absorbés par la matrice de CeO₂ qui transmet une partie de cette énergie à Nd³⁺, donnant lieu à la PL par désexcitation radiative. Dans le cas du codopage Tb/Yb, Tb est sensé jouer le rôle de sensibilisateur et Yb le rôle d'émetteur, ce qui permet dans certains cas l'obtention de deux photons proche infrarouge à partir d'un photon ultraviolet par le mécanisme de quantum cutting (découpage de photons). Dans le cas du codopage, nous avons réussi à identifier plusieurs mécanismes de transfert, décrits dans la Figure 7.

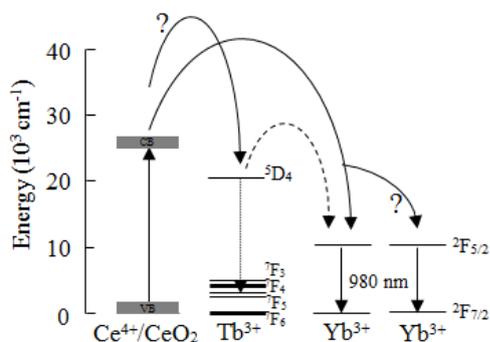


Figure 7 : Schéma des mécanismes de transfert d'énergie identifiés dans EVA:Tb,Yb-CeO2. Les mécanismes inconnus sont annotés par un point d'interrogation.

Nous sommes très rapidement passés à l'étape de caractérisation sur cellules solaires. Pour cela des cellules solaires de type silicium cristallin Cz n⁺p ont été réalisées. Nous avons mis au point une méthode de mesure de rendement quantique externe (EQE) de ces cellules qui soit robuste dans la gamme d'intérêt, l'ultraviolet. Le banc d'EQE a été calibré par une cellule de référence et la calibration vérifiée avec une seconde cellule de référence, de manière à obtenir des marges d'erreur les plus faibles possibles. Pour rappel, le rendement quantique externe indique le ratio du nombre d'électrons générés par la cellule sur le nombre de photons envoyés en direction de la cellule tandis que le rendement quantique interne indique le ratio du nombre d'électrons générés par la cellule sur le nombre de photons qui pénètrent à l'intérieur de la cellule. L'IQE est obtenue à partir de l'EQE grâce à la relation $IQE(\nu) = EQE(\nu) / (1 - R(\nu))$ où R est la réflectance

hémisphérique à la longueur d'onde correspondante ν . Nous avons développé une méthode d'analyse des films convertisseurs de photons basée sur la mesure d'IQE, qui permet une évaluation quantitative de tous les films convertisseurs de photons, grâce à un paramètre que nous avons appelé rendement quantique effectif [2].

Dans le cas présent, la Figure 8 montre un schéma de ces cellules sur lesquelles nous avons déposé l'encapsulant fonctionnalisé.

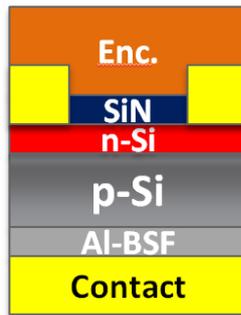


Figure 8 : Cellule Si Cz n+p encapsulée par l'EVA fonctionnalisé.

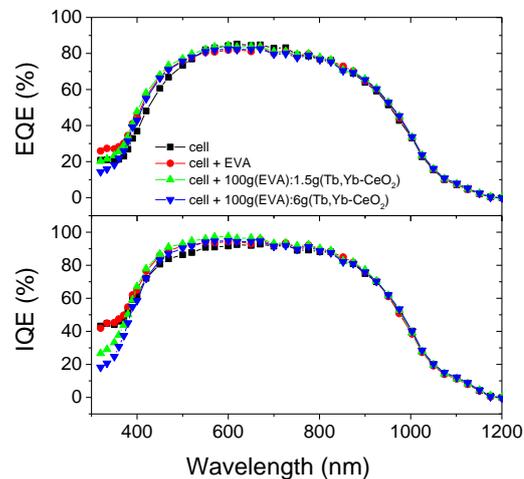


Figure 9 : EQE et IQE pour des cellules c-Si avec antiréflécteur de SiN, et après encapsulation par de l'EVA pur et du EVA:Tb_{0.002}Yb_{0.004}Ce_{0.994}O_{2-y} (ratios de masse solide dans la légende).

La Figure 9 montre l'EQE et l'IQE des cellules seules, des cellules avec l'EVA seul, et avec l'EVA fonctionnalisé. Il est important de comparer les mesures d'IQE et non pas seulement les mesures d'EQE afin de prendre en compte les phénomènes de changement de réflectivité dus à l'ajout de l'encapsulant. Après la mesure d'environ une trentaine de cellules encapsulées, nous sommes arrivés à la conclusion que les systèmes de CeO₂ dopés ne possèdent pas un rendement quantique de photoluminescence suffisamment important pour conduire à une amélioration des IQE. Au contraire, CeO₂ absorbe trop de photons et n'en réémet pas assez, conduisant à une baisse d'IQE dans l'ultraviolet. Nous avons également travaillé sur un second système, SrAl₂O₄ dopé au Tb,Yb, qui fournit des résultats similaires. Deux autres matrices inorganiques sous forme de couches minces fournissent également des résultats encourageants ou intéressants [3-5]. Ceci nous a conduits à rechercher des systèmes alternatifs, qui sont décrits dans le prochain paragraphe.

Polymères dopés par des complexes de coordination

Une autre voie que nous développons avec beaucoup d'attention est celle des complexes de coordination [6,7]. Une collaboration en ce sens a été mise en place avec l'Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien, IPHC, Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire Appliquée à l'Analyse, avec L. Charbonnière et A. Nonat. Différents complexes sont en cours de développement en ce sens, nous en présentons ici un qui est le complexe de coordination Eu(tta)₃(tppo)₂ (Figure 10). Il a été synthétisé et ajouté à une solution de chloroforme et d'éthylène vinyl acetate (EVA). Ce dernier composé est utilisé comme encapsulant dans les modules photovoltaïques. Des films sont ensuite déposés par une tournette sur quartz ou sur des cellules c-Si n⁺p ou CIGS.

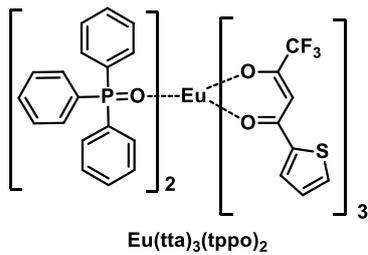


Figure 10 : complexe $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2$

La Figure 11 montre que ce complexe, s'il est dissous dans l'EVA et encapsulé sur une cellule CIGS, fournit une PL intense sous excitation dans l'UV, avec émission de Eu^{3+} dans les 600 nm. Ce complexe possède un rendement quantique total d'environ 70 %. L'inconvénient par rapport aux systèmes inorganiques développés précédemment est qu'aucun rendement quantique supérieur à 100 % n'a jamais été obtenu avec ce type de matériaux. Il s'agit avec ces complexes d'une application aux cellules solaires du downshifting ou déplacement photonique et non de la downconversion qui promet un rendement quantique supérieur à 100 %.

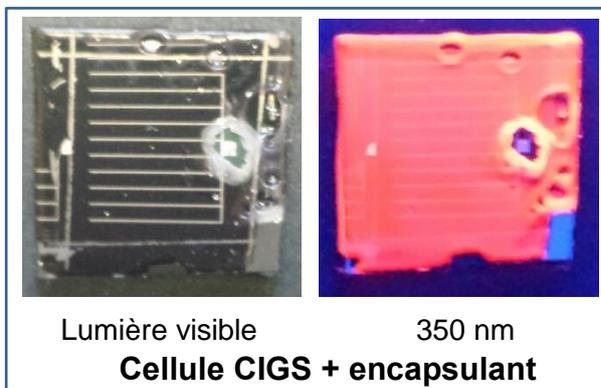


Figure 11 : cellule CIGS recouverte d'EVA fonctionnalisé, éclairé sous lumière visible ou sous 350 nm.

La Figure 12 montre que le film d'EVA fonctionnalisé absorbe dans l'ultraviolet, sans absorber dans le visible, ceci permettant de ne pas perdre des photons qui seraient autrement utiles à la cellule solaire. La Figure 13 montre le spectre de photoluminescence et de photoluminescence en excitation.

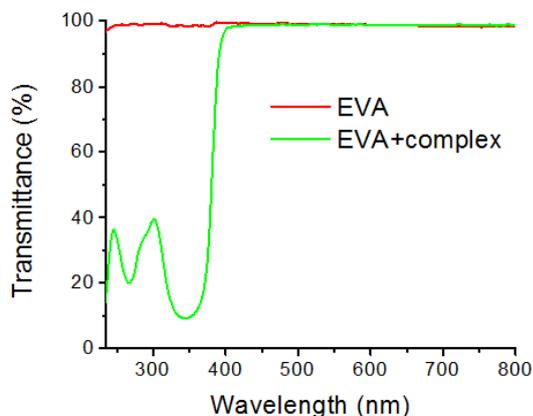


Figure 12 : transmission d'un film d'EVA- $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2$

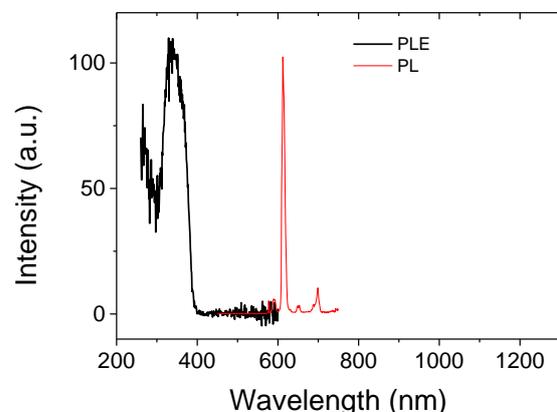


Figure 13 : photoluminescence (PL) (excitation 360 nm) et excitation de PL (détection 610 nm) d'un film EVA- $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2$

Des cellules de type Mo/CIGSe/CdS/iZnO/ZnO:Al ont été fournies par l'IRDEP (Institut de Recherche et Développement sur l'Énergie Photovoltaïque) à Chatou. Des essais ont été effectués (réponse spectrale, I-V sous illumination) avec et sans encapsulant fonctionnalisé (Figure 14,15). L'EVA fonctionnalisé permet d'augmenter la réponse spectrale de la cellule à 350 nm de plus de 55 % absolus. Le gain en courant de court-circuit est de 1,5 mA/cm², dont 0,55 mA/cm² dus uniquement à la conversion de photons, le reste étant dû à des phénomènes de réflectivité. Le gain maximal en rendement est de 0,8 points (exemple de 13,5 % à 14,3 %).

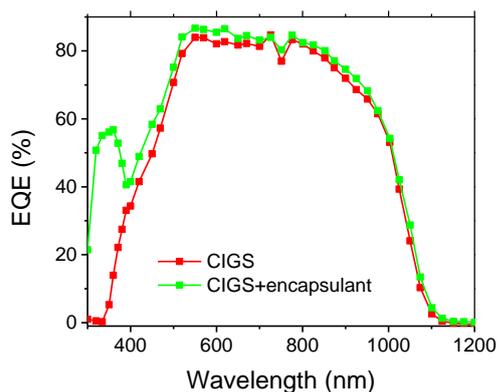


Figure 14 : réponse spectrale de la cellule CIGS avec et sans encapsulant fonctionnalisé

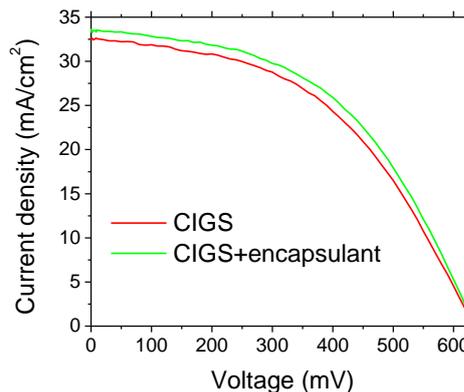


Figure 15 : caractéristique courant-tension de la cellule CIGS avec et sans encapsulant fonctionnalisé

Conclusion

Dans le cas des cellules c-Si et CIGS, les complexes de coordination permettent une augmentation importante de la réponse spectrale des cellules. Un point important est que les formules d'EVA commerciales intègrent un absorbant pour l'ultraviolet, permettant d'empêcher le jaunissement. L'utilisation de complexes de coordination, très stables sous illumination, en température, et dans le temps, permet à la fois de jouer ce rôle d'absorbeur, tout en réutilisant cette énergie pour produire plus de courant.

Perspectives

Nous cherchons à augmenter les gains au niveau des cellules CIGS. Pour cela, il faut développer des complexes de coordination qui absorbent plus haut dans le visible (350-420 nm). Cela permettra de convertir une plus grande quantité de photons, dans une gamme de longueur d'onde pour laquelle les cellules CIGS sont encore peu performantes. La complexité de cette tâche est liée au fait qu'il faut concevoir de tels complexes avec un rendement quantique important (>70%), et avec une compatibilité dans des solvants apolaires. Nos simulations indiquent qu'il devrait être possible d'obtenir une augmentation totale de courant de court-circuit jusqu'à 2 mA/cm² dus uniquement à la conversion de photons.

Références

- [1] Functionalization of a Polymer Encapsulant with Photon Conversion, **T. Fix**, J.-L. Rehspringer, H. Rinnert, A. Slaoui, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **133**, 87 (2015)
- [2] Evaluation of the effective quantum efficiency of photon conversion layers placed on solar cells, **T. Fix**, G. Ferblantier, H. Rinnert, A. Slaoui, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **132**, 191 (2015)
- [3] Insight on photon conversion of Nd³⁺ doped low temperature grown p and n type tin oxide thin films, K. Bouras, G. Schmerber, H. Rinnert, D. Aureau, G. Ferblantier, **T. Fix**, S. Colis, P. Bazylewski, B. Leedahl, G. S. Chang, A. Dinia and A. Slaoui, *RSC Advances* **6**, 67157 (2016)
- [4] Structural, Optical and Electrical properties of Nd-doped SnO₂ thin films fabricated by reactive magnetron sputtering for solar cell devices, K. Bouras, G. Schmerber, H. Rinnert, D. Aureau, H. Park, G. Ferblantier, S. Colis, **T. Fix**, C. Park, K. Kim, A. Dinia, A. Slaoui, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **145**, 134 (2016)
- [5] Nd:SrTiO₃ thin films as photon downshifting layers for photovoltaics, **T. Fix**, H. Rinnert, M.G. Blamire, A. Slaoui, and J.L. MacManus-Driscoll, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **102**, 71 (2012)
- [6] Enhancement of silicon solar cells by downshifting with Eu and Tb coordination complexes, **T. Fix**, A. Nonat, D. Imbert, S. Di Pietro, M. Mazzanti, A. Slaoui and L. J. Charbonnière, *Progr. Photovolt.* **24**, 1251 (2016)
- [7] Enhancement of CIGS solar cells using europium complex as photon downshifter, A. Gavriluta, **T. Fix**, A. Nonat, M. Paire, A. Slaoui, L. J. Charbonnière, J.-F. Guillemoles, *Adv. Opt. Mater.* **4**, 1846 (2016)

2.4 Plasmonique pour le photovoltaïque

Les plasmons polaritons de surface apparaissent lorsqu'il y a un couplage résonant entre le champ électromagnétique et un plasmon de surface, c'est-à-dire une oscillation de charge libre dans un métal noble. Leurs propriétés peuvent être utiles pour le management de photons car ils peuvent exacerber le champ électromagnétique local et diffuser la lumière.

Deux concepts ont été envisagés dans ce travail (Figure 16), le premier étant d'augmenter l'absorption de la lumière par Si afin de générer des économies en coûts des matériaux. Si des moyens peuvent être trouvés pour obtenir des wafers de Si très fins (100 μm ou moins), sans dégrader leur propriétés, des économies en semiconducteur Si pourraient être réalisées. Or cette réduction d'épaisseur implique une diminution de l'absorption dans Si et donc une baisse de rendement (Figure 17). Une possibilité pour contourner ce problème serait d'inclure la plasmonique dans des cellules Si massif pour augmenter l'absorption dans l'infrarouge.

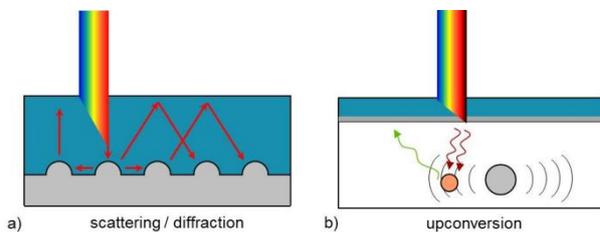


Figure 16 : deux possibles applications de nanoparticules plasmoniques dans des cellules solaires. a) améliorer le piégeage de la lumière par diffusion et diffraction de la lumière incidente en face arrière. b) utiliser l'exacerbation du champ électromagnétique autour de la nanoparticule pour augmenter des processus non linéaires comme l'upconversion. [1]

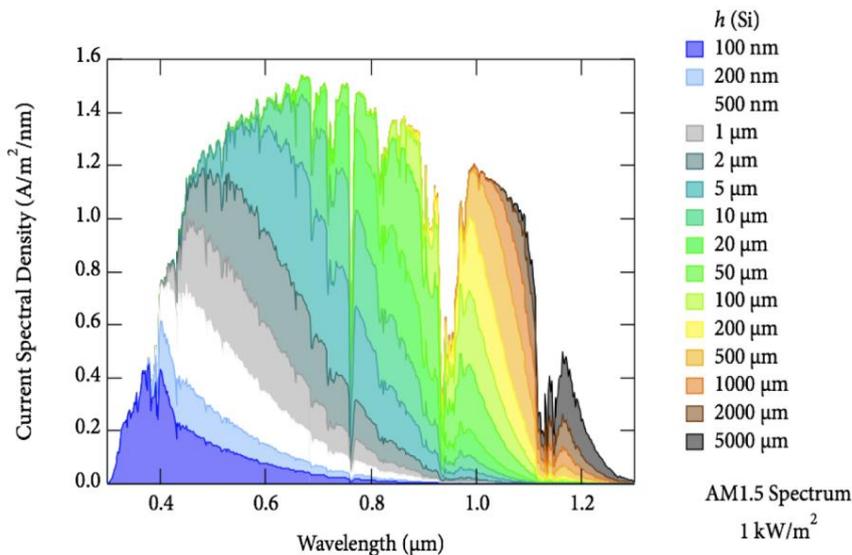


Figure 17 : fraction du spectre solaire AM1.5 absorbé en une seule passe à travers des couches de c-Si d'épaisseur variable. [2]

Le second concept, très exploratoire, est d'utiliser la plasmonique pour améliorer des convertisseurs de photons par photoluminescence placés près de la partie active de la cellule. La plasmonique peut augmenter l'efficacité de ces convertisseurs, permettant ainsi la conversion d'un large spectre de lumière solaire en électricité. Ce phénomène implique dans tous les cas un couplage entre les plasmons et les centres luminescents. Une voie pour les systèmes de conversion de photons est d'adapter les revêtements antirélecteurs actuels comme SiON pour leur permettre de convertir de

la lumière par photoluminescence. La formation de nanocristaux de Si formés dans cette matrice par recuit thermique permet d'obtenir une telle photoluminescence.

Nous avons fabriqué des particules d'argent dans un revêtement antiréflexion de SiON par trois techniques : l'implantation ionique grâce à notre plateforme d'implantation ionique (taille 6 nm), la chimie électroless (taille 5-200 nm), en collaboration avec S. Bastide de l'ICMPE, et la technique nanoimprint (taille 200 nm), en collaboration avec B. Bläsi à Fraunhofer ISE. Les simulations ont été réalisées par S. Lecler de l'équipe IPP (Instrumentation et Procédés Photoniques) de ICube. Nous avons mis en évidence les effets plasmoniques présents dans ces systèmes et évalué l'impact de ces particules pour les performances photovoltaïques.

Simulations

Des simulations ont été réalisées par la théorie de Lorenz-Mie [3]. La Figure 18a montre les pics de résonance plasmoniques d'une nanoparticule sphérique d'Ag de taille 10 nm dans un milieu d'indice semblable au SiON. La Figure 18b montre l'évolution de cette résonance en fonction de l'indice de réfraction du milieu.

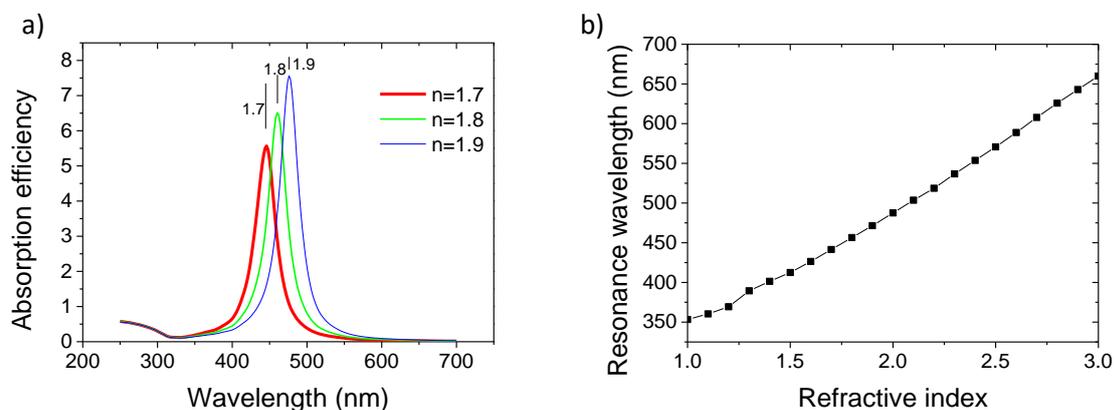


Figure 18 : a) Section efficace d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour une nanoparticule d'Ag sphérique de taille 10 nm dans un milieu d'indice de réfraction de 1,7, 1,8 et 1,9. b) Longueur d'onde de résonance d'une nanoparticule d'Ag de taille 5 nm en fonction de l'indice de réfraction du milieu.

La Figure 19 montre la longueur d'onde de résonance plasmonique, l'efficacité d'extinction et l'efficacité de diffusion pour la résonance dominante en fonction du diamètre de la nanoparticule d'Ag dans un milieu $n=1,9$.

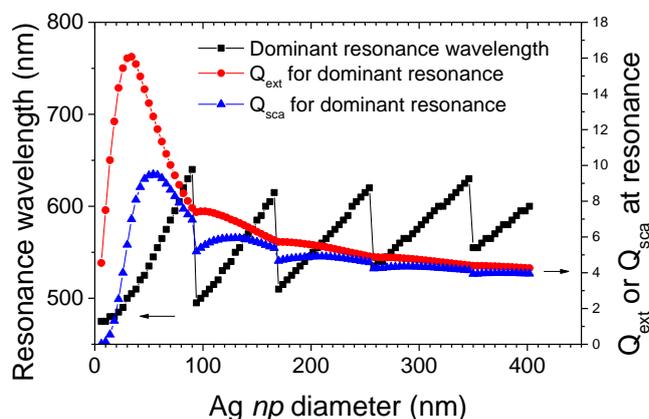


Figure 19 : longueur d'onde de résonance plasmonique, efficacité d'extinction et efficacité de diffusion pour la résonance dominante en fonction du diamètre de la nanoparticule d'Ag dans un milieu $n=1,9$.

Technique d'implantation ionique

La structure des échantillons est décrite dans la Figure 20. La variation des conditions d'implantation de Ag dans SiON permet d'obtenir différentes distributions en Ag, représentées par la Figure 21.

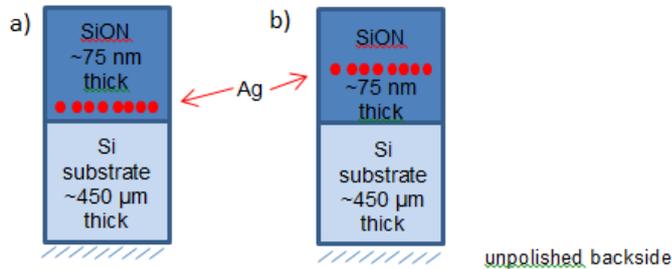


Figure 20 : structure des échantillons obtenus par implantation ionique.

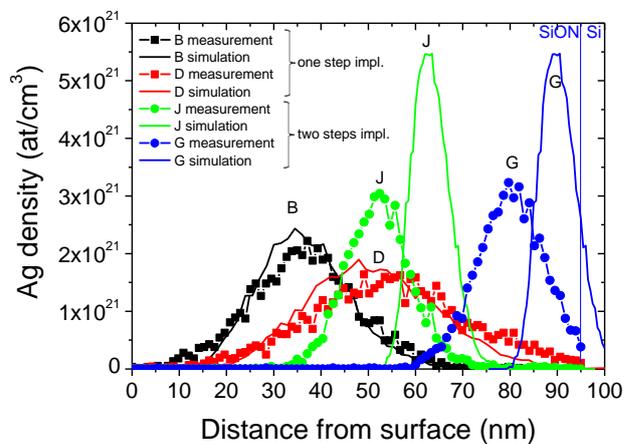


Figure 21 : comparaison des profils d'Ag simulés (Ag) et mesurés (RBS) dans SiON. La ligne bleue verticale montre l'interface avec le substrat de Si.

Les échantillons ont été observés par microscopie électronique en transmission (TEM). La Figure 22 montre que les nanoparticules sont bien alignées parallèlement à l'interface, avec un diamètre proche de 5 nm.

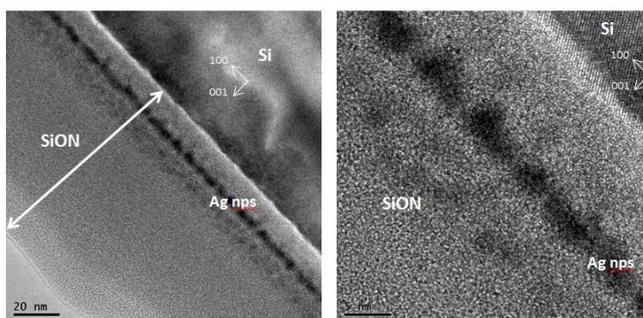


Figure 22 : coupe en section transverse TEM dans l'axe de zone Si [100] en basse et haute résolution, montrant un film de SiON sur Si (001) après implantation d'Ag.

Pour ce type d'échantillons, les caractérisations optiques sont décevantes car des phénomènes plasmoniques ne peuvent être attribués avec certitude. La Figure 23 montre une diminution de la réflectance après implantation autour de 300 nm, alors que la Figure 19 montre que des effets plasmoniques seraient plutôt attendus autour de 450 nm.

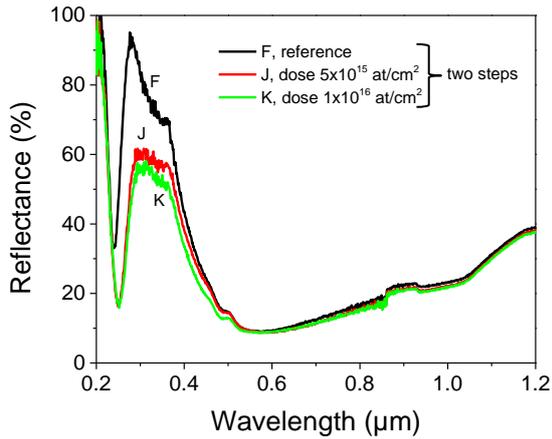


Figure 23 : réflectance hémisphérique de la référence et d'échantillons implantés. La lumière entre par le côté SiON.

Quant aux interactions entre des nanocristaux de Si dans SiON et les nanoparticules d'Ag, l'implantation conduit inexorablement à la destruction des nanocristaux de Si et donc à la perte totale de photoluminescence (Figure 24). Des recuits thermiques n'ont pas résolu ce problème.

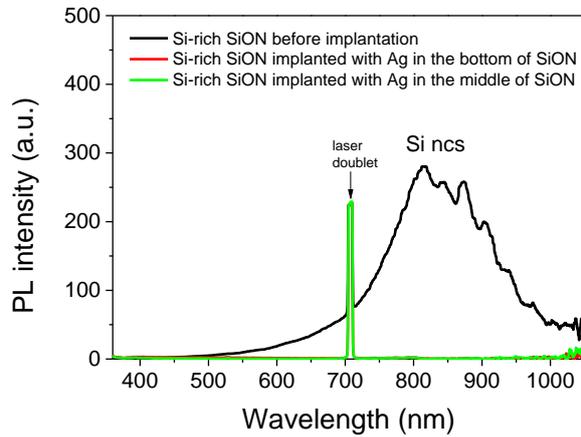


Figure 24 : photoluminescence de SiON riche en Si après recuit, avant et après implantation, sous excitation à 355 nm. L'implantation d'Ag dans SiON conduit à la perte totale de photoluminescence.

Technique electroless

Un film de SiON riche en nanocristaux de Si est déposé sur Si, puis exposé à une solution de HF et AgNO₃. Ceci conduit à la formation electroless de nanoparticules d'Ag, les nanocristaux de Si jouant le rôle de réducteur pour les ions Ag⁺ en solution. La Figure 25 montre la structure finale des échantillons [3].

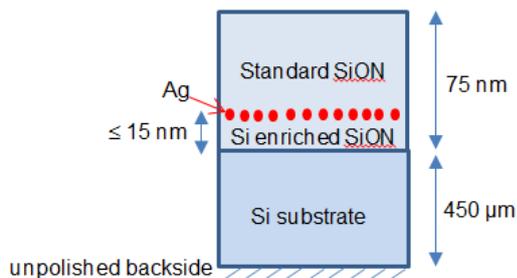


Figure 25 : schéma des échantillons étudiés.

La variation du temps d'exposition à la solution de HF - AgNO₃ permet de jouer sur la taille des nanoparticules d'Ag, comme le montre la Figure 26.

La réflectance hémisphérique des échantillons a été mesurée (Figure 27). Des pics d'absorption sont clairement observés et corrélés à des résonances plasmoniques pour des nanoparticules d'Ag de taille 10 nm dans n=1,8 et 5 nm dans n=1,9. Les résultats confirment clairement que des nanoparticules d'Ag plus petites que 15 nm absorbent la lumière dans le domaine spectral bleu-vert. La diffusion pour des nanoparticules d'Ag plus larges que 30 nm est aussi visible dans le domaine vert-rouge avec une réponse à large bande du fait de la dispersion en taille. Il y a une bonne correspondance entre les pics d'absorption mesurés et la longueur d'onde de résonance théorique.

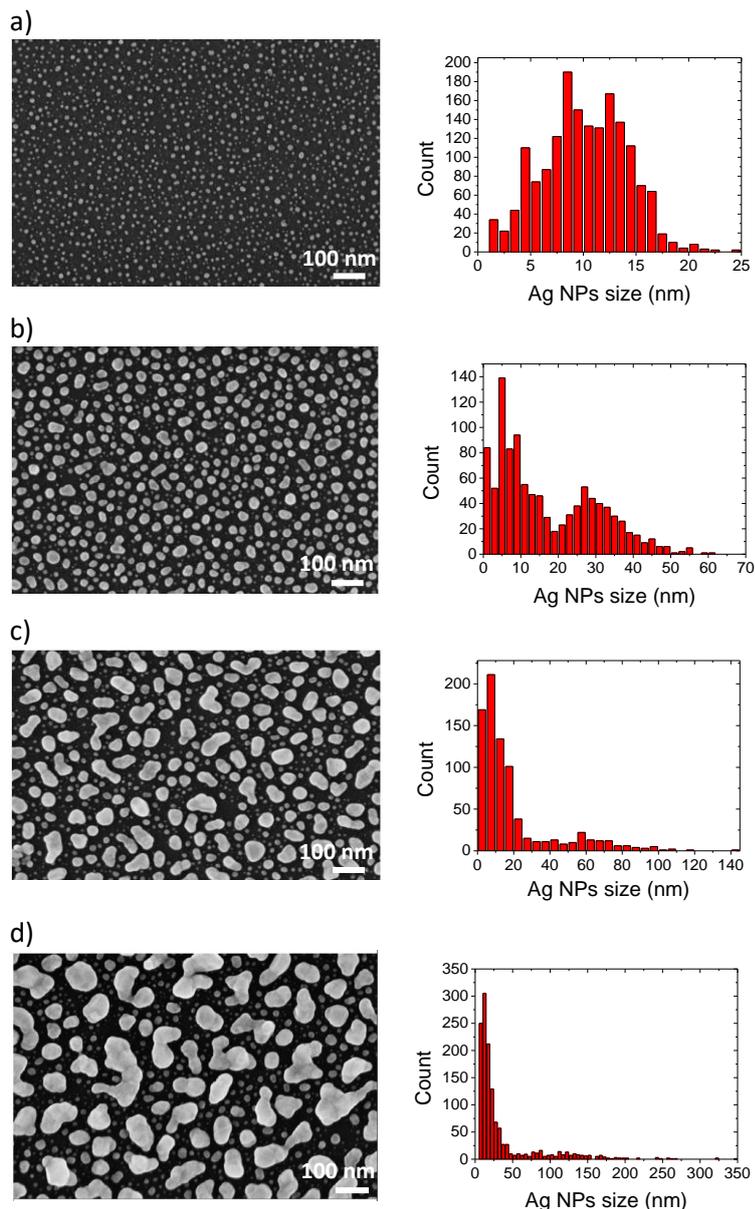


Figure 26 : observations en microscopie électronique à balayage de SiON riche en Si après exposition à HF – AgNO₃ pendant a) 2 min 30 s, b) 4 min, c) 6 min et d) 10 min 17 s.

Ces résultats démontrent le potentiel de la technique electroless pour utiliser les propriétés plasmoniques de nanoparticules d'Ag enfouies pour le management de photons.

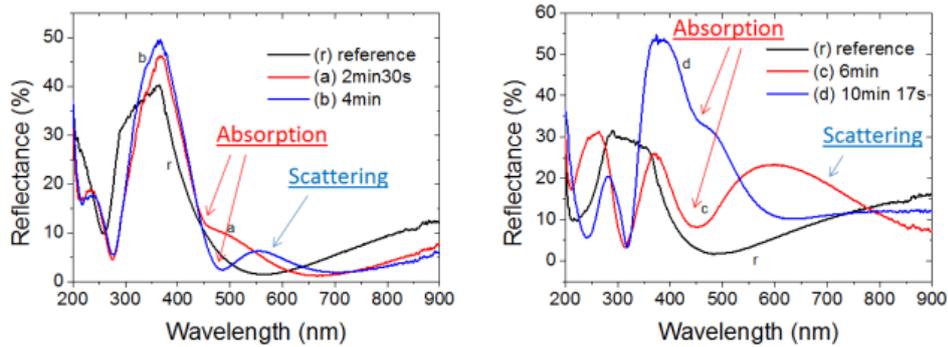


Figure 27 : réflectance hémisphérique d'une couche de SiON avec et sans nanoparticules d'Ag pour un temps d'exposition de 2 min 30 s, 4 min, 6 min et 10 min.

Technique de nanoimprint

Dans le cas de la technique de nanoimprint, nous partons d'une fine couche de SiON (7 nm) sur substrat de Si (Figure 28). Après avoir préparé un tampon contenant le motif désiré, un masque de résine est ensuite déposé par nanoimprint sur la couche, suivi d'une étape de gravure pour éliminer la résine résiduelle, d'un dépôt d'Ag puis d'un lift-off. Enfin, du SiON est redéposé sur l'Ag afin d'obtenir une couche d'épaisseur totale environ 75 nm. Les images de microscopie à force atomique après l'étape de lift-off (Figure 29), montrent une structure des nanoparticules d'Ag hexagonale avec une forme elliptique, de 300 nm de long et 200 nm de large, et de hauteur 30 nm. Ces échantillons possèdent les caractéristiques désirées [1,4].

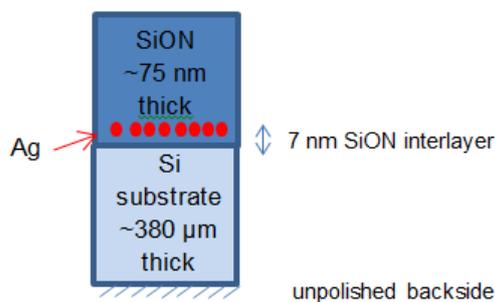


Figure 28 : schéma des échantillons réalisés par la technique de nanoimprint.

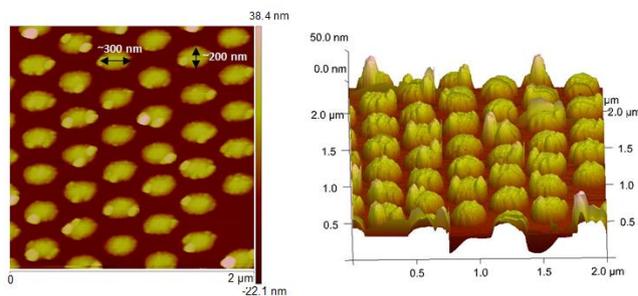


Figure 29 : images de microscopie à force atomique de nanoparticules d'Ag hexagonales sur SiON (7 nm) // Si obtenues par nanoimprint.

Les propriétés de transmittance et de réflectance hémisphériques sont ensuite mesurées (Figure 30). Une chute de la transmittance est observée autour de 1,2 μm, qui est due à une augmentation d'absorption causée par les nanoparticules d'Ag. Nous obtenons une augmentation de 25 % absolus de l'absorption de wafers de Si à 1,2 μm, ce qui à terme pourrait permettre la réduction de

l'épaisseur des wafers sans pertes d'absorption dans l'infrarouge. Il reste à démontrer que cette augmentation d'absorption peut bien être convertie en électrons par une cellule solaire Si.

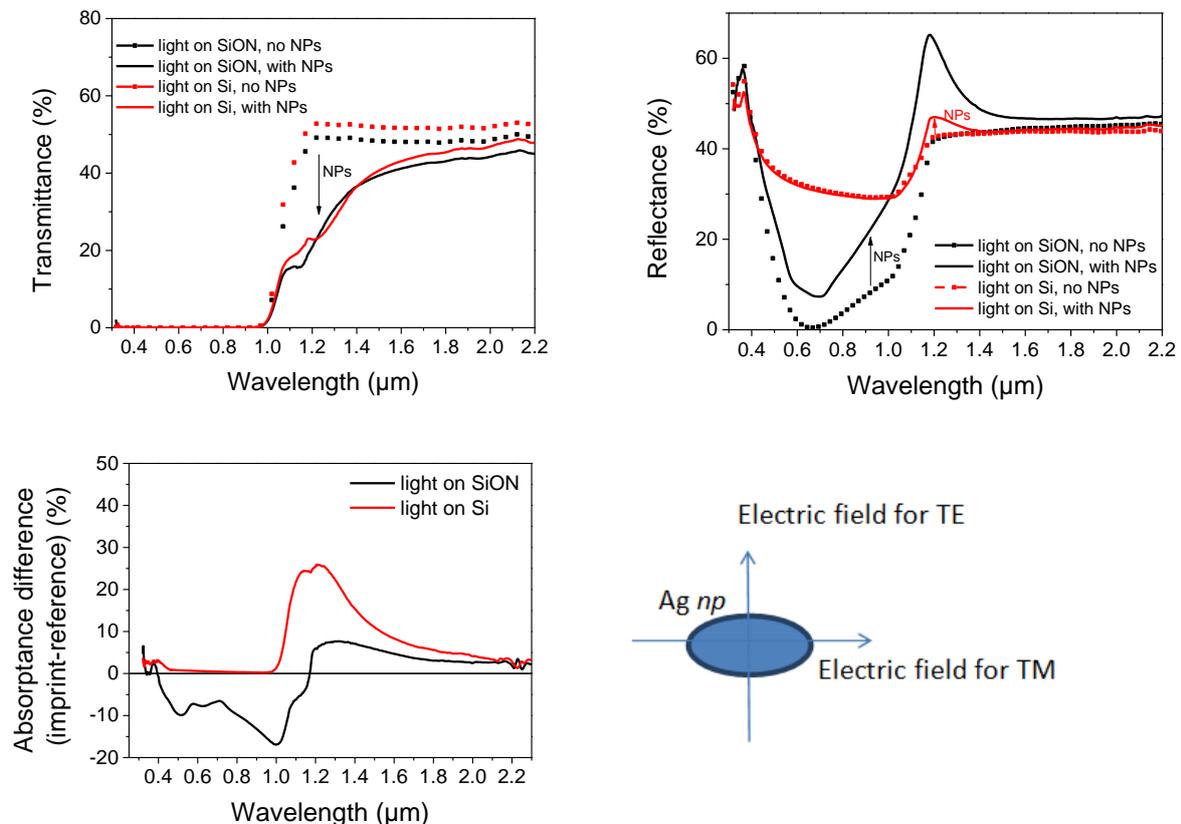


Figure 30 : transmittance, réflectance hémisphérique et gain en absorbance entre l'échantillon nanostructuré et la référence.

Références

- [1] Plasmonic particles arrays on large areas for photon management, S. Jüchter, S.-K. Meisenheimer, H. Hauser, C. Wellens, O. Höhn, V. Kübler, T. Fix, U.T. Schwarz, B. Bläsi, 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (EU PVSEC) proceedings, p. 170-175 (2013)
- [2] Light Trapping in Plasmonic Solar Cells. V. Ferry, PhD Thesis, California Institute of Technology (2011), available at <http://thesis.library.caltech.edu/6414/>.
- [3] Plasmonic effect of Ag nanoparticles in a SiON antireflective coating: engineering rules and physical barrier, S. Lecler, S. Bastide, J. Tan, M. Qu, A. Slaoui and T. Fix, J. Phys. D: Appl. Phys. **49**, 415102 (2016)
- [4] Study of plasmonic nanoparticle arrays for photon management in solar cells, B. Bläsi, S. Jüchter, S.-K. Meisenheimer, O. Höhn, H. Hauser, C. Wellens, T. Fix, U. T. Schwarz, Proc. SPIE. **9140**, Photonics for Solar Energy Systems V, 91400W (2014)

2.5 Absorbeurs à base d'oxydes pour le photovoltaïque

Les technologies photovoltaïques (PV) inorganiques en couche mince utilisent principalement du CdTe, du Si amorphe ou du $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS). Une autre voie possible est l'utilisation d'oxydes métalliques, qui sont généralement stables, non-toxiques, abondants et peuvent être synthétisés par de nombreuses méthodes, souvent peu coûteuses et à température ambiante. La largeur de bande interdite idéale d'une couche active PV pour le spectre solaire est de 1,3 eV environ. Cependant il n'existe que peu d'oxydes conducteurs correspondant à des bandes interdites de largeur aussi faibles. L'un des oxydes les plus étudiés comme couche active dans les cellules PV est l'oxyde de cuivre Cu_2O . Sa bande interdite de 2 eV n'est pas idéale par rapport au spectre solaire, et les rendements de conversion ne dépassent pas les 4 % [1]. Il existe pourtant d'autres oxydes a priori adaptés qui n'ont pas encore été étudiés pour le PV. L'objectif de ce projet est l'exploration de leurs possibilités d'application au PV. Une catégorie de ces oxydes est appelée isolants de Mott (IM). Des exemples d'IM sont NiO, LaVO_3 , YTiO_3 , YVO_3 , La_2CuO_4 , Sm_2CuO_4 , LaMnO_3 et SrMnO_3 [2,3]. En particulier un candidat prometteur est LaVO_3 , qui est une perovskite inorganique. L'objectif principal du projet est d'étudier les propriétés photovoltaïques de cellules solaires en couches minces intégrant la structure perovskite LaVO_3 .

Le plan de travail est découpé en quatre tâches, allant de l'élaboration de l'absorbeur LaVO_3 , de sa caractérisation optique et électrique, de l'obtention de jonctions *pn* tout oxyde, à la fabrication de cellules solaires tout oxyde.

Tâche « science des matériaux »

Trois méthodes de dépôt de LaVO_3 sont utilisées dans ce projet, la pulvérisation cathodique, à ICube, le dépôt par ablation laser (PLD) et le dépôt en solution (sol-gel) à l'IPCMS. Les substrats utilisés pour la démonstration de principe sont Si (001), SrTiO_3 (001), Nb:SrTiO_3 (001) et le quartz. La composition des films, la stœchiométrie en oxygène et la structure cristallographique sont analysées en vérifiant l'obtention de la bonne phase sans la présence de phases parasites. Les équipements et savoir-faire de ICube, comme en analyse RBS (spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford) sont mis à contribution, ainsi que ceux de l'IPCMS (XRD, MEB).

Tâche « optique et transport »

Les propriétés optiques et électriques sont mesurées pour vérifier que le matériau obtenu peut être utilisé comme couche active. L'évolution de la largeur de bande interdite et la conductivité sont étudiées en fonction des conditions de dépôt telles que la puissance utilisée pour la pulvérisation cathodique, les flux de gaz, ... Entre autres, l'ellipsométrie spectroscopique et l'analyse par effet Hall disponibles à ICube permettent de caractériser les propriétés optiques et électriques des couches. Des mesures de travail de sortie de LaVO_3 sont effectuées par KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy) en collaboration avec l'Université de Bologne (D. Cavalcoli).

Tâche « jonctions *pn* tout oxyde » et « cellules solaires »

La couche de LaVO_3 est intégrée dans une hétérojonction, grâce soit à des dépôts de LaVO_3 sur Si ou sur Nb:SrTiO_3 qui est un semiconducteur de type *n*, soit à un dépôt de ZnO au-dessus de la couche de LaVO_3 .

Des simulations sont réalisées avec le logiciel AFORS-HET pour prédire les propriétés électriques et photovoltaïques de ces hétérojonctions. Les propriétés électriques de ces jonctions *pn* sont mesurées et analysées (IV sous obscurité et sous simulateur solaire, surface photovoltage...). Afin d'essayer de déterminer le temps de vie des porteurs dans LaVO_3 par TRPL (time resolved photoluminescence), des mesures de photoluminescence à basse température sont réalisées.

Principaux résultats obtenus

Propriétés structurales

Pulvérisation cathodique

Les films de LaVO_3 par pulvérisation cathodique ont été obtenus à partir d'une cible de La, une cible de V et une atmosphère réactive de O_2 (collaboration G. Ferblantier, équipe MaCEPV d'ICube). Les films ont été élaborés à puissance de la cathode de La constante, et puissance de V ajustée. Ceci conduit à des variations du rapport La/V des couches (cf. 3.2). LaVO_4 étant thermodynamiquement plus stable que LaVO_3 , c'est LaVO_4 qui est obtenu après le dépôt. LaVO_3 est formé après réduction des couches sous un flux de H_2 à 900°C . La Figure 31 montre le diffractogramme obtenu des couches après réduction, sur substrat de quartz. Les films sont polycristallins, sans phase parasite observable.

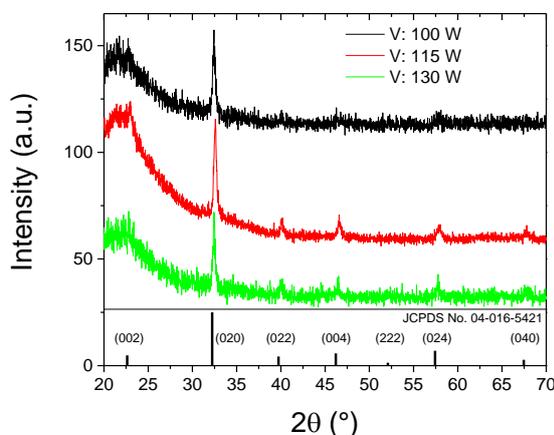


Figure 31 : diffractogramme (XRD) de couches de LaVO_3 (après réduction) sur quartz obtenues par pulvérisation cathodique. Source $\text{Cu K}\alpha_1$.

Ablation laser

Les films sont obtenus par PLD à partir d'une cible frittée de LaVO_4 , sur des substrats à paramètre de maille adaptée de SrTiO_3 (001) (isolant) et Nb:SrTiO_3 (001) (conducteur). Deux types d'atmosphère sont utilisés, l'une pauvre en oxygène (vide) et l'autre plus riche en oxygène ($2.5 \cdot 10^{-5}$ mbar O_2). Les films sont épitaxiés sur SrTiO_3 , sans présence de phase parasite (Figure 32). Les pics de LaVO_3 réalisé sous vide sont décalés vers les faibles angles par rapport au film réalisé sous O_2 , ce qui indique une extension du paramètre hors du plan de LaVO_3 du fait des défauts en oxygène.

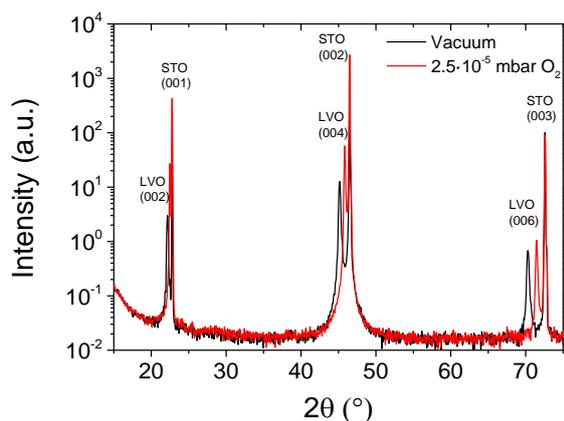


Figure 32 : diffractogramme (XRD) de couches de LaVO_3 sur SrTiO_3 (001) obtenues par ablation laser. Source $\text{Cu K}\alpha_1$.

Dépôt en solution (sol-gel)

Les films sont réalisés par tournette à partir de précurseurs adaptés (société RBnano, spin-off de l'IPCMS). Un premier recuit permet de brûler les parties organiques des précurseurs, et un second recuit permet la formation d'une phase de LaVO_4 . Les films sont ensuite recuits sous atmosphère de H_2 à 900°C (comme pour la voie pulvérisation cathodique). La Figure 33 montre que la cristallinité des films obtenus est de meilleure qualité que pour la voie pulvérisation cathodique. Aucune phase parasite n'est visible. Des dopages au Ba ont été réalisés, dans l'espoir de réduire la densité de porteurs (cf. Table 1) de LaVO_3 qui est importante et peut donc générer des pertes par recombinaison Auger dans les cellules solaires.

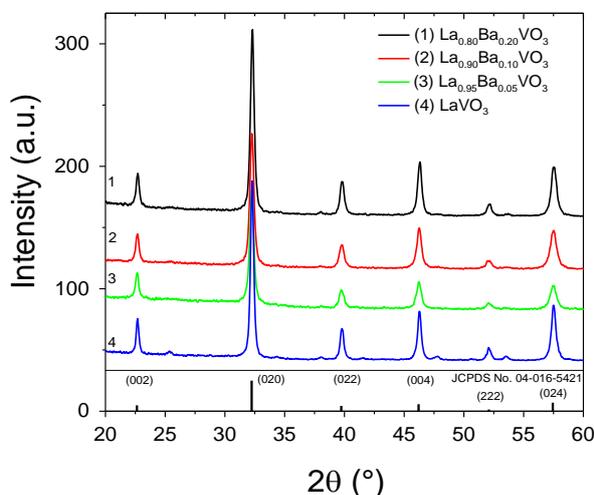


Figure 33 : diffractogramme (XRD) de couches de LaVO_3 (après réduction) sur quartz obtenues par dépôt en solution. Source $\text{Cu K}\alpha_1$.

Propriétés électriques

Les propriétés électriques des couches sont mesurées par effet Hall et avec la méthode de van der Pauw. Ces propriétés varient beaucoup selon les conditions de dépôt et la technique de dépôt utilisée : combinaison de type p et n pour la pulvérisation cathodique sous oxygène, type n pour l'ablation laser et le dépôt en solution (Table 1,2). Le fait que le type p et n soit observé pour le

même échantillon est dû au fait que le chemin parcouru par les électrons ne rencontre pas un matériau homogène, probablement du fait de la réduction sous H₂ qui apporte des défauts en oxygène et un dopage n. Pour les dépôts en solution, un dopage au Ba a été réalisé dans l'optique de réduire la densité de porteurs qui est élevée dans LaVO₃ (10²¹ cm⁻³). Le dopage au Ba n'a cependant pas permis de réduire cette densité de porteurs. Cependant, pour la pulvérisation cathodique, la puissance de la cathode de V permet de moduler la densité de porteurs sur 5 ordres de grandeur. Les mesures de travail de sortie par KPFM (collaboration D. Cavalcoli, Université de Bologne) fournissent une valeur de 4,6 eV pour LaVO₃ par pulvérisation cathodique.

Atmosphere: Ar 8 sccm, O₂ 2 sccm, 3.4 mTorr pressure; after H₂ reduction			
	Sputtering power for V (W)		
	100	115	130
Deposition rate (nm/min)	0.58	0.61	0.72
Composition	La ₁ V _{0.65} O _{2.5}	La ₁ V _{1.3} O _{3.7}	La ₁ V _{1.4} O _{3.6}
Bandgap (eV)	1.8	1.1	1.4
Carrier density (cm ⁻³)	p 2.4·10 ¹⁵ n 4.9·10 ¹⁴	p 6.4·10 ²⁰ n 9.0·10 ¹⁹	p 1.6·10 ¹⁸ n 2.0·10 ¹⁸
Mobility (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	p 2.3 n 7.1	p 0.2 n 0.3	p 3.2 n 1.2
Resistivity (Ω·cm)	1.9·10 ³	0.2	2.4

Table 1 : propriétés électriques et optiques des films élaborés par pulvérisation cathodique sur quartz.

	Atmosphere	
	Vacuum	2.5·10 ⁻⁵ mbar O ₂
Deposition rate (Å/pulse)	0.02	0.02
Composition	La ₁ V ₁ O ₃	La ₁ V _{1.1} O _{3.3}
Bandgap (eV)	1.0	1.9
Carrier density (cm ⁻³)	n 5.8·10 ²⁰	n 1.2·10 ¹⁹
Mobility (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	3.5	8.0
Resistivity (Ω·cm)	3.2·10 ⁻³	6.5·10 ⁻²

Table 2 : propriétés électriques et optiques des films élaborés par ablation laser sur SrTiO₃ (001).

Propriétés optiques

Les mesures d'absorption obtenues par spectroscopie UV-visible et ellipsométrie spectroscopique montrent que le coefficient d'absorption de LaVO₃ est supérieur à celui de c-Si dans le visible, pour toutes les techniques de dépôt à part l'ablation laser sous oxygène (Figure 34,35,36). Les bandgaps sont faiblement visibles pour les films obtenus par pulvérisation cathodique et dépôt en solution, mais largement visibles pour l'ablation laser. Ils sont compris entre 1,1 et 1,9 eV (Table 1,2). Les Tauc-plots permettent de définir le bandgap, qui est direct pour la pulvérisation cathodique et le dépôt en solution, mais indirect pour l'ablation laser.

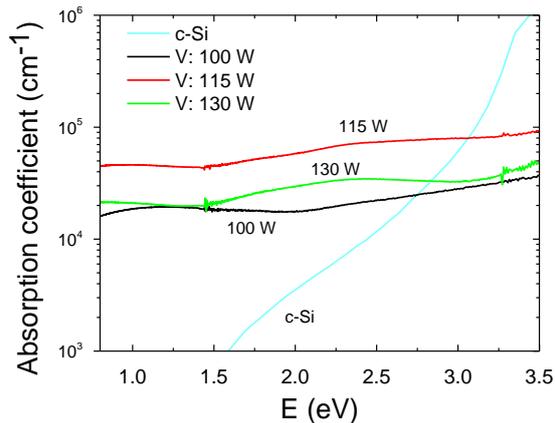


Figure 34 : coefficients d'absorption de LaVO_3 réalisé sur quartz par pulvérisation cathodique, pour différentes puissances sur la cathode de V.

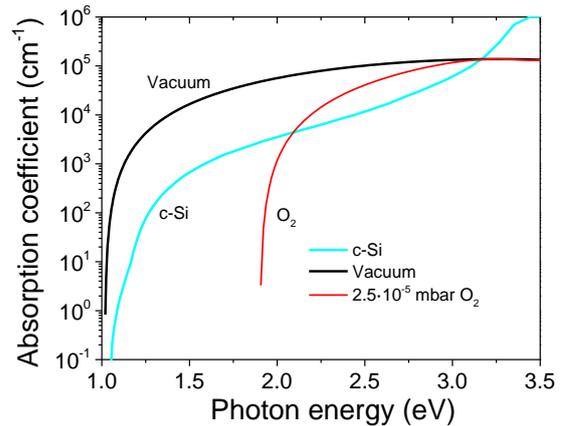


Figure 35 : coefficients d'absorption de LaVO_3 réalisé par ablation laser.

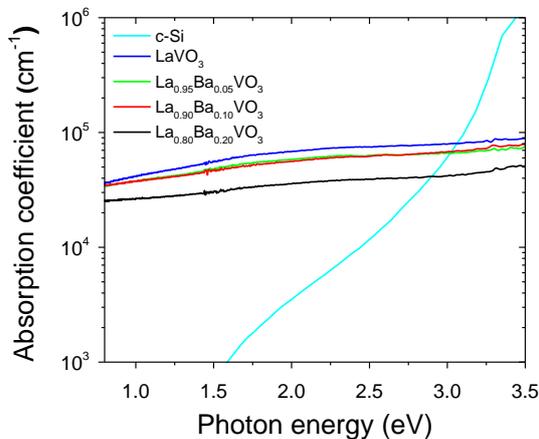


Figure 36 : coefficients d'absorption de LaVO_3 dopé réalisé par dépôt en solution.

Hétérojonctions

LaVO_3 est ensuite intégré dans des hétérojonctions en vue de fabriquer des cellules solaires. Trois types de structures ont été réalisées : LaVO_3 par pulvérisation cathodique sur substrat c-Si de type n, LaVO_3 par ablation laser épitaxié sur un substrat de type n de Nb:SrTiO₃ (001), en enfin LaVO_3 par pulvérisation cathodique sur quartz et recouvert de ZnO (n) obtenu par pulvérisation cathodique. Dans les trois cas, des caractéristiques courant-tension rectificatrices sont obtenues (Figure 37). Le seul cas où un courant de court-circuit et une tension de circuit ouvert sont obtenus sous illumination AM1.5G est le premier cas (substrat Si). Le courant de court-circuit est très faible, et peut provenir de la fraction de lumière absorbée par le Si et non LaVO_3 . Dans les deux autres cas (Nb:SrTiO₃ et ZnO), des effets de photoconductivité sont obtenus mais sans courant de court-circuit ou tension de circuit ouvert. Dans le cas du substrat de Nb:SrTiO₃, la rectification ne peut venir que d'une jonction Schottky car LaVO_3 et Nb:SrTiO₃ sont tous deux de type n. Des hétérojonctions ont été réalisées pour d'autres conditions de dépôt de LaVO_3 (non représentés ici), et fournissent des résultats semblables.

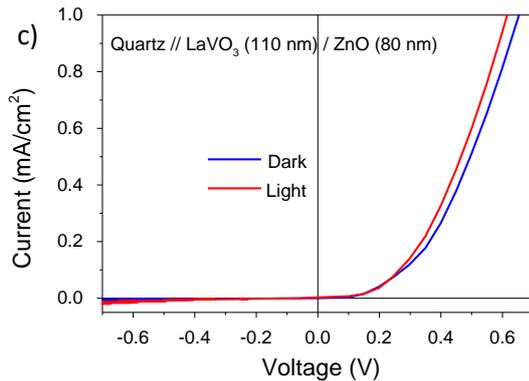
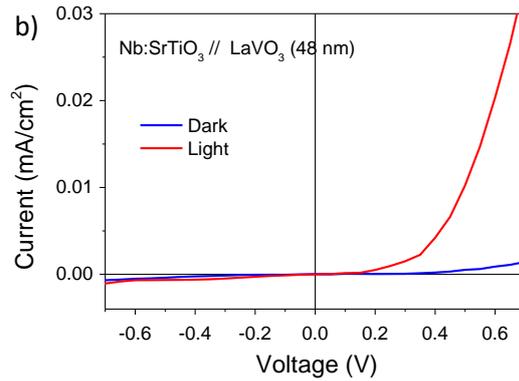
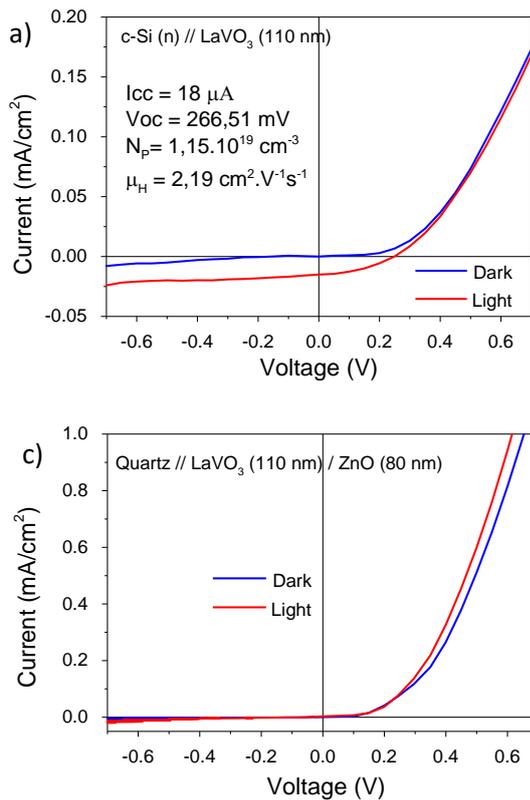


Figure 36 : caractéristiques courant-tension avec et sans illumination AM1.5G pour a) LaVO_3 sur $c\text{-Si}(n)$ par pulvérisation cathodique (115 W pour V) b) LaVO_3 déposé par ablation laser sous vide sur $\text{Nb:SrTiO}_3(001)$ c) $\text{ZnO} / \text{LaVO}_3$ déposé sur quartz par pulvérisation cathodique (115 W pour V).

Afin de mieux comprendre les résultats obtenus sur ces hétérojonctions, nous avons réalisé des simulations avec le logiciel AFORS-HET sur les structures $\text{LaVO}_3 / \text{ZnO}$ (stage de Master de M. Jellite). Dans le premier cas, nous avons simulé l'influence de l'épaisseur de LaVO_3 pour un matériau avec une densité de porteurs de 10^{19} cm^{-3} et une affinité électronique faible (4.7 eV) (Figure 38a). Du fait de l'absorption importante de LaVO_3 , un rendement de conversion de 5% pourrait être obtenu avec une couche de LaVO_3 d'épaisseur 300 nm. La densité de porteurs de LaVO_3 joue également un rôle important (Figure 38b), avec des rendements attendus de 9% pour une densité de porteurs de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} .

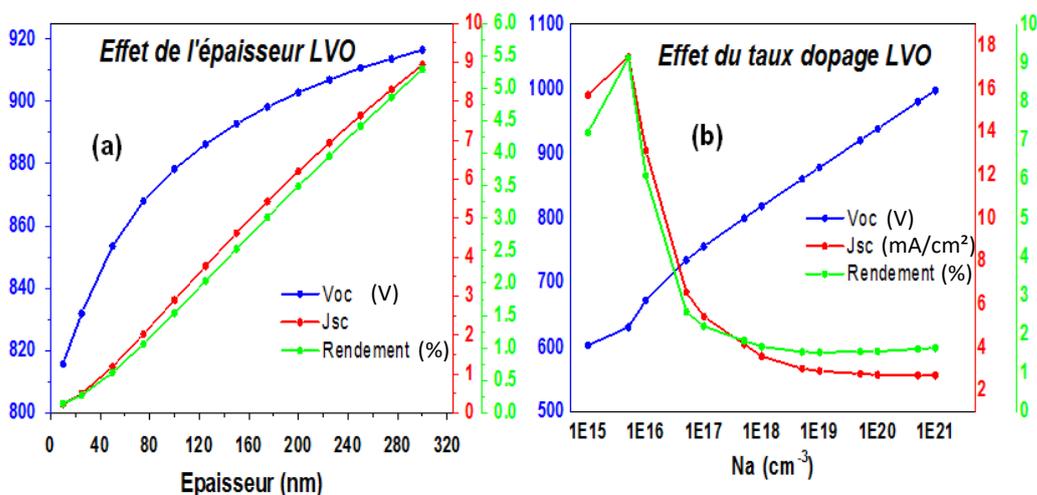


Figure 37 : caractéristiques de cellules solaires $p\text{-LaVO}_3/\text{ZnO}$ simulées avec AFORS-HET, a) en variant l'épaisseur de LaVO_3 pour une densité de porteurs de 10^{19} cm^{-3} et une affinité électronique faible (4,7 eV), b) en variant la densité de porteurs de LaVO_3 pour une épaisseur de 100 nm et une affinité électronique faible (4,7 eV).

La Figure 39 montre le rôle joué par l’affinité électronique de LaVO_3 . Lorsque celle-ci est supérieure ou égale à 4,8 eV, le rendement de conversion est nul, alors qu’il atteint environ 9% pour des valeurs inférieures à 4,4 eV. Ce phénomène est clairement illustré par la Figure 40 qui montre les niveaux d’énergie pour une affinité électronique de LaVO_3 supérieure à 4,8 eV. La combinaison de ZnO et LaVO_3 provoque une barrière pour le passage des électrons à l’interface, qui empêche le fonctionnement de la cellule solaire. La mesure des travaux de sortie de ZnO et LaVO_3 par KPFM confirme ce scénario. Une solution est donc de remplacer ZnO par un matériau de type n avec un travail de sortie plus élevé. Les possibilités sont limitées pour obtenir un tel matériau, mais nous allons choisir SnO_2 comme alternative, qui présente un travail de sortie un peu plus élevé que ZnO (4,8 eV contre 4,5 eV, alors que LaVO_3 a un travail de sortie de 4,6 eV). 8 eV contre 4,5 eV, alors que LaVO_3 a un travail de sortie de 4,6 eV).

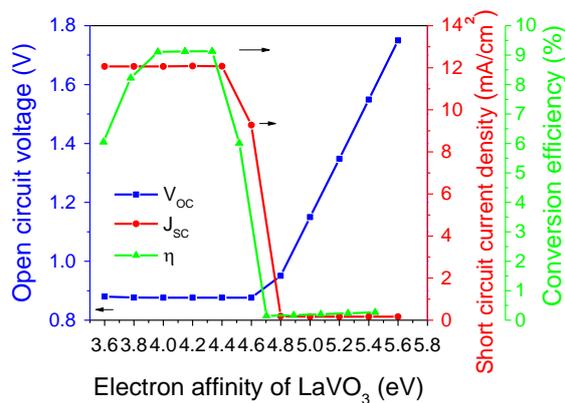


Figure 38 : évolution des caractéristiques de cellules solaires $p\text{-LaVO}_3/\text{ZnO}$ avec une densité de porteurs de 10^{18} cm^{-3} pour LaVO_3 (100 nm) en fonction de son affinité électronique.

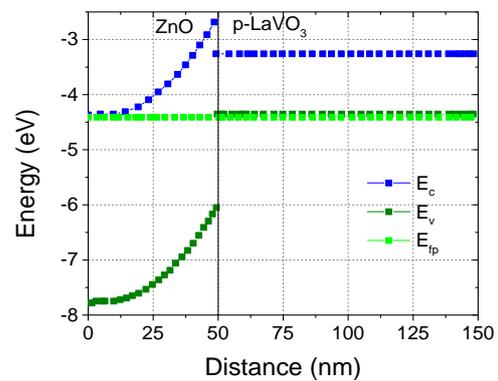


Figure 39: diagramme de niveaux d’énergie pour $p\text{-LaVO}_3/\text{ZnO}$ avec une densité de porteur de 10^{18} cm^{-3} et une affinité électronique $\geq 4.8 \text{ eV}$ pour LaVO_3 .

Un autre point important est la longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans LaVO_3 , qui est liée à la présence de défauts. Nous avons tenté d’évaluer la durée de vie des porteurs par spectroscopie de photoluminescence résolue en temps. Malheureusement, malgré des tentatives à basse température et sur plusieurs bancs de mesure (IRDEP, IJL, ICube), il s’avère que la photoluminescence de LaVO_3 est trop faible pour pouvoir être exploitée. Lorsque des cellules solaires de meilleure qualité seront obtenues, il sera possible d’évaluer cette longueur de diffusion par d’autres techniques.

Conclusion

Nous avons obtenu LaVO_3 sous forme de couche mince par trois techniques différentes, la PVD (sputtering), la PLD (ablation laser) et le spin-coating par sol-gel. Nous avons étudié les propriétés structurales, électriques et optiques qui présentent de grandes variations d’une technique de dépôt à l’autre. Les meilleures conditions de dépôt ont permis d’obtenir des propriétés intéressantes pour le PV (coefficient d’absorption supérieur au Si, bandgap de 1,1 à 1,9 eV, résistivité $0.2 \Omega\text{-cm}$). Des hétérojonctions présentant une rectification (I-V) ont été obtenues.

Pour la première fois, nous avons réussi à obtenir LaVO_3 par les techniques PVD et sol-gel. Lorsque le bandgap est faible (1,1 eV), la densité de porteurs est élevée (10^{20} cm^{-3}) (problème des

recombinaisons Auger dans les cellules solaires). Des hétérojonctions ont été obtenues (avec Si, Nb:SrTiO₃, ZnO), mais un photocourant, faible, n'est observé que dans le cas de Si. Des mesures de travail de sortie du LaVO₃ indiquent que celui-ci est élevé (4,6 eV), ce qui conformément à nos simulations génère une barrière de potentiel pour le passage des électrons dans la jonction *pn*. Ce travail a permis de poser les briques de bases pour l'obtention de cellules photovoltaïques tout oxydes.

Perspectives

LaVO₃ présente une très grande flexibilité au niveau de ses propriétés électriques, pour lequel des variations de conductivité et de densité de porteurs de plusieurs ordres de grandeur sont obtenues. Malgré des propriétés pour le photovoltaïque assez prometteuses, les cellules photovoltaïques fabriquées sont décevantes. Des simulations ont permis d'en comprendre l'origine, et des solutions de remplacement sont en cours de fabrication (oxydes à grand travail de sortie). Pour autant, les cellules photovoltaïques oxydes sont en pleine progression, avec récemment un record obtenu à 8.1 % de rendement dans des cellules photovoltaïques ferroélectriques [4] (Table 3).

Oxyde absorbeur	Bandgap (eV)	Rendement de conversion cellule (%)	Référence
BiMnO ₃	1,2	0,1	[5]
CuO	1,2	0,08	[6]
Bi ₂ FeCrO ₆	1,4-2,1	8,1	[4]
Co ₃ O ₄	1,5	0,02	[7]
h-LuMnO ₃ / h-YMnO ₃	1,5-1,55	0,11	[8]
Cu ₂ O	2,1	5,38	[9]
BiFeO ₃	2,2	3,98	[10]
(Pb _{0.97} La _{0.03})(Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃	3,3	0,28	[11]
Pb(Zr _{0.53} ,Ti _{0.47})O ₃	3,4	0,22	[12]
NiO	3,7	0,02	[13]*

Table 3: exemples d'oxydes absorbeurs pour cellules solaires, avec leur largeur de bande interdite et leur rendement de conversion. *: cet exemple correspond à une cellule solaire volontairement transparente dans le visible pour des applications de type vitrage.

Références

- [1] Y. Ievskaya, R.L.Z. Hoyer, A. Sadhanala, K.P. Musselman, J.L. MacManus-Driscoll, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **135**, 43 (2015)
- [2] M. Nakamura, A. Sawa, J. Fujioka, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **82**, 201101(R) (2010).
- [3] T. Arima, Y. Tokura, J. B. Torrance, *Phys. Rev. B* **48**, 17006 (1993)
- [4] R. Nechache et al., *Nature Phot.* **9**, 61 (2015)
- [5] J. P. Chakrabarty, R. Nechache, C. Harnagea, and F. Rosei, *Opt. Express* **22**, A80 (2013)
- [6] T. Dimopoulos, A. Peic, P. Mullner, M. Neuschitzer, R. Resel, S. Abermann, M. Postl, E. J. W. List, S. Yakunin, W. Heiss, H. Bruckl, *J. Renew. Sustain. Ener.* **5**, 011205 (2013)
- [7] B. Kupfer, K. Majhi, D. A. Keller, Y. Bouhadana, S. Rühle, H. N. Barad, A. Y. Anderson, and A. Zaban, *Adv. Energy Mater.* **5**, 1401007 (2015)
- [8] H. Han, S. Song, J. H. Lee, K. J. Kim, G.-W. Kim, T. Park, and H. M. Jang, *Chem. Mater.* **27**, 7425 (2015)
- [9] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, *Appl. Phys. Express* **6**, 044101 (2013)
- [10] D. Tiwari, D. J. Fermin, T. K. Chaudhuri, and A. Ray, *J. Phys. Chem.* **119**, 5872 (2015)
- [11] M. Qin, K. Yao and Y. C. Liang, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 122904 (2008)
- [12] B. Chen, Z. Zuo, Y. Liu, Q.-F. Zhan, Y. Xie, H. Yang, G. Dai, Z. Li, G. Xu and R.-W. Li, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 173903 (2012)
- [13] M. Warasawa, Y. Watanabe, J. Ishida, Y. Murata, S. F. Chichibu, and M. Sugiyama, *Jap. J. Appl. Phys.* **52**, 021102 (2013)

2.6 Sélection de travaux significatifs

Partie III : projet de recherche

3.1 Objectifs de recherche

Trois thématiques principales seront développées, ayant comme finalité le développement de matériaux émergents pour des applications en optique et optoélectronique : les cellules solaires tout oxyde, l'étude de la downconversion dans les systèmes hybrides, et le silicium exotique (clathrates de silicium).

Pour la première thématique, l'objectif est l'obtention de cellules solaires tout oxyde basées sur la ferroélectricité. Pour la seconde, nous nous focaliserons sur l'amélioration du rendement quantique absolu pour la conversion d'un photon ultraviolet en deux photons visibles ou infrarouges (downconversion par quantum cutting). Pour la dernière, thématique la plus ambitieuse car aucune application n'a encore été développée, nous nous efforcerons de développer des dispositifs en couches minces à partir de clathrates de silicium.

3.2 Cellules solaires tout oxyde

Les technologies photovoltaïques (PV) inorganiques en couche mince utilisent principalement du CdTe, du Si amorphe ou du $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS). Récemment, une percée importante a été réalisée avec les cellules hybrides perovskite [1], avec des rendements de conversion non stabilisés de plus de 20% [2]. Une autre voie possible est l'utilisation d'oxydes métalliques, en particulier des perovskites inorganiques, qui sont généralement stables, non-toxiques, abondants et peuvent être synthétisés par de nombreuses méthodes, souvent peu coûteuses et à température ambiante. Une catégorie de ces oxydes sont les oxydes ferroélectriques. Les matériaux ferroélectriques se caractérisent par une polarisation spontanée en dessous de la température de Curie, qui peut être inversée par un champ électrique externe. Dans une cellule photovoltaïque classique, la séparation des paires électron-trou est rendue possible par un champ électrique obtenu grâce à une jonction pn. Dans le cas de cellules photovoltaïques ferroélectriques, il n'y a pas besoin de jonction pn et la séparation des charges est assurée par la polarisation issue de la ferroélectricité. Bien que l'effet photovoltaïque dans les matériaux ferroélectriques soit connu depuis environ quarante ans [3], il restait un phénomène marginal jusqu'à très récemment du fait des faibles valeurs de courant de court-circuit obtenues. Les activités de recherche se focalisaient sur ce qui est appelé l'effet ferroélectrique photovoltaïque « bulk » dont les mécanismes sont mal compris et associés à la perte de symétrie d'inversion dans la distribution des défauts et des polarisations dans les matériaux ferroélectriques. En 2010, il a été découvert que le ferroélectrique BiFeO_3 pouvait présenter une tension de circuit ouvert de plus d'une dizaine de volts et que les effets photovoltaïques provenaient des parois de domaine du matériau ferroélectrique, alors que les effets photovoltaïques « bulk » étaient négligeables [4]. Alors que les rendements de ces cellules solaires étaient bien inférieures à 1%, plus récemment une étude de cellules solaires basées sur BiFeO_3 , élaboré par spin-coating par sol-gel, a permis d'obtenir un rendement de conversion de 4% [5]. De manière plus spectaculaire, un oxyde ferroélectrique constitué de la double perovskite $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ réalisé par ablation laser a permis l'obtention d'un rendement de conversion des cellules solaires de 8% [6]. Ce travail permet de montrer que des rendements de conversion intéressants sont déjà obtenus alors que l'effort de recherche est faible car très peu d'équipes travaillent dans ce domaine. Quels sont les verrous à lever pour obtenir des rendements de conversion plus élevés dans ce type de matériaux ? Le point clé est la largeur de la

bande interdite de ces oxydes, qui détermine la fraction du spectre solaire qui pourra être absorbée et convertie en photocourant. La largeur de bande interdite idéale d'une couche active PV pour le spectre solaire est de 1,3 eV environ. L'un des oxydes les plus étudiés comme couche active dans les cellules PV est l'oxyde de cuivre Cu_2O . Sa bande interdite de 2 eV n'est pas idéale par rapport au spectre solaire, et les rendements de conversion ne dépassent pas les 4 %. Dans le cas de BiFeO_3 et $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$, la largeur de bande interdite est dans la gamme 2-2.7 eV.

Notre objectif est de réaliser des matériaux ferroélectriques avec des largeurs de bande interdite réduites. Ceci peut être réalisé par dopage ou par formation d'alliage. A titre d'exemple, une équipe d'Oak Ridge a réussi en réalisant un alliage $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{LaTMO}_3$ (TM : métal de transition) à réduire la largeur de bande interdite de 1 eV [7].

Quels sont les matériaux que nous souhaitons étudier ? Tout d'abord BiMnO_3 , qui est un matériau ferroélectrique avec une bande interdite directe d'environ 1,1 eV [8]. Ce matériau est donc parfaitement prometteur pour le photovoltaïque. Nous étudierons également le dopage dans BiFeO_3 de manière à réduire sa bande interdite (exemple dopage avec Mg, Ni). Enfin nous étudierons le dopage de la double perovskite $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$, matériau qui a donné des résultats très prometteurs [6] mais avec des voies de synthèse à moindre coût (spin coating par sol gel).

Pour chacun de ces matériaux, la démarche consistera tout d'abord à élaborer des couches minces et à effectuer les caractérisations structurales, optiques et de transport pour mieux connaître ces matériaux. Enfin, les matériaux les plus prometteurs seront intégrés dans des cellules solaires tout oxyde (Figure 41) et leur potentiel pour le PV sera évalué. Des méthodes de caractérisation optiques et optoélectroniques seront utilisées pour évaluer les performances potentielles (TPV, transient photovoltage ; TRPL, time resolved photoluminescence ; EL, électroluminescence ; imagerie de luminescence hyperspectrale).

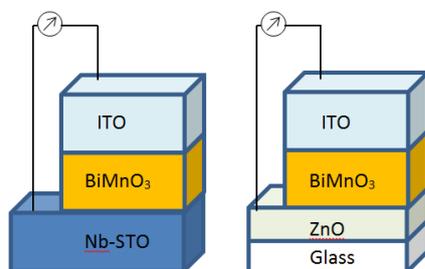


Figure 40 : schémas d'empilements possibles pour des cellules solaires ferroélectriques basées sur BiMnO_3

3.3 Etude de la downconversion dans des systèmes hybrides

Les sources de perte de rendement dans les cellules photovoltaïques à un seul bandgap proviennent principalement de la non absorption de photons d'énergie inférieure au gap et de la thermalisation des photons d'énergie supérieure au gap. Dans beaucoup de types de cellules photovoltaïques, les rendements quantiques externes dans l'ultraviolet et le visible proche sont limités, du fait de recombinaisons de surface, de propriétés anti-réfléctrices insuffisamment performantes dans cette gamme, ou du fait de couches fenêtres absorbant dans cette gamme mais nécessaires au bon fonctionnement de la cellule.

Par le passé, nous nous sommes orientés vers trois voies pour obtenir de la conversion de photons : des couches minces oxydes, des nanoparticules d'oxydes dans des polymères, et des complexes de coordination dans des polymères. C'est la dernière voie, réalisée avec la collaboration de l'IPHC (Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien), et dans le cadre d'un projet d'investissement de l'IPVF (Institut Photovoltaïque d'Ile de France), qui a permis l'obtention des résultats les plus prometteurs (Figure 2) [9,10]. En effet, un gain de 0,8 points absolus en rendement de conversion de cellules solaires de type CIGS a été obtenu en utilisant un polymère fonctionnalisé, l'EVA, qui est déjà utilisé comme encapsulant dans les modules photovoltaïques.

Dans les deux autres cas, les rendements absolus de photoluminescence n'étaient pas suffisamment importants pour améliorer les cellules solaires. La prochaine étape est de passer du downshifting à la downconversion dans ces complexes de coordination. Le downshifting permet l'obtention d'un photon visible ou infrarouge à partir d'un photon ultraviolet, alors que la downconversion permet l'obtention de deux photons visibles ou infrarouges à partir d'un seul photon ultraviolet. Ce type de système présente un intérêt pour les capteurs et pour le domaine de l'éclairage, au-delà du photovoltaïque. Le principe est de réaliser des complexes de coordination adaptés basés sur deux éléments de terre rare interagissant entre eux et permettant le mécanisme de quantum cutting [11]. L'évaluation de la downconversion est délicate, surtout lorsque le rendement absolu de photoluminescence reste inférieur à 1 au niveau global, et nous apporterons des solutions concernant ce point.

3.4 Silicium exotique : clathrates de silicium

La première cellule solaire en silicium à Strasbourg a été réalisée en 1979, dans nos locaux de ICube à Cronenbourg, anciennement InESS, anciennement PHASE. Le marché des modules photovoltaïques est constitué à plus de 99 % de cellules Si. Le développement de l'industrie du photovoltaïque impose une augmentation du rendement à moindre coût et de la fiabilité des dispositifs. Le rendement de conversion des meilleures cellules photovoltaïques actuelles s'approche de la limite de Shockley-Queisser, qui définit des rendements théoriques de conversion maximaux pour un seul matériau absorbant. Par exemple, pour les hétérostructures silicium HIT, le record de conversion est de 25,6 % [12], contre une limite de Shockley-Queisser d'environ 32 % pour le silicium. Cependant, cette limite théorique est surévaluée et la limite théoriquement atteignable se situe plutôt autour de 29,4 % [13].

La marge de progression pour l'augmentation du rendement de ces cellules est donc faible sans les innovations des nouveaux concepts permettant de dépasser ces limites théoriques. Il existe différents exemples de ce type dans la littérature, qui peuvent reposer sur les concepts suivants : la downconversion, les cellules à porteurs chauds, et la génération multi-excitonique. De fait, l'équipe MaCEPV s'est par le passé focalisée sur la réduction des coûts pour l'obtention de silicium pour des applications photovoltaïques, par exemple par des films de Si exfoliés, des rubans de Si, ... [14,15]. Les premiers transistors en silicium avaient été fabriqués dans les années 1950. Depuis, différentes formes de silicium sont utilisées dans l'industrie, principalement cristalline, multicristalline et amorphe. Nous proposons de travailler sur une forme de silicium émergente, appelée clathrates de silicium [16-18]. Ces clathrates ont des similitudes avec les fullerènes de carbone découverts dans les années 1985 car ils forment des sphères creuses de différentes tailles. Les propriétés optiques et électroniques de ces clathrates diffèrent totalement du silicium « classique » et ouvrent la voie vers de nouvelles applications. Une de ces applications est le photovoltaïque, car ces clathrates de silicium (Figure 42) peuvent être obtenus de manière à fournir des bandgaps et propriétés encore plus adaptées au photovoltaïque que le silicium existant. Une part importante de ce travail sera de développer des méthodes novatrices permettant l'obtention de clathrates de silicium sous la forme de couches minces, en utilisant l'implantation ionique (plate-forme C3Fab) ou des méthodes physico-chimiques. Ces matériaux devront être étudiés par différentes techniques d'analyse structurale, de surface, optique et de surface. Le potentiel des matériaux développés sera évalué à l'aide de simulations, puis des essais de dispositifs seront réalisés.

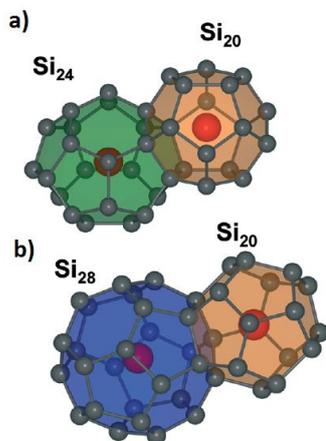


Figure 41 : clathrates de silicium de type I (a) et II (b), composés d'une structure covalente de silicium (gris) entourant un ion Na isolé (orange). Source : [14].

Références

- [1] A. Kojima et al., *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050 (2009)
- [2] National Renewable Energy Laboratory, http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg
- [3] M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*, Clarendon Press, 1977
- [4] S. Y. Yang et al., *Nature Nanotech.* **5**, 143 (2010).
- [5] D. Tiwari, D. J. Fermin, T. K. Chaudhuri, and A. Ray, *J. Phys. Chem.* **119**, 5872 (2015)
- [6] R. Nechache et al., *Nature Phot.* **9**, 61 (2015)
- [7] W. S. Choi and H. N. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 132903 (2012)
- [8] E.-M. Choi, T. Fix, et al., *Adv. Funct. Mater.* **24**, 7478 (2014)
- [9] Enhancement of silicon solar cells by downshifting with Eu and Tb coordination complexes ; T. Fix, A. Nonat, D. Imbert, S. Di Pietro, M. Mazzanti, A. Slaoui and L. J. Charbonnière, *Progr. Photovolt.* **24**, 1251 (2016)
- [10] Enhancement of CIGS solar cells using europium complex as photon downshifter, A. Gavriluta, T. Fix, A. Nonat, M. Paire, A. Slaoui, L. J. Charbonnière, J.-F. Guillemoles, *Adv. Opt. Mater.* **4**, 1846 (2016)
- [11] R. T. Wegh, H. Donker, K. D. Oskam, A. Meijerink, *Science* **283**, 663 (1999)
- [12] <http://news.panasonic.com/global/press/data/2014/04/en140410-4/en140410-4.html>, lu le 21/11/2016
- [13] « Reassessment of the limiting efficiency for crystalline silicon solar cells » ; A. Richter; M. Hermle; S.W. Glunz, *IEEE Journal of Photovoltaics* **3**, 1184 (2013)
- [14] P. Bellanger, A. Slaoui, A. Minj, R. Martini, M. Debucquoy, J. Serra, *IEEE Journal of Photovoltaics* **6**, 1115 (2016)
- [15] K. Derbouz, A. Slaoui, E. Jolivet, F. de Moro, C. Belouet, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **107**, 2127 (2012)
- [16] L. Krishna et al., *CrystEngComm* **16**, 3940 (2014)
- [17] F. Ohashi et al., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **75**, 518 (2014)
- [18] *The Physics and Chemistry of Inorganic Clathrates*, Springer 2014.

3.5 Positionnement au sein de l'unité de recherche

Le laboratoire ICube a comme champs d'application privilégiés l'ingénierie pour la santé, l'environnement et le développement durable. L'équipe Matériaux pour Composants Electroniques et Photovoltaïques (MaCEPV) s'inscrit pleinement dans ce contexte, car les matériaux sont le socle de tout dispositif d'ingénierie que cela soit dans le domaine de la santé (e.g. marqueurs luminescents), dans le domaine de l'environnement (e.g. dispositifs de détection et de filtrage des polluants) ou dans le développement durable (e.g. le manuscrit ici présent). Trois thèmes sont développés par cette équipe : *Matériaux et concepts pour le photovoltaïque inorganique, Composants électroniques et photovoltaïque organiques, Procédés assistés par faisceaux d'ions et photons.*

L'équipe MaCEPV dispose de la majorité des équipements nécessaires au projet, au niveau du dépôt des couches minces (pulvérisation cathodique, évaporations), au niveau de la structuration (salle blanche), et au niveau des caractérisations (incluant l'analyse par rétrodiffusion de Rutherford et les caractérisations photovoltaïques). Une ANR obtenue en 2016 (FERROPV) permet de compléter ces équipements, notamment avec la mise en place d'un bâti d'ablation laser (PLD) dédié aux oxydes. Les équipements du laboratoire voisin, IPCMS, renforcent ce potentiel, notamment avec la plate-forme de microscopie électronique, complémentaire à la plate-forme C3Fab du Laboratoire ICube.

Conclusions

Depuis le doctorat, nos recherches se sont orientées vers les nouveaux concepts, impliquant une prise de risque importante et un questionnement de tous les instants.

Après une reconversion thématique du domaine de l'électronique de spin vers les énergies renouvelables et en particulier l'énergie photovoltaïque, nous avons cependant conservé la même ligne directrice : la recherche fondamentale en vue d'applications en ingénierie.

Dans ce domaine, nous nous sommes intéressés à des concepts émergents permettant de dépasser les limites théoriques des technologies existantes, en tenant en compte trois critères : le rendement de conversion, le coût et la fiabilité.

Si l'industrialisation de ces concepts n'est pas acquise, les thématiques développées dépassent largement le cadre du photovoltaïque puisque d'autres applications dans le domaine de l'énergie, de l'optique et de l'optoélectronique sont envisageables, telles que les diodes électroluminescentes ou les tubes fluorescents, les détecteurs UV ou les systèmes de marquage dans le domaine de l'infrarouge.

Ainsi, nous nous sommes efforcés de prendre en compte les préoccupations des industriels et celles de la santé publique afin d'œuvrer pour une meilleure balance du mix énergétique, au niveau local, national, européen et international.

Enfin, nous nous sommes efforcés d'accroître le rayonnement de l'équipe MaCEPV d'ICube tout en améliorant les modes de communication et de bien-être au travail.

Production scientifique

Publications dans des revues internationales avec comité de lecture

- [41] Plasmonic effect of Ag nanoparticles in a SiON antireflective coating: engineering rules and physical barrier, S. Lecler, S. Bastide, J. Tan, M. Qu, A. Slaoui and **T. Fix**, J. Phys. D: Appl. Phys. **49**, 415102 (2016)
- [40] Enhancement of CIGS solar cells using europium complex as photon downshifter, A. Gavriluta, **T. Fix**, A. Nonat, M. Paire, A. Slaoui, L. J. Charbonnière, J.-F. Guillemoles, Adv. Opt. Mater. **4**, 1846 (2016)
- [39] Insight on photon conversion of Nd³⁺ doped low temperature grown p and n type tin oxide thin films, K. Bouras, G. Schmerber, H. Rinnert, D. Aureau, G. Ferblantier, **T. Fix**, S. Colis, P. Bazylewski, B. Leedahl, G. S. Chang, A. Dinia and A. Slaoui, RSC Advances **6**, 67157 (2016).
- [38] Enhancement of silicon solar cells by downshifting with Eu and Tb coordination complexes, **T. Fix**, A. Nonat, D. Imbert, S. Di Pietro, M. Mazzanti, A. Slaoui and L. J. Charbonnière, Progr. Photovolt.: Research and Applications **24**, 1251 (2016).
- [37] Interface Coupled BiFeO₃/BiMnO₃ Superlattices with Magnetic Transition Temperature up to 410 K, E.-M. Choi, J. E. Kleibecker, **T. Fix**, J. Xiong, C. J. Kinane, D. Arena, S. Langridge, A. Chen, Z. Bi, J. H. Lee, H. Wang, Q. Jia, M. G. Blamire and J. L. MacManus-Driscoll, Advanced Materials Interfaces **3**, 1500597 (2016)
- [36] Structural, Optical and Electrical properties of Nd-doped SnO₂ thin films fabricated by reactive magnetron sputtering for solar cell devices, K. Bouras, G. Schmerber, H. Rinnert, D. Aureau, H. Park, G. Ferblantier, S. Colis, **T. Fix**, C. Park, K. Kim, A. Dinia, A. Slaoui, Sol. Energ. Mat. Sol. Cells **145**, 134 (2016)
- [35] Functionalization of a Polymer Encapsulant with Photon Conversion, **T. Fix**, J.-L. Rehspringer, H. Rinnert, A. Slaoui, Sol. Energ. Mat. Sol. Cells **133**, 87 (2015)
- [34] Evaluation of the effective quantum efficiency of photon conversion layers placed on solar cells, **T. Fix**, G. Ferblantier, H. Rinnert, A. Slaoui, Sol. Energ. Mat. Sol. Cells **132**, 191 (2015)
- [33] Room temperature Ferrimagnetism and Ferroelectricity in Strained, Thin Films of BiFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃, E.-M. Choi, **T. Fix**, A. Kursumovic, C. J. Kinane, D. Arena, S.-L. Sahonta, Z. Bi, J. Xiong, L. Yan, J.-S. Lee, H. Wang, S. Langridge, Y.-M. Kim, A. Y. Borisevich, I. MacLaren, Q. M. Ramasse, M. G. Blamire, Q. Jia, and J. L. MacManus-Driscoll, Adv. Funct. Mater. **24**, 7478 (2014)
- [32] Nanopillar Spin Filter Tunnel Junctions with Manganite Barriers, B. Prasad, M. Egilmez, F. Schoofs, **T. Fix**, M.E. Vickers, W. Zhang, J. Jian, H. Wang, and M.G. Blamire, Nano Lett. **14**, 2789 (2014)
- [31] Electric-Field Control of Ferromagnetism in a Nanocomposite via a ZnO Phase, **T. Fix**, E.-M. Choi, J.W.A. Robinson, S.B. Lee, A. Chen, B. Prasad, H. Wang, M.G. Blamire, and J.L. MacManus-Driscoll, Nano Lett. **13**, 5886 (2013)
- [30] Carrier density modulation by structural distortions at modified LaAlO₃/SrTiO₃ interfaces, F. Schoofs, M.A. Carpenter, M.E. Vickers, M. Egilmez, **T. Fix**, J.E. Kleibecker, J.L. MacManus-Driscoll, M.G. Blamire, J. Phys.: Condens. Matter **25**, 175005 (2013)

- [29] Structural and magnetic properties of CoTiO_3 thin films on SrTiO_3 (001), F. Schoofs, M. Egilmez, **T. Fix**, J.L. MacManus-Driscoll, M.G. Blamire, *J. Magn. Magn. Mater.* **332**, 67 (2013)
- [28] Tuning the low-dimensional carrier density at $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interfaces via rare earth doping, F. Schoofs, M. Egilmez, **T. Fix**, J.L. MacManus-Driscoll, M.G. Blamire, *Sol. State Comm.* **156**, 35 (2013)
- [27] Strong room temperature exchange bias in self-assembled $\text{BiFeO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposite heteroepitaxial films, E.M. Choi, E. Weal, Z. Bi, H. Wang, A. Kursumovic, **T. Fix**, M.G. Blamire, and J.L. MacManus-Driscoll, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 012905 (2013)
- [26] Nd: SrTiO_3 thin films as photon downshifting layers for photovoltaics, **T. Fix**, H. Rinnert, M.G. Blamire, A. Slaoui, and J.L. MacManus-Driscoll, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **102**, 71 (2012)
- [25] Proposal of a one-dimensional electron gas in the steps at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface, N.C. Bristowe, **T. Fix**, M.G. Blamire, P.B. Littlewood, and E. Artacho, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 166802 (2012)
- [24] Impact of structural transitions on electron transport at $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterointerfaces, F. Schoofs, M. Egilmez, **T. Fix**, J.L. MacManus-Driscoll, and M.G. Blamire, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 081601 (2012)
- [23] Influence of SrTiO_3 substrate miscut angle on the transport properties of $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interfaces, **T. Fix**, F. Schoofs, Z. Bi, A. Chen, H. Wang, J.L. MacManus-Driscoll, M.G. Blamire, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 022103 (2011)
- [22] Optimized transport properties of $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterointerfaces by variation of pulsed laser fluence, F. Schoofs, **T. Fix**, A. S. Kalabukhov, D. Winkler, Y. Boikov, I. Serenkov, V. Sakharov, T. Claeson, J. L. MacManus-Driscoll and M. G. Blamire, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 305002 (2011)
- [21] Structural and dielectric properties of SnTiO_3 , a putative ferroelectric, **T. Fix**, S.L. Sahonta, V. Garcia, J.L. MacManus-Driscoll, and M.G. Blamire, *Cryst. Growth Des.* **11**, 1422 (2011)
- [20] Structural evolution and competing magnetic orders in polycrystalline GdN films, K. Senapati, **T. Fix**, M.E. Vickers, M.G. Blamire, and Z.H. Barber, *Phys. Rev. B* **83**, 014403 (2011)
- [19] Coexistence of strong ferromagnetism and polar switching at room temperature in $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-BiFeO}_3$ nanocomposite thin films, E. Weal, S. Patnaik, Z. Bi, H. Wang, **T. Fix**, A. Kursumovic, J.L. MacManus-Driscoll, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 153121 (2010)
- [18] Influence of doping at the nanoscale at $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interfaces, **T. Fix**, F. Schoofs, J.L. MacManus-Driscoll, and M.G. Blamire, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 072110 (2010)
- [17] Strain dependent defect mediated ferromagnetism in Mn-doped and undoped ZnO thin films, F. Schoofs, **T. Fix**, A.M.H.R. Hakimi, S.S. Dhesi, G. van der Laan, S.A. Cavill, S. Langridge, J.L. MacManus-Driscoll, and M.G. Blamire, *J. Appl. Phys.* **108**, 053911 (2010)
- [16] Magnetic exchange hardening in polycrystalline GdN thin films, K. Senapati, **T. Fix**, M.E. Vickers, M.G. Blamire and Z.H. Barber, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 302003 (2010)

- [15] Charge confinement and doping at LaAlO₃/SrTiO₃ interfaces, **T. Fix**, F. Schoofs, J.L. MacManus-Driscoll, and M.G. Blamire, Phys. Rev. Lett. **103**, 166802 (2009)
- [14] Ferromagnetism in Co-doped (La,Sr)TiO₃, **T. Fix**, M. Liberati, H. Aubriet, S.L. Sahonta, R. Bali, C. Becker, D. Ruch, J.L. MacManus-Driscoll, E. Arenholz, M.G. Blamire, New J. Phys. **11**, 073042 (2009)
- [13] Delta-doped LaAlO₃/SrTiO₃ interfaces, **T. Fix**, J.L. MacManus-Driscoll, M.G. Blamire, Appl. Phys. Lett. **94**, 172101 (2009)
- [12] Electrical and magnetic properties of La_{0.35}Sr_{0.65}Ti_{1-x}Fe_xO₃ thin films, G.W. Leung, M.E. Vickers, **T. Fix**, M.G. Blamire, J. Phys. – Cond. Mat., **21**, 426003 (2009)
- [11] Influence of the dopant concentration in In-doped SrTiO₃ on the structural and transport properties, **T. Fix**, R. Bali, N. Stelmashenko, and M. G. Blamire, Sol. State Comm., **146**, 428 (2008)
- [10] How to obtain a magnetic hard-soft architecture by pulsed laser deposition, **T. Fix**, M. Trassin, R. Sayed Hassan, G. Schmerber, N. Viart, C. Mény, S. Colis and A. Dinia, Nanotechnology **18**, 495708 (2007)
- [9] High quality SrTiO₃ tunnel barrier deposited by pulsed laser deposition, **T. Fix**, V. Da Costa, C. Ulhaq-Bouillet, S. Colis, A. Dinia, K. Bouzehouane and A. Barthelemy, Appl. Phys. Lett. **91**, 083104 (2007)
- [8] Nanoscale analysis of interfaces in a metal/oxide/oxide trilayer obtained by pulsed laser deposition, **T. Fix**, G. Bertoni, C. Ulhaq-Bouillet, S. Colis, J. Verbeeck, G. Van Tendeloo and A. Dinia, Appl. Phys. Lett. **91**, 023106 (2007)
- [7] Absence of tunnel magnetoresistance in Sr₂FeMoO₆-based magnetic tunnel junctions, **T. Fix**, A. Barla, C. Ulhaq-Bouillet, S. Colis, J. P. Kappler and A. Dinia, Chem. Phys. Lett., **434**, 276 (2007)
- [6] Exchange coupling in NiO/CoFe₂ and CoFe₂O₄/CoFe₂ systems grown by pulsed laser deposition, **T. Fix**, S. Colis, K. Sauvet, J. L. Loison, G. Versini, G. Pourroy, and A. Dinia, J. Appl. Phys. **99**, 43907 (2006)
- [5] Diode effect in all-oxide Sr₂FeMoO₆-based magnetic tunnel junctions, **T. Fix**, D. Stoeffler, Y. Henry, S. Colis, A. Dinia, T. Dimopoulos, L. Bär, and J. Wecker, J. Appl. Phys. **99**, J8107 (2006)
- [4] Coupling between ferromagnetic electrodes through ZnS barrier, **T. Fix**, S. Colis, G. Schmerber, C. Ulhaq, A. Dinia, J. Magn. Magn. Mater. **286**, 134 (2005)
- [3] Pressure effect on the magnetization of Sr₂FeMoO₆ thin films grown by pulsed laser deposition, **T. Fix**, G. Versini, J. L. Loison, S. Colis, G. Schmerber, G. Pourroy, and A. Dinia, J. Appl. Phys. **97**, 024907 (2005)
- [2] Effects of strain relaxation on the electronic properties of epitaxial Sr₂FeMoO₆ grown by pulsed laser deposition on SrTiO₃ (001), **T. Fix**, D. Stoeffler, S. Colis, C. Ulhaq, G. Versini, J. P. Vola, F. Huber, and A. Dinia, J. Appl. Phys. **98**, 023712 (2005)
- [1] Structural defects in Sr₂FeMoO₆ double perovskite: Experimental versus theoretical approach, S. Colis, D. Stoeffler, C. Mény, **T. Fix**, C. Leuvrey, G. Pourroy, A. Dinia, and P. Panissod, J. Appl. Phys. **98**, 033905 (2005)

Actes de congrès

[3] Investigation of New Approaches for InGaN Growth with High Indium Content for CPV Application, M. Arif, S. Sundaram, J. Streque, Y. El Gmili, R. Puybaret, S. Belahsene, A. Ramdane, A. Martinez, G. Patriarche, **T. Fix**, A. Slaoui, P. L. Voss, J. P. Salvestrini, and A. Ougazzaden, AIP Conf. Proceed. **1679**, 040001 (2015)

[2] Study of plasmonic nanoparticle arrays for photon management in solar cells, B. Bläsi, S. Jüchter, S.-K. Meisenheimer, O. Höhn, H. Hauser, C. Wellens, **T. Fix**, U. T. Schwarz, Proc. SPIE. **9140**, Photonics for Solar Energy Systems V, 91400W (2014)

[1] Plasmonic particles arrays on large areas for photon management, S. Jüchter, S.-K. Meisenheimer, H. Hauser, C. Wellens, O. Höhn, V. Kübler, **T. Fix**, U.T. Schwarz, B. Bläsi, 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (EU PVSEC) proceedings, p. 170-175 (2013)

Editorial

[1] Functional Oxide Thin Films and Nanostructures: Growth, Interface, and Applications, A. Chen, Y.-H. Chu, R.-W. Li, T. Fix, and J.-M. Hu, J. Nanomater. 7198726 (2016)

Ouvrages

Advanced Nano- and Micro- materials for Photovoltaics: future and emerging technologies, Editors: **Thomas Fix**, University of Strasbourg and CNRS, David Ginley, NREL and Colorado School of Mines, accepté par Elsevier et en cours de preparation.

Communications orales dans des conférences internationales

[27] Invited: *Can inorganic perovskite solar cells compete with hybrid perovskite solar cells?*, **T. Fix**, A. Quattropani, J.-L. Rehspringer, G. Schmerber, A. Dinia, A. Slaoui, International Conference on Semiconductor Ferroelectrics and Photoferroelectrics (SEFERR16) (September 2016, Berlin, Germany)

[26] *Plasmonic effects of Ag nanoparticles in a SiON antireflective coating*, **T. Fix**, S. Lecler, S. Bastide, J. Tan, M. Qu, A. Slaoui, European Materials Research Society (E-MRS) (May 2016, Lille, France)

[25] *Synthesis of Ferroelectric Oxides for Photovoltaic Applications*, A. Quattropani, **T. Fix**, J.L. Rehspringer, G. Schmerber, A. Dinia, A. Slaoui, European Materials Research Society (E-MRS) (May 2016, Lille, France)

[24] *Yb³⁺ doped SnOx thin films by reactive magnetron sputtering as functionalized TCOs for solar cells*, K. Bouras, D. Aureau, G. Schmerber, H. Rinnert, G. Ferblantier, S. Colis, **T. Fix**, A. Etcheberry, A. Dinia and A. Slaoui, European Materials Research Society (E-MRS) (May 2016, Lille, France)

[23] *Silicon solar cells enhanced by encapsulants functionalised with photon conversion*, **T. Fix**, A. Nonat, J.L. Rehspringer, L. J. Charbonniere, A. Slaoui, Materials Research Society Fall Meeting (MRS) (December 2015, Boston, USA)

[22] *Novel photovoltaic absorbers based on inorganic perovskites*, **T. Fix**, J.-L. Rehspringer, G. Ferblantier, D. Muller, A. Slaoui, European Materials Research Society (E-MRS) (May 2015, Lille, France)

- [21] *Structural and Optical Properties of Yb doped SnO₂ powder prepared by sol gel method*, K. Bouras, J.- L. Rehspringer, G. Schmerber, D. Ihiawakrim, C. Leuvrey, S. Colis, **T. Fix**, G. Ferblantier, A. Dinia and A. Slaoui, European Materials Research Society (E-MRS) (May 2015, Lille, France)
- [20] *Structural, optical and electrical properties of Nd doped SnO₂ thin films fabricated by reactive magnetron sputtering for solar cell devices*, K. Bouras, G. Schmerber, P. Bazylewski, D. Aureau, S. Colis, **T. Fix**, G. Ferblantier, D. Muller, G. S. Chang, H. Rinnert, A. Dinia and A. Slaoui, European Materials Research Society (E-MRS) (May 2015, Lille, France)
- [19] *Study of plasmonic nanoparticle arrays for photon management in solar cells*, B. Bläsi, S. Jüchter, S.-K. Meisenheimer, O. Höhn, H. Hauser, C. Wellens, **T. Fix**, U. T. Schwarz, Photonics for Solar Energy Systems (May 2014, Brussels, Belgium)
- [18] *Creating Room Temperature Multifunctionality through BiFeO₃/Manganite Perovskite Superlattices*, J.L. MacManus-Driscoll, E.-M. Choi, T. Fix, S. Singh, J. Xiong, J. X. Zhu, Z. Bi, M. Fitzsimmons, H. Wang, Q. Jia, Materials Research Society Fall Meeting (MRS) (December 2013, Boston, USA)
- [17] *Plasmonic particles arrays on large areas for photon management*, S. Jüchter, S.-K. Meisenheimer, H. Hauser, C. Wellens, O. Höhn, V. Kübler, T. Fix, U.T. Schwarz, B. Bläsi, 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (EU PVSEC) (October 2013, Paris, France)
- [16] *Inorganic photovoltaics*, **T. Fix**, European Summer Campus, Energy on all scales (August 2013, Strasbourg, France)
- [15] *Invited: Photovoltaics: from basics to future trends and market*, **T. Fix**, Franco Indonesia Workshop on Renewable Energy (September 2013, Bandung, Indonesia)
- [14] *Invited: Transparent conductive oxides*, **T. Fix**, European Photovoltaics Summer School (July 2012, Krakow, Poland)
- [13] *Invited: Novel interface effects in oxide nanocomposite thin films*, J.L. MacManus-Driscoll, E.M. Choi, **T. Fix**, A. Kursumovic, A. Chen, H. Wang, European Materials Research Society (E-MRS) (May 2012, Strasbourg, France)
- [12] *Invited: Achieving a room temperature magnetoelectric by materials selection and nanocomposite thin film design*, J.L. MacManus-Driscoll, E.M. Choi, **T. Fix**, A. Kursumovic, Q. Jia, A. Chen, H. Wang, Z. Bi, Materials Research Society Fall Meeting (MRS) (April 2012, San Francisco, USA)
- [11] *Magnetoelectric coupling in Perovskite-ZnO nanocomposites*, **T. Fix**, M.G. Blamire, and J.L. Driscoll, Materials Research Society Fall Meeting (MRS) (April 2012, San Francisco, USA)
- [10] *Structural and dielectric properties of SnTiO₃, a putative ferroelectric*, **T. Fix**, L. Sahonta, J.L. Driscoll, and M.G. Blamire, Materials Research Society Fall Meeting (MRS) (April 2012, San Francisco, USA)

- [9] Invited: *Novel approaches to large area functional nanowires arrays*, J. Driscoll, S. Harrington, A. Kursumovic, Q. Jia, H. Wang, Z. Bi and **T. Fix**, Materials Research Society Fall Meeting (MRS) (December 2011, Boston, USA)
- [8] *Influence of defects in quasi-two-dimensional electron gases at LaAlO₃/SrTiO₃ interface*, **T. Fix**, F. Schoofs, J.L. MacManus-Driscoll and M. Blamire, 17th International Workshop on Oxide Electronics (September 2010, Awaji, Japan)
- [7] Invited: *Influence of defects in quasi-two-dimensional electron gases at LaAlO₃/SrTiO₃ interface*, **T. Fix**, F. Schoofs, J.L. MacManus-Driscoll and M. Blamire, Inter-phase: Novel Electronic States at Interfaces in Oxides (March 2010, Leiden, The Netherlands)
- [6] *Quasi-two-dimensional Electron Gas at LaAlO₃/SrTiO₃ Interface Doped with Magnetic Impurities*, **T. Fix**, J.L. MacManus-Driscoll and M. Blamire, Materials Research Society Spring Meeting (MRS) (April 2009, San Francisco, USA)
- [5] *Origin of Ferromagnetism in Co-doped (La,Sr)TiO₃*, **T. Fix**, L. Sahonta and M. Blamire, Materials Research Society Spring Meeting (MRS) (April 2009, San Francisco, USA)
- [4] Invited: *Delta-doped LaAlO₃/SrTiO₃ interfaces: evidence for sub-nanometer carrier confinement and possible spin polarization*, **T. Fix**, J.L. MacManus-Driscoll and M. Blamire, Symposium on Advanced Oxide materials : catalysis, energy and spintronics, 2nd UK-Taiwan International Networking for Young Scientists (March 2009, Taipei, Taiwan)
- [3] *Influence of the dopant concentration in In-doped SrTiO₃ on the structural and transport properties*, **T. Fix**, R. Bali, N. Stelmashenko and M.G. Blamire, THIOX Advances and new challenges in oxide electronics (April 2008, Sestri Levante, Italy)
- [2] *Transport and magnetic effects in nanoscale junctions based on perovskites*, **T. Fix**, N. Stelmashenko, R. Bali, and M. Blamire, Materials Research Society Fall Meeting (MRS) (November 2007, Boston, USA)
- [1] *Structures based on Sr₂FeMoO₆*, **T. Fix**, A. Barla, J.P. Kappler, S. Colis, and A. Dinia, European Materials Research Society (E-MRS) (June 2006, Nice, France)

Communications orales dans des conférences nationales (orateur)

- [4] *Conversion photonique : application aux cellules solaires*, **T. Fix**, Journée de la Fédération de Recherche « Matériaux et Nanosciences Alsace » (octobre 2014)
- [3] Invitée : *Films dopés aux terres rares pour la conversion photonique*, **T. Fix**, H. Rinnert, J.L. Rehspringer, A. Nonat, L. Charbonnière, G. Ferblantier, A. Slaoui, Journées Nationales du Photovoltaïque (décembre 2013)
- [2] *Origine du ferromagnétisme dans (La,Sr)TiO₃ dopé au Co*, **T. Fix**, L. Sahonta, R. Bali, M. Blamire, 11^{èmes} Journées de la Matière Condensée (août 2008)

[1] *Epitaxie en couche mince d'oxydes complexes par ablation Laser-MBE*, **T. Fix**, J. L. Loison, G. Versini, T. Dimopoulos, S. Colis, A. Dinia, Journée du club Nano-MicroTechnologie Section Grand-Est (mars 2006)

Séminaires dans des laboratoires (orateur)

[15] *Glissement spectral pour cellules solaires CIGS*, **T. Fix**, A. Gavriluta, dans highlights de la 5ème journée scientifique de l'IPVF (avril 2016)

[14] *Invité : Silicon solar cells enhanced by encapsulants functionalized with photon conversion*, **T. Fix**, King Abdullah University of Science and Technology (octobre 2015)

[13] *Overview of two-dimensional electron gases based on the LaAlO₃/SrTiO₃ interface*, **T. Fix**, F. Schoofs, J.L. Driscoll and M.G. Blamire, The Cavendish laboratory, TFM group (mai 2012)

[12] *Magnetoelectric coupling in perovskite – ZnO nanocomposites*, **T. Fix**, M.G. Blamire and J.L. Driscoll, Institut Jean Lamour (avril 2012)

[11] *Conversion de type « down » pour l'augmentation du rendement des cellules photovoltaïques*, **T. Fix**, Institut de Recherche et Développement sur l'Energie Photovoltaïque (CNRS-EDF-ChimieParisTech) (avril 2010)

[10] *Influence du dopage dans les gaz bidimensionnels d'électrons basés sur l'interface LaAlO₃/SrTiO₃*, **T. Fix** F. Schoofs, J.L. MacManus-Driscoll et M.G. Blamire, laboratoire CNRS-Thales (décembre 2009)

[9] *Quand l'interface entre deux isolants devient conductrice : le cas des gaz bidimensionnels d'électrons à l'interface LaAlO₃/SrTiO₃*, **T. Fix** F. Schoofs, J.L. MacManus-Driscoll et M.G. Blamire, laboratoire InESS (février 2009)

[8] *Two-dimensional electron gas at LaAlO₃/SrTiO₃ interface*, **T. Fix** and M.G. Blamire, University of Cambridge DMG (novembre 2008)

[7] *Diodes based on doped SrTiO₃*, **T. Fix** and M.G. Blamire, Université de Rennes, Equipe de Physique des Surfaces et Interfaces, France (mai 2008)

[6] *Diodes based on doped SrTiO₃*, **T. Fix** and M.G. Blamire, laboratoire SPINTEC, Grenoble, France (avril 2008)

[5] *Diodes based on doped SrTiO₃*, **T. Fix** and M.G. Blamire, University of Cambridge DMG (février 2008)

[4] *Invité : Magnetic tunnel junctions based on Sr₂FeMoO₆ grown by pulsed laser deposition*, **T. Fix**, J. L. Loison, G. Versini, S. Colis, G. Pourroy, A. Dinia, T. Dimopoulos, L. Bär, and J. Wecker, IBM Zurich (septembre 2006)

[3] *Sr₂FeMoO₆ structures*, **T. Fix**, A. Barla, S. Colis, G. Pourroy, A. Dinia, T. Dimopoulos, L. Bär, and J. Wecker, Université de Genève DPMC (juillet 2006)

[2] *Dispositifs à base du demi-métal Sr₂FeMoO₆*, **T. Fix**, J.L. Loison, G. Versini, S. Colis, G. Pourroy et A. Dinia, IPCMS, (novembre 2005)

[1] *Invité : Half metallic ferromagnetic oxides: double perovskite Sr₂FeMoO₆, from bulk to thin layers*, **T. Fix**, S. Colis, G. Pourroy, and A. Dinia, Forschungszentrum Jülich (août 2003)

Communications par affiche dans des conférences internationales

[10] *Enhancement of CIGS solar cells using Europium complexes as photon downshifters*, A. Gavriluta, T. Fix, A. Nonat, M. Paire, A. Slaoui, L.J. Charbonnière, J.-F. Guillemoles, European Materials Research Society (E-MRS) (May 2016, Lille, France)

- [9] *Study of a Luminescent Downshifting Layer for a coupling with CIGS cell*, C. Crevant, A.-L. Joudrier, M. Paire, J.-F. Guillemoles, T. Fix, A. Slaoui, A. Gavriluta, European Materials Research Society (E-MRS) (May 2016, Lille, France)
- [8] *Towards downconversion process in rare earth doped films for PV*, **T. Fix**, J.-L. Rehspringer, G. Ferblantier, H. Rinnert, D. Muller, A. Dinia, A. Slaoui, European Materials Research Society (E-MRS), Strasbourg (mai 2013)
- [7] *Towards downconversion process in rare earth doped films for PV*, **T. Fix**, J.-L. Rehspringer, G. Ferblantier, H. Rinnert, D. Muller, A. Dinia, A. Slaoui, Workshop on recent development of Photovoltaics : Nanoparticles and Plasmonics, Cabourg (avril 2013)
- [6] *Nd:SrTiO₃ thin films as photon downshifting layers for photovoltaics*, **T. Fix**, M.G. Blamire, A. Slaoui, and J.L. Driscoll, European Materials Research Society (E-MRS), Strasbourg (mai 2012)
- [5] *Nd:SrTiO₃ thin films as photon downshifting layers for photovoltaics*, **T. Fix**, M.G. Blamire, A. Slaoui, and J.L. Driscoll, Materials Research Society Fall Meeting (MRS), San Francisco (avril 2012)
- [4] *Strong room temperature magnetism in highly resistive, strained thin films of BiFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃ and multilayer thin films of [(BiFeO₃)_m/(BiMnO₃)_m]_n*, E. Choi, **T. Fix**, E. Weal, S. Sahonta, Z. Bi, J. Xiong, M.G. Blamire, S. Patnaik, L. Yan, Q. Jia, A. Chen, H. Wang, and J.L. MacManus-Driscoll, Materials Research Society Fall Meeting (MRS), San Francisco (avril 2012)
- [3] *Magnetic tunnel junctions based on Sr₂FeMoO₆ grown by pulsed laser deposition on SrTiO₃ (001)*, **T. Fix**, S. Colis, T. Dimopoulos, L. Bär, J. Wecker, D. Stoeffler, G. Pourroy and A. Dinia, Prospects in magnetic oxides thin films and hetero-structures (Promox2) (avril 2005)
- [2] *Magnetic tunnel junctions based on half-metallic Sr₂FeMoO₆*, **T. Fix**, S. Colis, D. Stoeffler, J.L. Loison, G. Versini, C. Leuvrey, C. Ulhaq, and A. Dinia, European Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting (juin 2005)
- [1] *Magnetic tunnel junctions based on Sr₂FeMoO₆*, **T. Fix**, D. Stoeffler, S. Colis, Y. Henry, J.L. Loison, G. Versini, G. Pourroy, A. Dinia, T. Dimopoulos, L. Bär, and J. Wecker, 50th Magnetism and Magnetic Materials Conference, San Jose (novembre 2005)

Communications par affiche dans des conférences nationales

- [7] *Towards downconversion process in rare earth doped films for PV*, **T. Fix**, J.L. Rehspringer, G. Ferblantier, H. Rinnert, D. Muller, A. Dinia, A. Slaoui, Workshop on recent development of Photovoltaics: nanoparticles and plasmonics, Cabourg (avril 2013)
- [6] *Focused Ion Beam processing on oxides*, **T. Fix**, N. Stelmashenko, R. Bali, M.G. Blamire, Congrès Général 2007 de la Société Française de Physique (juillet 2007)
- [5] *Jonctions tunnel magnétiques qualité MBE par ablation laser*, **T. Fix**, G. Versini, J.L. Loison, T. Dimopoulos, L. Bär, S. Colis et A. Dinia, Journées de la Matière Condensée (JMC10) (août 2006)
- [4] *Structures à base de Sr₂FeMoO₆ pour l'électronique de spin*, **T. Fix**, D. Stoeffler, S. Colis, Y. Henry, J.L. Loison, G. Versini, G. Pourroy et A. Dinia, Galerne 2005 (octobre 2005)
- [3] *Structures à base de Sr₂FeMoO₆ pour l'électronique de spin*, **T. Fix**, D. Stoeffler, S. Colis, Y. Henry, J.L. Loison, G. Versini, G. Schmerber, G. Pourroy et A. Dinia, 10^{ème} colloque Louis Néel (septembre 2005)
- [2] *Effet de la relaxation des contraintes sur les propriétés électroniques de couches minces de Sr₂FeMoO₆ déposées par ablation laser et épitaxiées sur SrTiO₃ (001)*, **T. Fix**, S. Colis, G. Versini, G. Schmerber, A. Dinia, Groupement de Recherche Sesame (novembre 2004)
- [1] *Contrôle de l'aimantation de couches minces de Sr₂FeMoO₆ épitaxiées sur SrTiO₃ (001) par ablation laser*, **T. Fix**, S. Colis, J.L. Loison, G. Versini, F. Huber, G. Schmerber, C. Leuvrey, C. Ulhaq, G. Pourroy, et A. Dinia, Journées de la Matière Condensée (JMC9) (septembre 2004)

Notes

